

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y OPTOACÚSTICA PULSADA DEL NO₂-N₂ EN 532 nm

M. Ferreyra¹, E. Herscovich Ramoneda¹, A. Peuriot², G. Santiago³, V. Slezak²

(1) Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Ciudad Universitaria, Argentina

(2) Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CITEFA-CONICET)
Juan Bautista de La Salle 4397 (1603), Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina

(3) Laboratorio Láser, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires
Paseo Colón 850 (1063), Ciudad de Buenos Aires, Argentina

vslezak@citefa.gov.ar

Para la detección optoacústica de trazas de NO₂ en aire se utiliza un láser de Nd:YAG, emitiendo en verde pulsos de alrededor de 100 mJ. Dada la complejidad de la estructura de los niveles electro-vibracionales de esta molécula, el modelo de dos niveles para calcular la intensidad de saturación de la absorción es cuestionable. Por lo tanto se estudia si, para el nivel de energía nombrado, existe linealidad de la absorción para determinar si se está en presencia de un sistema de medición lineal. Se calibra el dispositivo optoacústico con mezclas conocidas y se aplica a la medición de trazas de NO₂ en el ambiente y en muestras tomadas de escapes de autos. La misma técnica es utilizada para estudio de la adsorción y desorción de NO₂ en las paredes del reservorio, realizándose las mediciones en muestras estancas. Se compara la evolución de la concentración de la muestra con la función dependiente del tiempo resultante de un modelo empírico.

A pulsed Nd:YAG laser emitting circa 100 mJ at 532 nm is used for photoacoustic detection of NO₂ traces in air. As the structure of the electro-vibronic levels of this molecule is very complex, the validity of the two-level model for calculation of the absorption-saturation intensity is doubtful. Therefore, here we prove if absorption linearity is still valid at that pulse energy, in order to determine if we are in presence of a linear system. The photoacoustic system is calibrated with known mixtures and further used for measurements of NO₂ content in urban air and car exhaust samples. The same technique is used for the study of NO₂ adsorption and desorption from the walls of the reservoir, when non-flowing samples are analyzed. The evolution of the concentration is compared with the time dependence which derives from an empirical model.

I. Introducción

Uno de los componentes más tóxicos de la atmósfera urbana es el dióxido de nitrógeno, que proviene principalmente de la combustión de vehículos. El estándar para la salud humana de la calidad del aire establecido por la EPA* para NO₂ es 0.053 ppm (medido como concentración media anual), es por eso que el desarrollo de técnicas que permitan medir niveles de contaminación de esta índole es interesante.

La técnica optoacústica (OA) es una herramienta espectroscópica muy sensible adecuada para la detección de trazas gaseosas que, particularmente, puede ser aplicada a la determinación de concentraciones de contaminantes tan bajas como 10⁻⁹ partes en volumen.¹ En particular, en nuestro laboratorio se ha aplicado la técnica OA a la medición de trazas de NO₂ en base a distintos esquemas (resonante y pulsado) con diferentes fuentes de excitación (láser de colorante pulsado, Nd:YAG verde continuo o pulsado de alta repetición, Ar) y varias geometrías de cavidad acústica (resonantes en modos longitudinales y radiales), obteniéndose límites de detección en general acotados por la potencia de salida de los láseres.

En este trabajo se estudia la aplicación de dicha técnica con un láser de Nd:YAG que emite en 532 nm pulsos de alrededor de 100 mJ, mayor nivel de energía que la utilizada en experiencias anteriores, y frecuencia de repetición 10 Hz, con el fin de alcanzar límites de detección adecuados para la medición de contaminación urbana.

II. Experimento

IIa. Estudio de linealidad de la absorción

El desarrollo de un dispositivo basado en la técnica OA, tal que permita la determinación de trazas gaseosas, requiere, para su practicidad, que la medición de la señal acústica producida por el láser muestre una dependencia lineal con la energía del mismo. En el caso del láser que se utilizó en este experimento, debido al nivel de energía involucrado, este requerimiento exige la comprobación de la linealidad de la absorción, o sea la validez de la ley de Beer-Lambert. Se debe tomar en cuenta en nuestro caso que la duración del pulso láser es de 5 ns FWHM y los tiempos de relajación colisional de las moléculas de NO₂ dependen del tipo y de la presión del gas circundante.

* EPA: Environmental Protection Agency.

Para mezclas en N₂ se encuentra que vale la relación ²:

$$\frac{k_{VT}}{k_s} = 44 P \quad (1)$$

donde k_{VT} y k_s son las tasas de relajación vibración-traslación en Torr⁻¹s⁻¹ y de emisión espontánea en s⁻¹, respectivamente, y P la presión de N₂ en Torr, siendo $k_s = 1/50 \mu\text{s}^{-1}$. ² Para presión atmosférica esto implica un tiempo de relajación VT de 1,5 ns. La *intensidad de saturación* de la absorción para un modelo de dos niveles y estado estacionario es $I_s = 1/\sigma k_s^{-1}$, donde σ es la sección eficaz de absorción ($1,5 \cdot 10^{19} \text{cm}^2$) y $k \approx k_{VT}$ la tasa de relajación. En el caso de irradiación pulsada, si el ancho de pulso del láser τ_{pl} es mucho mayor que el tiempo de relajación, $\tau_{pl} \gg 1/k$, la aproximación de estado estacionario puede considerarse válida. ³ En nuestro caso esta relación no se cumple estrictamente, por lo tanto se plantea la necesidad de comprobar si nos encontramos en el régimen de linealidad. Para ello se utilizó una celda de 10 cm de longitud y una mezcla de 2,4 Torr de NO₂ en 700 Torr de N₂, como para obtener una absorción no más baja que 15% y así minimizar errores. Se realizaron mediciones de energía incidente y transmitida con sendos detectores piroeléctricos promediando sobre 100 pulsos y variando la energía del láser desde 1 hasta 70 mJ (diámetro del haz 6 mm). Los resultados de las mediciones se muestran en la figura 1.

Se puede observar que la linealidad de la absorción se cumple para el rango de energías elegido con una muy buena correlación.

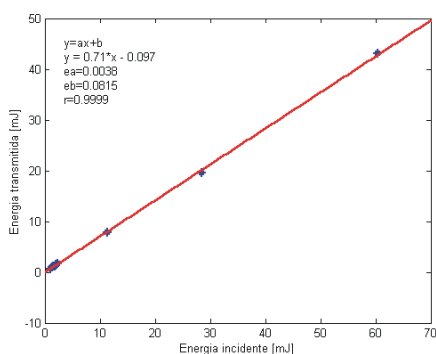


Figura 1. Comprobación de la linealidad de la absorción

IIIb Detección optoacústica: calibración del sistema y aplicaciones.

Se utiliza una celda de vidrio de longitud 10 cm y diámetro 7,5 cm con un micrófono electrete EM4447 de Knowles Inc. adherido a la pared interior. La señal es amplificada con un módulo Tektronix TM501, digitalizada a 50 KHz y promediada en un osciloscopio HP54616B. Al mismo tiempo se registra la medición del detector piroeléctrico para normalizar. Las señales son transferidas a una PC y el transitorio acústico se analiza en el dominio de la frecuencia por medio de la transformada rápida de Fourier de alta resolución ⁴. El espectro OA de mezclas NO₂-N₂ presenta los picos

más intensos coincidentes con las frecuencias de resonancias del primer y segundo modo radial (~5700 y ~10450 Hz respectivamente) y, con menos intensidad, resonancias de modos combinación con longitudinales.

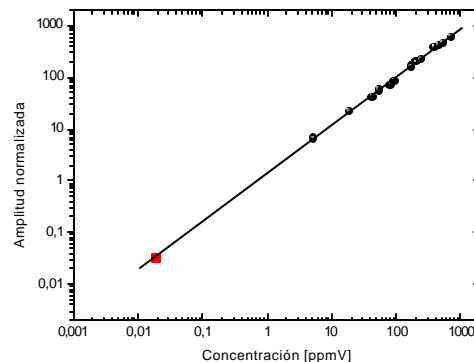


Figura 2. Calibración del sistema OA para 60 mJ/pulso. El punto cuadrado representa 3σ del fondo de N₂ puro

Es sabido que la señal OA a una frecuencia dada es proporcional a la energía depositada en la muestra. ⁵ Por lo tanto se calibra el sistema midiendo el máximo del pico de resonancia del modo radial (100) para distintas concentraciones NO₂-N₂ desde 1,8 hasta 700 ppmV y se resta el fondo que resulta del promedio correspondiente a N₂ puro. El rango de calibración está limitado por el instrumental disponible en el laboratorio para realizar las diluciones de la mezcla. Así se obtiene la recta de calibración de la figura 2, que presenta un coeficiente de regresión lineal de 0,99. El límite de detección, que se muestra con un cuadrado, obtenido extrapolando la recta experimental, es el punto que corresponde a una amplitud igual al triple de la desviación estándar de la señal proveniente del fondo de N₂ puro. ⁶ El valor que se deduce es 0,02 ppmV.

Con este sistema se midió el contenido de NO₂ en una muestra de aire tomada del campo de nuestro instituto a través de un disecador de 150 mg de CaSO₄ anhidro y filtros para partículas de 0,22 μm. El promedio sobre 3000 pulsos se muestra en la figura 3 junto con la señal dada por N₂ puro, para su comparación. El valor obtenido concuerda con valores típicos de contaminación de la ciudad de Buenos Aires en la misma época del año, según las estadísticas del gobierno de la Ciudad de Buenos Aires. ⁷

Se controló la acción del convertidor catalítico de un motor naftero sobre la emisión de NO₂ tomando una muestra de adentro del escape con el motor regulando en frío (recién arrancado) y en caliente (~10 min de funcionamiento) con el mismo método que en el caso arriba citado. Se registró la señal OA; el resultado se muestra en la figura 4, donde se observa claramente la acción del catalizador.

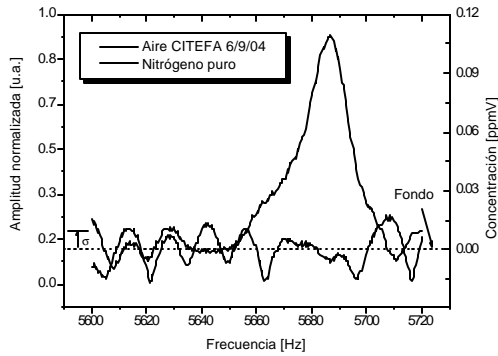


Figura 3. Medición de contaminación ambiental y fondo con N₂ puro

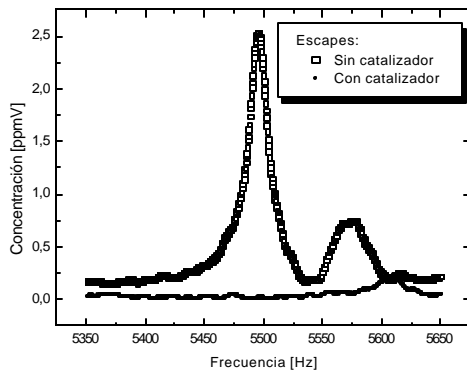


Figura 4. Medición del contenido de NO₂ en el escape de un motor naftero

Un problema que se detectó en las mediciones citadas, relativamente común en el análisis de trazas gaseosas, es la variación de la concentración de NO₂ encerrado en la celda OA a lo largo del tiempo. Este fenómeno es conocido y se debe a efectos de adsorción-desorción desde la superficie del reservorio, especialmente notorios con moléculas polares, cual el agua, el amoníaco y el NO₂.⁸ Las paredes del dispositivo pueden considerarse, por un lado, como colección de sitios disponibles para atrapar moléculas circundantes y, por el otro, como reservorio de gas anteriormente atrapado, por ejemplo en procesos de calibración. Esto produce errores en las mediciones, por lo que estos efectos deben ser eliminados con un material adecuado, calentamiento de las paredes y/o tratamiento especial de superficies, o, por lo menos, estudiados como para poder predecir el error de las mediciones o el lapso en el que deben ser realizadas para minimizar el mismo.

Un modelo teórico cualitativo que describe un equilibrio dinámico entre adsorción y desorción en un tubo cilíndrico de radio r , cuando la muestra es estática, está basado en la ley de conservación de la masa.⁹

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = -\frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial t} \quad (2)$$

donde c_v es la concentración de NO₂ [cm⁻³] en fase gaseosa, c_s [cm⁻²] es la densidad de sitios de las paredes ocupados con moléculas de NO₂. Además el intercambio dinámico de moléculas entre la superficie y el volumen se puede describir como:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_1 c_v (c_{s0} - c_s) - k_2 c_s \quad (3)$$

donde $c_{s0} - c_s$ es la densidad de sitios disponibles sobre la superficie, $k_1 c_v$ es la tasa de adsorción y k_2 la de desorción.

Cuando el recipiente es evacuado durante varias horas en alto vacío, se puede considerar que la densidad de sitios ocupados es baja ($c_s \ll c_{s0}$) y el sistema de ecuaciones dado por (1) y (2) es de simple resolución, siendo el resultado para la concentración del gas:

$$c_v(t) = \left(\frac{2k_2 a}{r} c_s(0) \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{a}\right) \right) \quad (4)$$

donde el término dentro del primer paréntesis representa $c_v(\infty)$ y $1/a = 2/r(k_1 c_{s0} + k_2 r/2)$. En la figura 5a se muestra el resultado de medir la señal OA en distintos tiempos, a lo largo de días, siendo las condiciones iniciales la celda llena de N₂ puro, luego de varios días de limpieza en alto vacío.

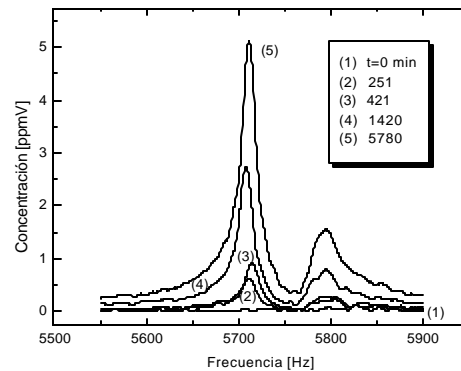


Figura 5a. Evolución de la desorción de las paredes de la celda

Se graficaron los máximos del modo (100) para distintos tiempos y fueron ajustados por una función del tipo (4) y se obtuvieron $c_v(\infty) \approx 5 \text{ ppmV}$ y $a \approx 2250 \text{ min}$. (Fig. 5b).

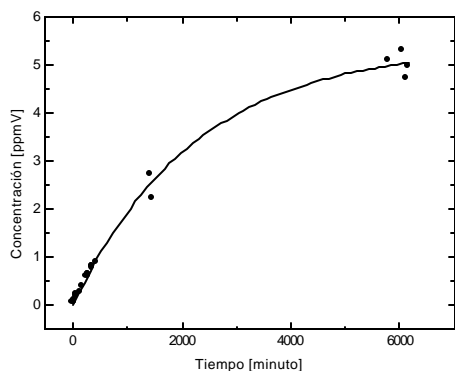


Figura 5b. Evolución de la concentración de NO_2 por desorción.

Cuando el reservorio es utilizado con muestras prefabricadas de concentración relativamente alta (hasta 1000 ppmV), como en el caso de la calibración, puede suceder que la limpieza con vacío no alcance a arrancar del todo la sustancia ligada a los sitios y la aproximación de arriba ($c_s \ll c_{s0}$) ya no es válida. En este caso se resuelven exactamente las ecuaciones diferenciales 2 y 3 por fracciones simples y la evolución de c_v resulta:

$$c_v(t) = \frac{c_v(\infty)b - a \exp(-b t)}{b - \exp(-b t)} \quad (5)$$

donde $b = \frac{c_v(0) - a}{c_v(0) - c_v(\infty)}$; $b = k_1 [c_v(\infty) - a]$ y a depende

de las concentraciones iniciales $c_v(0)$, c_{s0} y de la relación k_2/k_1 .

Para corroborar este comportamiento se llenó la celda con una mezcla prefabricada en el laboratorio y se midió la evolución de la señal OA a largo de una semana (Fig. 6). Con trazo lleno se muestra la mejor curva que se aproxima a los puntos experimentales dada por la dependencia temporal de (5). No se conocen las características que definirían la exactitud de los parámetros determinados por esta aproximación, pero se puede observar que la dependencia temporal prevista por el modelo es correcta. Se deduce de la curva que un límite de error por adsorción de un 5% impone un tiempo para la medición en forma estanca de 20 min o un caudal de muestra de por lo menos 1L atm/h para condiciones de flujo.

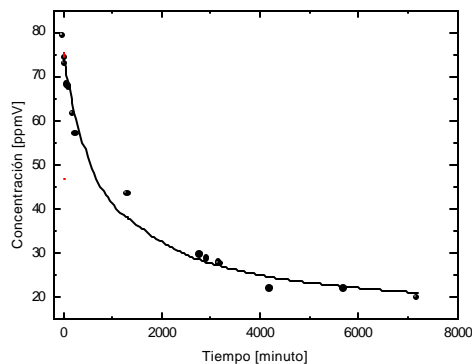


Figura 6. Evolución de la adsorción. Puntos: valores experimentales, línea llena: ajuste por ec. 5.

III. Conclusiones

Se comprobó que no hay efectos de saturación de la absorción del NO_2 en mezclas con N_2 en 532 nm con pulsos de energía láser hasta 80 mJ.

El límite de detección del sistema OA presentado (20 ppbV) permite registrar la contaminación del aire urbano y se controló el desempeño de catalizadores de escapes de diversos motores.

Los efectos de adsorción y desorción que influyen en medidas en celda estanca fueron caracterizados con un modelo simple que reproduce los valores medidos.

Referencias

- 1 - Sigrist M.W., Air monitoring by laser photoacoustic spectroscopy en *Air monitoring by spectroscopic techniques*, M.W. Sigrist, Ed., Chemical Analysis, Vol. 127 (John Wiley & Sons), New York 1994.
- 2 - H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules* (John Wiley & Sons), New York, 1978, p. 227-235.
- 3 - V.S. Letokhov, *Laser Photoionization Spectroscopy* (Academic Press, Inc.), London, 1987, p. 18-33.
- 4 - V. Slezak, *Rev. Sci. Instrum.* **74** (2003) 642-644.
- 5 - Schäfer S., Miklós A. and Hess P., Pulsed laser resonant photoacoustics / Applications to trace gas analysis, in *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, Vol. 3, A. Mandelis and P.Hess, Eds. (SPIE, Bellingham, 1997).
- 6 - K Rubinson y J. Rubinson, *Contemporary Instrumental Analysis* (Prentice-Hall), N.J., 2000, Cap.5.
- 7 - www.gcba.gov.ar/areas/gob_control/aire
- 8 - A. Schmohl, A. Miklos y P. Hess, *Appl. Optics* **40** (2001) 2571-2578.
- 9 - J. Henningsen y N. Melander, *Appl. Optics* **36** (1997) 7037-7045.