

DISEÑO DE SISTEMA FOTOACÚSTICO PARA DETECCIÓN DE DEPÓSITOS DE PARTICULADO FINO

PHOTOACOUSTIC TECHNIQUE APPLIED TO MEASUREMENT OF PARTICULATE MATTER DEPOSITS

N.L. Barreiro^{1*}, V.B. Slezak¹, A.L. Peuriot¹, L. Rubial²

¹ Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones CEILAP (UNIDEF- CITEDEF-CONICET), J. B. de La Salle 4397, Villa Martelli, Argentina

² División Desarrollos Especiales, Departamento de Química Aplicada, CITEDEF, J. B. de La Salle 4397, Villa Martelli, Argentina

Recibido: 23/11/13; aceptado: 16/09/2014

El particulado fino puede alcanzar altas concentraciones en la atmósfera debido a múltiples fuentes de origen natural y humano. Su presencia afecta tanto al clima como a la salud humana por lo que su detección y monitoreo es de creciente interés. El objetivo de este trabajo es el diseño de un sensor para medir depósitos de particulado fino ya sea de carbón, nitratos o sulfatos. Para ello se eligió la técnica fotoacústica resonante en la cual se excita el depósito realizado sobre una ventana de una celda con un oscilador paramétrico óptico cuyo haz es modulado mecánicamente y sintonizado a una longitud de onda en resonancia con un pico de absorbancia de la sustancia a medir. La energía absorbida se libera en forma de calor al gas circundante y se genera una onda de presión que se puede medir con un micrófono. La adquisición se realiza mediante un amplificador *lock-in*, en forma sincrónica con la frecuencia de modulación del láser. Para realizar la medición se modeló y diseñó una celda fotoacústica con forma de paralelepípedo rectangular. Su forma permite incidir en ángulo de Brewster evitando reflexiones internas, las cuales dan lugar a dispersión del haz incrementando el ruido de fondo. Para realizar las muestras se desarrolló un método para hacer depósitos de particulado a partir de un nebulizador ultrasónico. También se diseñó un procedimiento de conteo gráfico para determinar la concentración depositada. Finalmente se describe el estudio de las primeras muestras de hollín y nitrato de potasio.

Palabras clave: fotoacústica, particulado fino, depósitos

Particulate matter can reach high concentrations in the atmosphere due to its multiple sources which can be natural and anthropogenic. Its presence affects both climate and human health, therefore, its detection and monitoring is of growing interest. The objective of this work is to design a sensor for measuring particulate matter in deposits of soot, nitrates or sulphates. For this purpose, we chose the resonant photoacoustic technique which lies in the periodical excitation of a deposit placed in a photoacoustic cell window by means of a modulated optical parametric oscillator tuned at a wavelength coincident with the maximum absorptivity of the deposited sample. The absorbed energy is released as heat to the surrounding gas and the pressure wave, which is generated, can be measured using a microphone. The signal acquisition is done synchronously by a lock-in amplifier referenced to the modulation frequency of the laser. In order to carry out the photoacoustic measurements we designed and built a special acoustic cavity. Its rectangular section allows Brewster angle incidence which avoids internal reflections and reduces background noise. To make the deposits we designed an easy method by means of an ultrasonic nebulizer and we developed a graphical counting method to determine deposited concentrations. Finally, we show the study on the first samples of soot and potassium nitrate.

Keywords: photoacoustics, particulate matter, deposit

I. INTRODUCCIÓN

El particulado fino atmosférico (aerosoles) son pequeñas partículas (< 100 μm) sólidas o líquidas presentes en suspensión en la atmósfera. Estos son generados tanto por eventos naturales (tormentas de arena, erupciones volcánicas, etc), como por actividades de origen antropogénico alcanzando niveles que afectan tanto al clima como a la salud humana. El efecto climático se produce tanto de una manera directa por fenómenos de absorción y dispersión de la radiación solar como, indirectamente, al funcionar como núcleos de condensación que modifican las propiedades radiativas y la persistencia de las nubes^{1,2,3}. Los efectos en la salud humana se deben al hecho de que los aerosoles inferiores

a 10 μm pueden ser fácilmente inhalados y por lo tanto son potencialmente dañinos para las funciones tanto pulmonares como cardiovasculares^{3,4,5,6}. Además se depositan en todos lados dañando toda clase de construcciones y costando millones de dólares en daños a largo plazo. Entre los componentes químicos más importantes que se encuentran en los aerosoles están los sulfatos, los nitratos, el amonio, los iones inorgánicos, el carbón orgánico y elemental, el agua y los metales pesados¹.

Existen múltiples técnicas para medir este particulado. Entre las técnicas más utilizadas se encuentran las de acumulación en filtros, las de detección remota (DOAS, LIDAR) y las técnicas *in situ* (basadas en dispersión, en

* e-mail: nbarreiro@citedef.gob.ar

cambio de índice de refracción o en incandescencia)⁶. La mayoría de estas técnicas no provee sensibilidad, amplio rango dinámico, selectividad, capacidad de hacer mediciones en áreas pequeñas e *in situ* simultáneamente.

La técnica fotoacústica (FA) es ampliamente utilizada en la detección y caracterización de todas las fases de la materia⁷⁻¹⁴ y es especialmente útil y robusta en la medición de gases, alcanzando límites de detección inferiores a ppbV, y particulado fino, alcanzando límites de detección de décimas de microgramo por metro cúbico^{6,9,12-14}. El éxito de esta técnica depende, sin embargo, de la disponibilidad de una fuente láser portable, sintonizable y de alta potencia en la longitud de onda de absorción de la muestra a estudiar. En este sentido, el gran desarrollo, dado en los últimos años, de nuevos láseres de estado sólido portables y continuamente sintonizables (Oscilador paramétrico óptico (OPO), láseres de cascada cuántica (QCL), etc) ha favorecido fuertemente la aplicación de esta técnica en la detección eficiente de sustancias.^{13,15,16} Teniendo en cuenta todos los factores considerados anteriormente, en este trabajo se eligió emplear la técnica fotoacústica (FA) excitada por un OPO, la cual permite un método de análisis portable, cualitativo y cuantitativo de muestras de particulado fino atmosférico.

El principal objetivo de este trabajo consistirá en mostrar el diseño de un sistema FA para medición de aerosoles depositados en sustratos y estudiar los primeros resultados obtenidos. Para ello, se desarrolló un método de deposición de partículas y un método de conteo gráfico para determinación de bajas concentraciones de depósitos.

II. TEORÍA

La detección de concentraciones de particulado depositado en un sustrato puede ser realizada mediante la técnica FA indirecta. La técnica es llamada indirecta ya que la detección acústica no se hace sobre la propia muestra excitada sino que requiere de un fluido en contacto con ella para la obtención de señal. Hay varios modelos de generación de señal FA indirecta. El más usual es denominado “pistón térmico” y permite un modelado relativamente simple. El modelo consiste en los siguientes pasos (fig. 1):

- 1 - Se dispone de una muestra depositada sobre un sustrato
- 2 - Ésta es iluminada a una longitud de onda elegida de modo que haya máxima absorción de luz.
- 3 - Las partículas excitadas se relajan cediendo energía al medio gaseoso circundante.
- 4 - El gas excitado da lugar a un cambio de temperatura y de presión produciendo una onda acústica
- 5 - Esta es medida con un micrófono.

Cabe aclarar que el sustrato debe ser transparente a la longitud de onda de la luz incidente para no generar un calentamiento espurio no proveniente de la muestra.

La amplitud de la señal FA dada por el micrófono se puede calcular mediante el modelo de pistón térmico como,

$$A_{FA} \propto \frac{\gamma \mu_g a \alpha I_0}{T f V \rho C_p} \quad (1)$$

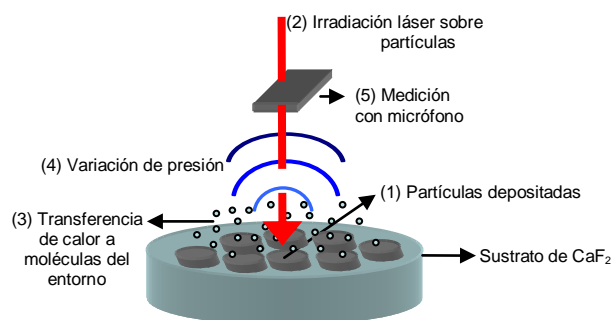


Figura 1: Las partículas depositadas en el sustrato absorben la luz incidente y transfieren la energía en forma de calor a las moléculas gaseosas del entorno generando una variación de presión que puede ser medida por un micrófono.

donde A_{FA} (proporcional al aumento de presión) es la amplitud de la señal FA, γ es la constante adiabática del gas, μ_g es la longitud de la difusión térmica, a es el área de iluminación, I_0 es la intensidad de la luz, α es coeficiente de absorción de la muestra, T la temperatura absoluta, f es la frecuencia de excitación, V el volumen de la celda y ρ y C_p son la densidad y el calor específico de la muestra, respectivamente⁷.

Se encuentra que el tiempo de relajación térmica de una partícula de radio r es proporcional a r^2 .⁸ Esto impone una cota máxima sobre el radio que deben tener las partículas para obtener un intercambio de calor eficiente a una dada frecuencia de excitación. Acorde a esto y a (1) se puede inferir que la señal FA depende no solo de la masa iluminada, a través de α , sino del tamaño de las partículas depositadas, a partir de f ^{7,17}.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las mediciones se hicieron mediante un sistema FA que consta de una celda en forma de paralelepípedo rectangular con un micrófono ubicado en la pared de uno de los extremos. La excitación se realiza con un oscilador paramétrico óptico (OPO M-Squared, Firefly-IR-100, ancho de línea 10nm @3300 nm, sintonizable entre 2,8-4,5 μm , pulsado a 150 KHz), considerado cuasi-continuo para fenómenos térmicos, modulado mecánicamente (chopper Terahertz Tech.Inc., mod. C-995, 4Hz-5KHz) y sintonizado a la longitud de onda de máxima absorción de la sustancia a medir. La adquisición se realiza en forma sincrónica con un amplificador *lock-in* (Stanford Research mod. SR830) que está conectado al micrófono (Knowles mod. EK-3132) y cuya referencia proviene del *chopper*. La medición se realiza en forma automatizada mediante una PC. La señal se normaliza a la potencia

láser, la cual fue medida con un medidor de potencia (Gentec, XLP12-1S-H2) usando una lámina de CaF_2 como divisor de haz (fig.2).

La celda FA se modeló por un método matricial de línea de transmisión buscando el modo resonante de máxima amplitud^{12, 18, 19, 20}. Para ello se consideró una fuente de calor puntual ubicada en un extremo del diseño. Si la sección rectangular es de dimensiones diferentes entre sí, el modelo se puede considerar unidimensional ya que los modos en los tres ejes están desacoplados y, por lo tanto, se pueden analizar independientemente. Se encontró una efectiva excitación de los modos cuyos máximos se encuentran en los extremos. Denominaremos a estos modos 001, 002, etc acorde a la cantidad de nodos en la forma de la onda de presión (fig. 3). Con el estudio realizado se diseñó una celda en forma de paralelepípedo rectangular de 10x7x3 cm, la cual permite incidencia en ángulo de Brewster, forma compacta, fácil construcción y excitación del modo 001 que posee máxima ganancia y baja frecuencia (1750 Hz en aire, ver fig. 3 A y B).

La celda posee ventanas de entrada de CaF_2 ubicadas en el nodo de presión del modo 001. Esto reduce el ruido sincrónico producido por calentamiento de ventanas. El micrófono fue ubicado en uno de los

extremos donde se encuentra máxima señal FA (fig 4). Se probaron diferentes incidencias del haz láser de modo de aprovechar las simetrías de la celda para mejorar la relación señal a ruido. Entre ellas se eligió un montaje en el que el haz del OPO incide simétricamente en la celda de modo que cualquier aporte a la señal acústica no proveniente del depósito se disminuya al mínimo por anularse la integral de solapamiento del calor generado y el modo acústico excitado¹². Con esta disposición se comprobó experimentalmente que la incidencia del haz en forma simétrica reduce la señal de fondo considerablemente (sección IV).

Para realizar los depósitos se utilizó un nebulizador ultrasónico (San up) con un caudal de 0,5 ml/min y un tamaño de gota promedio de 3,8 μm . El flujo se hizo en el interior de una cámara cerrada en la cual se colocó el sustrato de CaF_2 donde se recogió la muestra. La solución utilizada en el nebulizador se elige acorde a la cantidad de masa por unidad de área y al tamaño de partículas que se desea depositar. Transcurridos 5 minutos de exposición de la muestra al vapor de microgotas, se recolecta el sustrato y se lo expone a calor en una estufa calefactora (Dalvo) regulada a $53 \pm 1^\circ\text{C}$ con el fin de evaporar el agua.

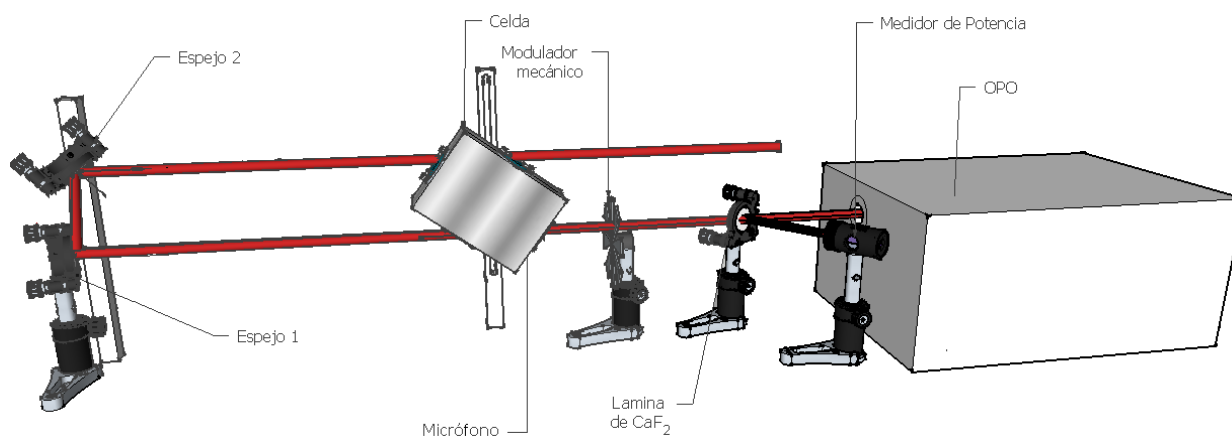


Figura 2: El haz del OPO modulado incide en la celda en forma simétrica, atravesando las dos ventanas de abajo y las dos de arriba, lo cual contribuye a reducir el ruido de fondo.

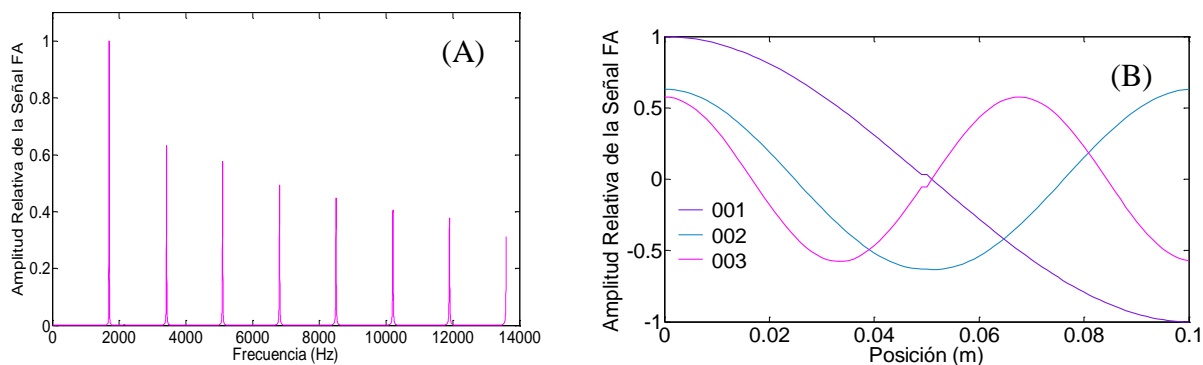


Figura 3: (A) Frecuencias de los modos resonantes de la celda. El primer pico corresponde al modo 001, el segundo pico al 002 y así sucesivamente. (B) La distribución de amplitud de señal FA según la posición para diferentes modos de resonancia de la celda.

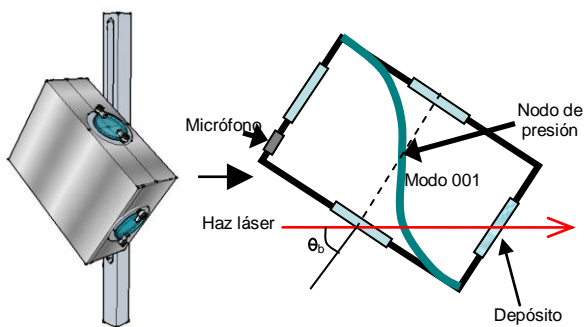


Figura 4: La celda diseñada permite la entrada del haz láser en ángulo de Brewster (θ_b) y a través de un nodo de presión del modo acústico excitado en la celda.

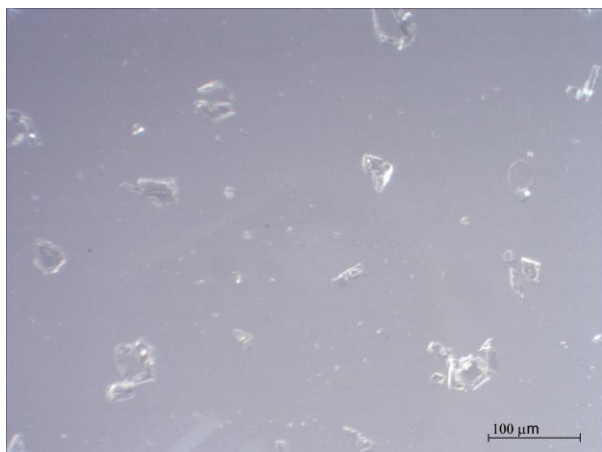


Figura 5: La foto, obtenida con una lupa, muestra el depósito realizado a partir de una solución de Nitrato de Potasio 0,096 molal luego de una exposición al vapor de 5 minutos. El diámetro medio de los cristales es de $30 \mu\text{m}$ y su masa es, en promedio, $0,02 \mu\text{g}$.

Para realizar los depósitos se utilizó un nebulizador ultrasónico (San up) con un caudal de $0,5 \text{ ml/min}$ y un tamaño de gota promedio de $3,8 \mu\text{m}$. El flujo se hizo en el interior de una cámara cerrada en la cual se colocó el sustrato de CaF_2 donde se recogió la muestra. La solución utilizada en el nebulizador se elige acorde a la cantidad de masa por unidad de área y al tamaño de partículas que se desea depositar. Transcurridos 5 minutos de exposición de la muestra al vapor de microgotas, se recolecta el sustrato y se lo expone a calor en una estufa calefactora (Dalvo) regulada a $53 \pm 1^\circ\text{C}$ con el fin de evaporar el agua. Una vez secado se lo observa bajo la lupa (Lupa Bi/trinocular estereoscópica ARCANO modelo ztx 1:4) para verificar uniformidad en forma, tamaño y distancia en la distribución de partículas depositadas. La figura 5 muestra un depósito realizado a partir de una solución 0,096 molal de nitrato de potasio (MERCK Suprapur). La distribución de partículas es uniforme y la concentración depositada es de $47 \mu\text{g/cm}^2$, pesada mediante una micro-balanza (Mettler H 54, precisión 0.01 mg). El tamaño medio por partícula es de $30 \mu\text{m}$ y la distancia media entre partículas es de $100 \mu\text{m}$. Debido al tamaño medio por partícula se puede

inferir que las microgotas depositadas se unieron para formar cristales más grandes. Es necesario estudiar la reducción de este efecto al disminuir el tiempo de exposición y la concentración de la solución. Basado en ref. 8 y 17 se observa que hay mayor eficiencia en la relajación térmica de las partículas, para la frecuencia de resonancia elegida (1750 Hz), cuando sus diámetros son inferiores a $9 \mu\text{m}$.

Las masas depositadas de hasta $0,1 \mu\text{g}$ en superficie, pueden ser medidas mediante la micro-balanza. Sin embargo, son de interés las concentraciones más bajas ya que son las que se encontrarían en tomas de muestras de monitoreo. Con este objetivo se desarrolló un programa de PC que permite el conteo gráfico de partículas de modo que, conociendo su masa, permitiría saber la concentración media de muestra depositada. El programa de análisis gráfico se diseñó mediante herramientas de MATLAB que permiten la mejora automática de contraste en las imágenes así como también la determinación de los bordes de cada partícula y el área cubierta por las mismas. Se programó también un algoritmo que permite analizar la homogeneidad de la muestra depositada comparando diferentes regiones de la imagen y establecer el tamaño medio por partícula.

Para realizar las mediciones se coloca la ventana con el depósito en uno de los extremos de la celda y se coloca un gas *buffer* de nitrógeno puro (Air Liquide 99,999%) para garantizar que la señal obtenida no se debe a la presencia de gases que absorben en la longitud de onda incidente.

IV. MEDICIONES Y DISCUSIÓN

Se realizaron mediciones para probar el funcionamiento de la celda FA. Se sintonizó el OPO a la longitud de máxima absorción para la muestra de nitrato de potasio ($3,4 \mu\text{m}$)²¹ y se midió a la frecuencia de resonancia del sistema (1750 Hz). Primeramente, se estudió si la señal FA de fondo variaba con la incidencia de la luz, como está previsto por el diseño de la celda, considerando fondo a la señal FA obtenida en ausencia de depósitos y con un gas *buffer* de nitrógeno puro. En este sentido, se estudió si la incidencia simétrica, por las ventanas de arriba y de abajo simultáneamente (fig. 2), producía la reducción de la señal de ruido de fondo esperada. Está disminución está vinculada a la anulación de la integral de solapamiento entre el modo acústico y el calentamiento producido por el láser. En particular, sin gases que absorban en la longitud de onda de incidencia y en ausencia de depósitos, las únicas posibles fuentes de calentamiento son las ventanas de CaF_2 , las cuales poseen mínima absorbancia en $3,4 \mu\text{m}$. La incidencia simétrica y simultánea de los haces a través de la celda da lugar a un calentamiento periódico en cada par de ventanas enfrentadas. La onda de presión producida en cada ventana está en contra fase de su opuesta lo cual evita la formación de una onda estacionaria y, en consecuencia, reduce el ruido de fondo. Haciendo uso de esta simetría se puede incrementar la relación señal a ruido dado que el fondo

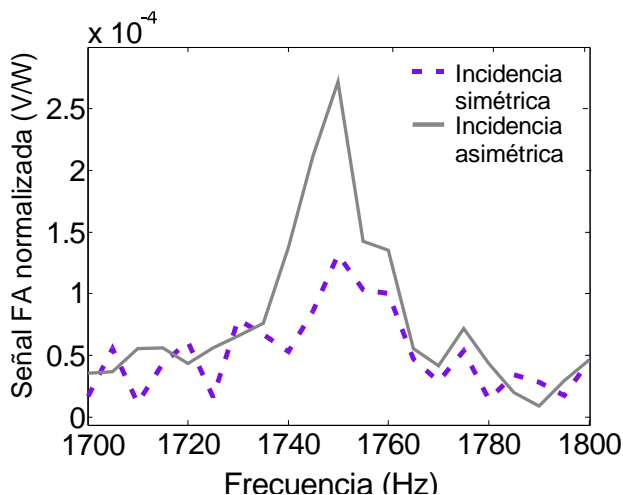


Figura 6: Trazo punteado: incidencia del haz por arriba y por abajo; trazo lleno: incidencia por abajo solamente

se anula y solo se observa la señal introducida por la asimetría dada por depósito en una de las ventanas.

En la figura 6 se observa la reducción de la señal de fondo cuando se incide con el haz simétricamente (arriba y abajo) o asimétricamente (solo por abajo). Se observa que, efectivamente, hay una reducción de la señal obtenida como se predijo en el diseño.

Una vez realizado el estudio de fondo, se verificó el correcto funcionamiento del sistema midiendo un depósito de hollín altamente concentrado, el cual tiene una alta absorbancia en todo el espectro. La figura 7 muestra una medición en la que se varía la frecuencia buscando la resonancia acústica de la celda. En ella se observa una señal fuertemente diferenciada del fondo la cual permite obtener el factor de calidad $Q = 165 \pm 5$ de la celda FA para el modo 001.

Finalmente se realizó una medición sobre un depósito de nitrato de potasio $47 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ como se observa en figura 8. La adquisición se hizo a la frecuencia de resonancia de la celda FA en un rango de longitudes de onda donde se encuentran dos picos de absorción del nitrato de potasio²¹.

La señal FA obtenida se diferencia del fondo en un factor cuatro permitiendo inferir que se puede alcanzar un límite de detección inferior a $47 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Si bien este límite es aproximadamente dos órdenes de magnitud superior al encontrado por otros autores¹⁷ (medición de un depósito generado a partir de recolección de un flujo de densidad $0,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y caudal 30 L/min durante un tiempo de 30 minutos) y tres órdenes de magnitud superior a algunos equipos comerciales (equipos MOUDI y WSP de MSP Corporation), es posible incrementar la sensibilidad del método haciendo algunos cambios en los parámetros de medición (gas buffer, frecuencia de excitación y volumen de la celda FA, entre otros). La virtud de esta técnica comparada con los métodos comerciales más utilizados es su selectividad con respecto a la composición química del depósito de aerosoles.

La muestra de nitrato de potasio medida es la que se observa en la figura 5. En ella se puede observar una distribución de tamaños amplio que tiene su promedio

en $30 \mu\text{m}$. Como se dijo en la sección anterior, el tiempo requerido por la muestra para liberar el calor crece cuadráticamente con el radio de las partículas y, en consecuencia, la frecuencia de medición (1750 Hz en este caso) impone una cota superior para el diámetro de las mismas. Por este motivo las partículas de nitrato de potasio, cuyo diámetro supera los $9 \mu\text{m}$, presentan en nuestro sistema una reducción en la eficiencia para generar el calentamiento sincrónico que da lugar a la onda acústica. Para resolver esta dificultad se prevé el cambio del gas *buffer* por uno más pesado, permitiendo una reducción de la frecuencia de resonancia y en consecuencia un aumento en la cota superior para el radio de partícula. Por otro lado, para próximas experiencias, se prevé mejorar la técnica de deposición realizando un estudio sistemático de las variables que regulan el tamaño de partícula, como pueden ser la concentración en la solución, el tiempo de exposición y tiempo y método de exposición.

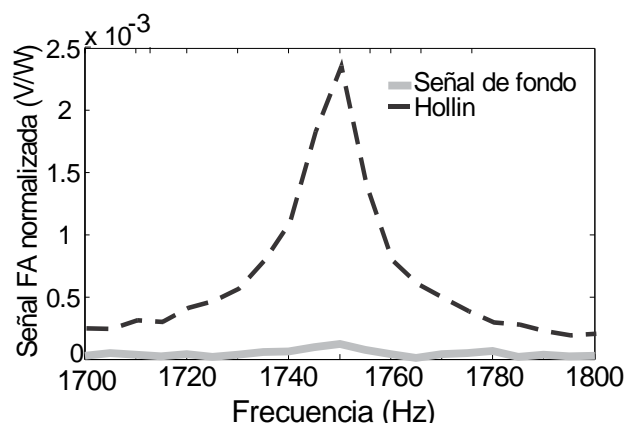


Figura 7: La señal obtenida del depósito de hollín se diferencia adecuadamente del fondo y permite obtener el factor de calidad de la celda diseñada.

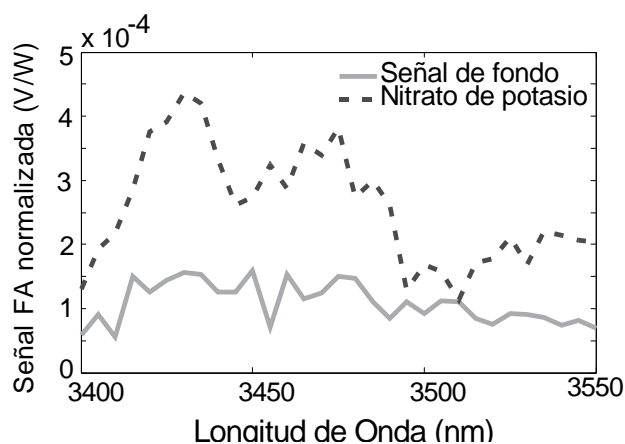


Figura 8: La señal de nitrato de potasio para una muestra de concentración $47 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ se diferencia del fondo en un factor cuatro lo cual indica que el sistema diseñado alcanza un límite de detección inferior.

V. CONCLUSIONES

Se diseñó una celda FA para detección de depósitos de particulado fino. Para ello se realizó una simulación usando líneas de transmisión mediante un modelo

matricial. Acorde a lo observado en el modelo, el calentamiento generado por absorción en el depósito da lugar a la excitación del primer modo resonante de la celda.

El factor de calidad de la celda diseñada es de 165 ± 5 para este modo. Se estudió un método para hacer depósitos de partículas por medio de un nebulizador ultrasónico. Las primeras pruebas permitieron obtener una distribución homogénea de cristales de nitrato de potasio de $30 \mu\text{m}$ separados entre sí por aproximadamente $100 \mu\text{m}$. Se diseñó un método de conteo gráfico de partículas depositadas para medir la concentración de sustancia cuando es inferior al límite de detección de la micro-balanza y se realizó una prueba por conteo manual para verificar la precisión del contador. Se diseñó el montaje experimental de modo de disminuir la señal de fondo mediante un doble pasaje.

Se realizaron las primeras mediciones con este sistema sobre depósitos de hollín y nitrato de potasio obteniendo señales superiores al fondo. A futuro se optimizará el método de depósito para alcanzar partículas de menor tamaño y se estudiará la incidencia del gas buffer utilizado con el objetivo de optimizar la transferencia de calor y en consecuencia, incrementar la señal FA.

VI. REFERENCIAS

- 1 - J. H. Seinfeld, S. N. Pandis en "Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change", Wiley interscience publication, New York (1998)
- 2 - J.T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, C.A. Johnson (Ed.) In: "Climate Change 2001: the Scientific Basis: Contribution of Working Group to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate". Cambridge University Press, New York (2001)
- 3 - World Health Organization en "Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution". Theakston F. ed., European Centre for Environment and Health, Bonn (2006). (<http://www.euro.who.int/document/E88189.pdf>)
- 4 - H. Chen, W. Chen, C. Chang, Y. Chuang, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 699–708 (2013).
- 5 - M. Sharma, S. Maloo, *Atmospheric Environment*, 39, 6015–6026 (2005). 6 - C.A. Pope 3rd, M.J. Thun, M.M. Namboodiri, D.W. Dockery, J.S. Evans, F.E. Speizer, C.W. Jr Heath, *Am. J. Respir. Crit. Care. Med.* 151, 669-74 (1995).
- 6 - H. Moosmüller, R.K. Chakrabarty, W.P. Arnott, *JQSRT*, 110, 844–878 (2009).
- 7 - A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.* 58, 381-431 (1986).
- 8 - R. W. Terhune, J. E. Anderson, *Opt. Lett.*, 1, 70-72 (1977).
- 9 - A. Petzold, R. Niessner, *Appl. Phys. B*, 63, 191-197 (1996)
- 10 - T. Schmid, C. Helmbrecht, C. Haisch, U. Panne, and R. Niessner, *Anal Bioanal Chem* 375, 1130-1135 (2003).
- 11 - A. Rosencwaig en "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", Wiley interscience publication, New York, (1980).
- 12 - A. Miklós, P. Hess, Z. Bozóki, *Rev. Sci. Instrum.*, 72, 1937-1955 (2001).
- 13 - M. W. Sigrist, R. Bartlome, D. Marinov, J.M. Rey, D.E. Vogler, H. Wächter, *Appl. Phys. B*, 90, 289-300 (2008)
- 14 - W. Patrick Arnott, Hans Moosmüller, C. Fred Rogers, Tianfeng Jin, Reinhard Bruch, *Atmospheric Environment*, 33, 2845-2852 (1999)
- 15 - X. Chen, L. Cheng, D. Guo, Y. Kostov, F. Choa, *Optics Express*, 19, 20251-20257 (2011)
- 16 - E. Holthoff, J. Bender, P. Pellegrino y A. Fisher, *Sensors*, 10, 1986-2002 (2010)
- 17 - O. O. Dada, S. E. Bialkowsky, *Appl. Spectrosc.* 62, 1326-1335 (2008).
- 18 - S. Bernegger, M. W. Sigrist, *Infrared Phys.*, 30, 375-429 (1990)
- 19 - A. Chaigne en "Ondes Acoustiques", Les Éditions de L'École Polytechnique, Paris (2003)
- 20 - A.S. Vallespi, N.L. Barreiro, A.L. Peuriot, V.B. Slezak, G.D. Santiago, *Anales AFA* 22, N1, 35-39 (2011).
- 21 - P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD (2013) (<http://webbook.nist.gov>)

Agradecimientos

Se agradece el trabajo en el diseño y construcción de la celda fotoacústica al Ing. Francisco González, al técnico Osvaldo Villar y al taller central de CITEDEF. Un especial agradecimiento al grupo de láseres sólidos del CEILAP, CITEDEF, por su ayuda. Este trabajo fue parcialmente financiado por el Ministerio de Defensa a través del PIDDEF 10/11 y por el MINCYT a través del PICT 0824/2011 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.