

# INCREMENTO DE LA SEÑAL FOTOACÚSTICA RESONANTE DE METANO EN AIRE CON EL AGREGADO DE HEXAFLORURO DE AZUFRE.

## INCREASE OF THE RESONANT PHOTOACOUSTIC SIGNAL OF METHANE IN AIR ADDING SULPHUR HEXAFLUORIDE

R. Falcione<sup>1</sup>, N. L. Barreiro<sup>1\*</sup>, V. B. Slezak<sup>1</sup>, A. L. Peuriot<sup>1</sup> y G. D. Santiago<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones CEILAP-UNIDEF (CITEDEF-CONICET), Juan Bautista de La Salle 4397, B1603ALO Villa Martelli, Argentina.

<sup>2</sup> GLOMAE, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850, C1063ACV Buenos Aires, Argentina  
e-mail: nbarreiro@citedef.gob.ar

Recibido: 14/12/12; Aceptado: 02/05/13

En este trabajo se estudia la técnica fotoacústica resonante aplicada a la detección de metano. Para realizar la medición se utilizó una celda que presenta un resonador cilíndrico con filtros de cuarto de onda, silenciadores regulables y ventanas en ángulo de Brewster. La excitación se realizó en doble pasaje con un oscilador paramétrico óptico modulado. La adquisición se efectuó en forma sincrónica con un amplificador lock-in cuya referencia provenía del modulador mecánico. En trabajos anteriores, se ha encontrado que la señal-fotoacústica de metano en una atmósfera de aire es menor que la medida en una atmósfera de nitrógeno puro. Esto se debe a que, luego de un fuerte intercambio de energía entre niveles resonantes del oxígeno y el metano, la energía se acumula en un nivel metaestable del oxígeno ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) en lugar de convertirse en energía cinética. En este trabajo se revierte este proceso mediante el agregado de un par colisional del oxígeno: el hexafluoruro de azufre. Esta molécula, que presenta alta densidad de niveles vibracionales alrededor de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , colisiona con el oxígeno y el metano dando lugar a un fuerte intercambio, que permite liberar la energía a cinética, incrementando la señal fotoacústica.

*Palabras Claves:* Fotoacústica, metano, hexafluoruro de azufre

In this paper we study the resonant photoacoustic technique applied to the detection of methane. A cell was used which consists of a cylindrical resonator, quarter wave filters, adjustable buffer volume and Brewster angle windows. The excitation was performed in double passage with a modulated optical parametric oscillator. The acquisition was synchronous with a lock-in amplifier whose reference came from the mechanical modulator. In previous work, we have found that the photoacoustic signal of methane in air is less than in pure nitrogen. This is because, after a strong energy exchange between resonant levels of oxygen and methane, energy is accumulated in a metastable level of oxygen ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) instead of being converted into kinetic energy. In this work this process goes back by adding a collisional partner to oxygen: sulphur hexafluoride. This molecule, which shows high density of vibrational levels around  $1500\text{ cm}^{-1}$ , collides with the oxygen and methane molecules, resulting in a strong exchange which enables a kinetic energy release, which causes an increase of the photoacoustic signal.

*Key Word:* Photoacoustics, methane, sulfur hexafluoride

### I. INTRODUCCIÓN

El metano ( $\text{CH}_4$ ), gas de efecto invernadero de similar impacto al dióxido de carbono, presenta una concentración de alrededor de 1,7 ppmV en la atmósfera. Este valor fue alcanzado debido a un acelerado incremento en los últimos 150 años vinculado a las múltiples fuentes emisoras tanto naturales como antropogénicas<sup>(1,2)</sup>. Por este motivo, el monitoreo de las emisiones de metano es de gran importancia para mantener un control sobre las mismas. En este trabajo, se propone el uso de la espectroscopia fotoacústica (FA) para la detección de metano ya que presenta gran sensibilidad y selectividad.

Esta técnica consta de una celda FA (cavidad resonante) donde se coloca la muestra a medir compuesta por la sustancia de interés (metano) inmersa en un gas *buffer* (aire seco, nitrógeno, etc). Se hace incidir sobre el gas radiación proveniente de una fuente de luz modulada cuya longitud de onda coincide con alguna transición vibro-rotacional o electrónica de la molécula que se desea

detectar. Las moléculas se excitan al absorber la radiación resonante y luego se relajan colisionalmente mediante la entrega de energía vibracional a traslación (V-T), dando lugar a un incremento en la energía cinética del gas. De este modo, se produce un aumento de temperatura y presión en el volumen irradiado y, en consecuencia, se genera un gradiente de presión. Éste da origen a una onda acústica, así llamada señal FA, que puede ser medida con un micrófono.<sup>(3)</sup>

En trabajos anteriores<sup>(4,5)</sup> se ha observado que en muestras de metano-aire seco hay una disminución de la señal FA respecto a muestras de metano-nitrógeno. Esta diferencia se debe a la cuasi-coincidencia entre los niveles vibracionales del oxígeno ( $\nu$ ) y del metano ( $\nu_2$  y  $\nu_4$ ). Debido a esta coincidencia hay un rápido intercambio vibracional-vibracional (V-V) entre estos gases; la metaestabilidad del nivel  $\nu$  del oxígeno da lugar a una acumulación de energía en el mismo por

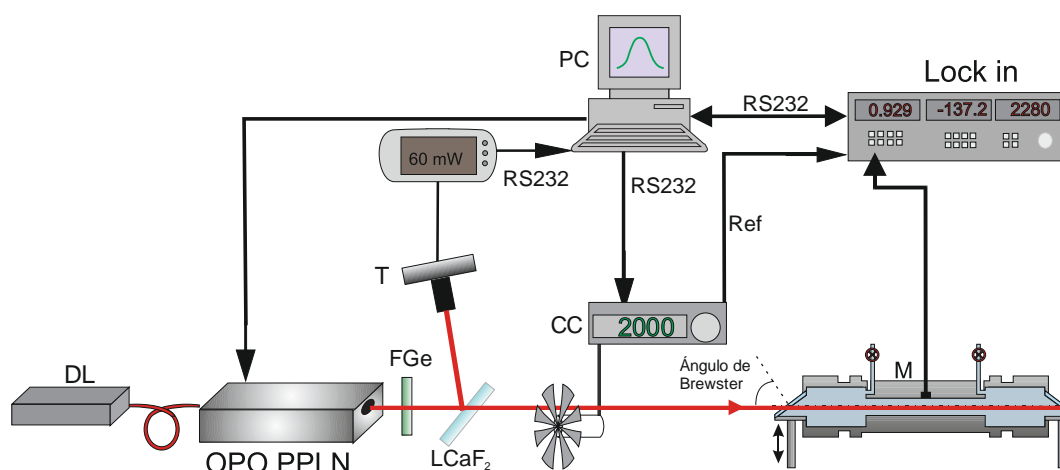


Figura 1: Montaje de la experiencia FA. DL: diodo láser; FGe: filtro de germanio; LCAf<sub>2</sub>: Lámina delgada de CaF<sub>2</sub>; CC: control de Chopper; E: espejo curvo; M: Micrófono, T: Termopila;

algunos milisegundos. Si el período de modulación de la fuente de luz utilizada es menor al tiempo de relajación del oxígeno, la energía almacenada en  $v$  no contribuye en su totalidad al incremento de energía cinética. Esto genera una drástica reducción de la señal FA respecto al caso donde se utiliza nitrógeno como *buffer*, en el que el total de la energía absorbida por el sistema se transforma en cinética. Este fenómeno conlleva una disminución de la sensibilidad del sistema.

Dado el interés de monitorear metano en aire atmosférico, es importante lograr que el límite de detección sea el adecuado, para lo cual hay que incrementar la sensibilidad de la técnica. Algunos autores <sup>(4,6)</sup> han mostrado que, en estos casos, la adición de un compañero colisional del oxígeno o el metano puede incrementar la señal hasta alcanzar el valor del caso metano-nitrógeno. En este trabajo se propone el uso de hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>), un gas inerte y no absorbente en la región de 3000 cm<sup>-1</sup>, el cual es comúnmente utilizado para relajación colisional de otros gases <sup>(7,8)</sup> debido a su alta densidad de niveles vibracionales en la región del infrarrojo medio.

## II. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Para realizar las mediciones FA de metano se dispuso de un sistema como el de la figura 1. Se utilizó una celda con características similares a la utilizada por Bijnen et al. <sup>(9)</sup> que presenta un resonador cilíndrico con un diámetro de 6 mm y largo de 84 mm, filtros de cuarto de onda de 24 mm de diámetro, silenciadores regulables y ventanas de CaF<sub>2</sub> en ángulo de Brewster, con un largo total entre centros de las ventanas de la celda de 216 mm. La excitación se realizó con un oscilador paramétrico óptico (M-Squared, Firefly-IR-100, frecuencia de repetición 150 kHz, sintonizable entre 2880 y 4480 nm; ancho de línea <10 nm a 3000 cm<sup>-1</sup>) sintonizado en la longitud de onda correspondiente al modo  $v_3$  del metano (3019 cm<sup>-1</sup>) y modulado mecánicamente (Terahertz Tech.Inc., mod. C-995). La señal FA se midió utilizando un micrófono electret de respuesta plana hasta 10 kHz (Knowles mod. EK-3132) ubicado en el centro de la pared interna de la celda. La adquisición se realizó en forma sincrónica conectando el micrófono a un amplificador lock-in (Stanford Research mod. SR830) cuya referencia, dada por el modulador mecánico, se fijó a la frecuencia de

modulación de la excitación correspondiente al modo longitudinal resonante (0 0 1) de la celda FA (~2000 hz). Para este modo se determinó que el factor de mérito de la celda es de  $31 \pm 1$ . Para incrementar la relación señal a ruido del sistema se utilizó un montaje en doble pasaje colocando un espejo a la salida de la celda FA. La potencia del OPO fue medida con una termopila (Gentec, XLP12-1S-H2) a partir de una reflexión del haz en una lámina de CaF<sub>2</sub> (1mm) dispuesta como se observa en la figura 1. También se ubicó una lámina delgada de Ge de 1mm para cortar la emisión del bombeo (1064 nm) que sale colineal con la emisión paramétrica del OPO.

Los gases utilizados en la experiencia fueron: aire cromatográfico (Air Liquide 99,5%), metano (Air Liquide 99,995%), hexafluoruro de azufre (Air Liquide 99,993%) y nitrógeno (Air Liquide 99,998%). Las mezclas se realizaron en una línea de vacío con medidores de presión MKS (piezoeléctrico y Baratron)

## III. SISTEMA DE NIVELES Y EFECTOS DEL AGREGADO DE SF<sub>6</sub>

Para comprender los procesos que dan lugar a la disminución de señal FA en presencia de oxígeno señalados anteriormente, es necesario hacer un breve estudio de la distribución de niveles vibracionales de las moléculas involucradas.

El metano presenta cuatro modos de vibración: dos de flexión  $v_2$  y  $v_4$  en 1533 cm<sup>-1</sup> y 1311 cm<sup>-1</sup> (activo IR), respectivamente y dos de estiramiento  $v_1$  y  $v_3$  en 2917cm<sup>-1</sup> (activo IR) y 3019cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Esta distribución característica en la que los modos de flexión son aproximadamente la mitad que los de estiramiento, da lugar a la formación de clusters o políadas. De este modo, los dos modos de flexión forman una díada, y los siguientes cinco niveles cercanos a 3000 cm<sup>-1</sup> ( $v_1$ ,  $v_3$ ,  $2v_2$ ,  $2v_4$  y  $v_2 + v_4$ ) forman una péntada (ver fig. 2). Dentro de cada cluster los estados interactúan fuertemente debido a la resonancia de Fermi por lo que en cualquier análisis espectroscópico de un nivel particular es importante considerar todos los estados involucrados en la políada a la que el nivel pertenece <sup>(10)</sup>.

Por otro lado, el oxígeno presenta un solo modo vibracional inactivo en infrarrojo ( $v$ ) y metaestable cuasi-

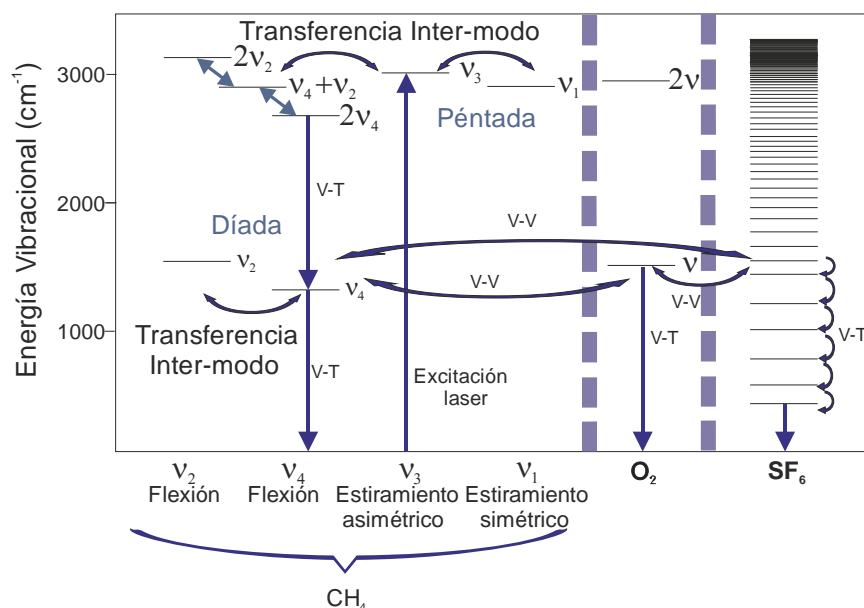


Figura 2: Esquema cualitativo de niveles y procesos involucrados.

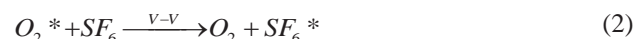
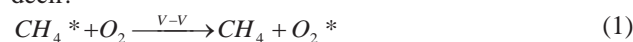
resonante con la díada del metano. Esta coincidencia da lugar a un rápido intercambio V-V entre ambas moléculas. Dado que el nivel  $\nu$  es metaestable, la molécula de oxígeno permanece excitada durante un tiempo cercano a 30 ms (tiempo de vida). Si el período de modulación de la fuente de luz que excita el gas es inferior a este valor, la energía acumulada por el oxígeno no se libera a tiempo a través de procesos V-T y, por lo tanto, no contribuye a la señal FA. De este modo, en una mezcla con nitrógeno, el total de la energía absorbida por el metano se convierte en cinética y contribuye a la señal FA mientras que, al usar aire cromatográfico como buffer, la presencia de oxígeno da lugar a una señal FA menor reduciendo la sensibilidad del método. En la figura 3 se observa la disminución de la señal con el agregado de oxígeno a la muestra quedando en evidencia que el agregado de un 20% de oxígeno reduce la señal un orden de magnitud.

Como se señaló anteriormente, el agregado en forma controlada de un compañero colisional del oxígeno es conveniente para incrementar la sensibilidad de la técnica FA, debiendo ser este gas transparente a la radiación, inerte y poco abundante en la naturaleza. Por estos motivos se estudia cuál es el comportamiento de la señal con el agregado de hexafluoruro de azufre. Este gas presenta seis modos vibracionales fundamentales distribuidos entre 300 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  (10, 11) cuyos sobretonos generan una alta densidad de niveles a medida que se incrementa la energía. Esto genera una alta probabilidad de coincidencia de niveles vibracionales que permiten obtener intercambios V-V entre la díada del metano, el hexafluoruro y el oxígeno. Estas transferencias pueden permitir la rápida liberación de la energía que acumula el oxígeno por diversos procesos que se detallarán más adelante.

En la figura 4 se muestra una curva de la señal FA en función de la concentración de hexafluoruro de azufre para una cantidad fija de metano (0,3 Torr), con aire cromatográfico completando a presión atmosférica. Se observa un rápido incremento de la señal y luego un fuerte cambio de pendiente.

Este incremento de señal puede deberse principalmente a los siguientes procesos:

- La energía acumulada por la población de moléculas de oxígeno excitadas se transfiere por procesos V-V al hexafluoruro de azufre y éste se relaja colisionalmente por procesos V-T cediendo la energía a cinética nivel por nivel (*stepladder de-excitation*). Es decir:



donde el símbolo (\*) significa que la molécula está vibracionalmente excitada y M representa cualquiera de las especies que componen la mezcla.

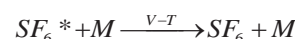
- La energía almacenada en el oxígeno se libera por transferencias V-T con el hexafluoruro de azufre.



- Si los tiempos propios de procesos V-V y/o V-T metano-hexafluoruro de azufre son más cortos que los correspondientes a intercambios V-V metano-oxígeno, el almacenamiento de energía en el oxígeno se verá reducido y se observará un incremento en la señal FA debido a la rápida relajación V-T del hexafluoruro de azufre y/o el metano.



o



A partir de la curva de la figura 4 se observa que con el agregado de aproximadamente 10 Torr de hexafluoruro de azufre se obtiene una señal solo 10% menor que a la del caso metano-nitrógeno. Dado el incremento de sensibilidad obtenido en presencia de aire cromatográfico, se utiliza esta presión de hexafluoruro de azufre para realizar todas las

mediciones del sistema para su uso en el monitoreo de metano.

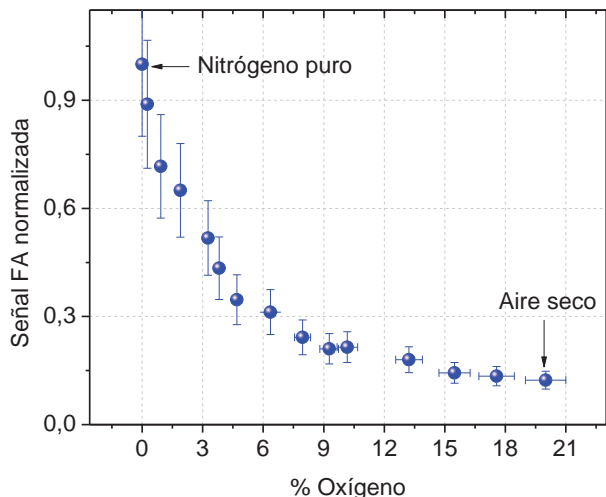


Figura 3: Disminución de la señal FA con el agregado de oxígeno al sistema y concentración constante de metano de 0,3 torr.

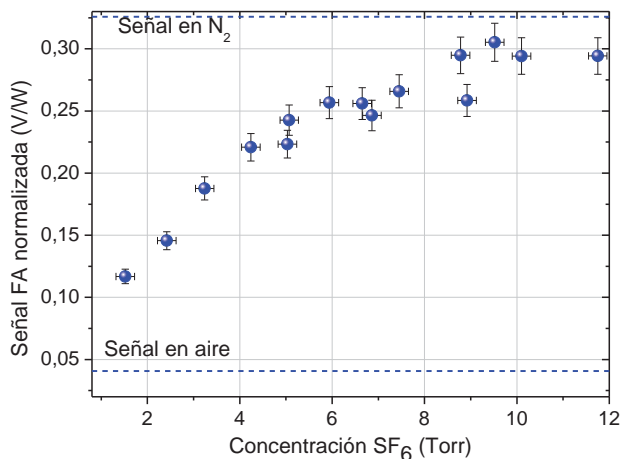


Figura 4: Incremento de la señal FA con el agregado de SF<sub>6</sub> a muestras con aire cromatográfico a presión cuasi-atmosférica y 0,3 Torr de CH<sub>4</sub>

Considerando la baja presión necesaria para alcanzar a liberar la mayoría de la energía absorbida por el metano, es posible distinguir cuál de los procesos mencionados anteriormente debería primar frente a los demás. Gregory V *et al.* <sup>(8)</sup> han mostrado que para moléculas grandes como compañeras colisionantes, como es el caso del SF<sub>6</sub>, las transferencias V-V suelen dominar frente a las V-T descartando los procesos (4) y (5) frente a (2) y (6). Para conocer si la energía se transfiere por (2) o (6) es posible estimar las tasas de transferencia en cada caso. Los intercambios V-V entre metano-oxígeno (1) se dan con una tasa de  $k = 2,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$  <sup>(4)</sup>, siendo éste un valor típico para este tipo de interacciones. Si se asume que el proceso (6) ocurre con una tasa  $k$  del mismo orden de magnitud, se puede estimar el tiempo V-V de ocurrencia de los procesos

$$(1) \text{ y } (6) \text{ como } \frac{1}{k N(O_2)} \text{ y } \frac{1}{k N(SF_6)}$$

siendo  $N(O_2)$  y  $N(SF_6)$  las poblaciones de ambas moléculas en el estado fundamental. De este modo se puede observar que el

tiempo requerido para (1) es menor que para (6) ya que en aire a presión atmosférica la presión de oxígeno es alrededor de 152 Torr y la presión de SF<sub>6</sub> considerada es de 10 Torr. De aquí se desprende que el conjunto de procesos (1)-(2)-(3) constituye el canal más probable de liberación de energía a cinética.

#### IV. CALIBRACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LÍMITE DE DETECCIÓN

Considerando los resultados de la sección anterior se realiza una calibración de metano en aire cromatográfico agregando a todas las muestras una presión de 10,1 Torr de SF<sub>6</sub> (ver fig. 5).

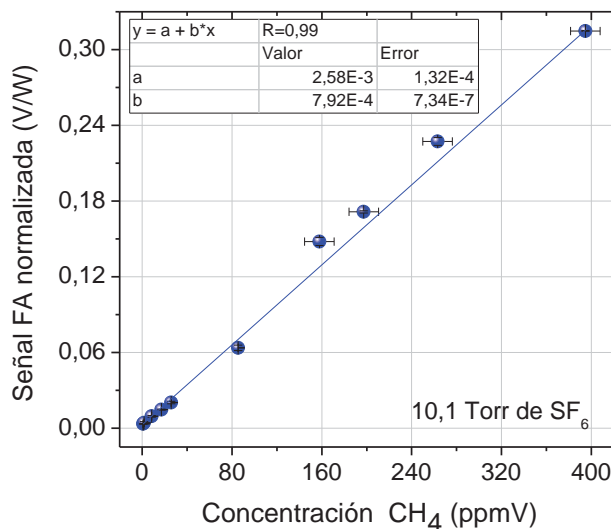


Figura 5: Calibración del sistema metano-aire cromatográfico con el agregado de 10,1 Torr de hexafluoruro de azufre.

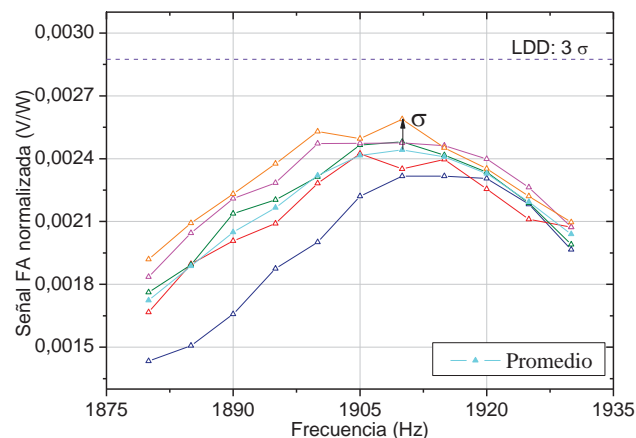


Figura 6: Señales de fondo de aire cromatográfico con 10,1 Torr de SF<sub>6</sub> adquiridas en un tiempo de integración de 1 seg y promediadas. Se muestra la desviación estándar  $\sigma$  y el límite de detección determinado en  $3 \sigma$ .

A partir de la señal FA obtenida en muestras de aire cromatográfico con 10.1 Torr de SF<sub>6</sub> se determinó un límite de detección de 600 ppbV utilizando la convención de determinar la concentración correspondiente a una señal  $3\sigma$  en la recta de calibración, siendo  $\sigma$  la desviación estándar (ver fig. 6). En principio, este límite de detección permite una detección cuantitativa de la concentración de metano atmosférico aunque puede ser interferido por el agua u otras especies en la atmósfera.

## V. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio de detección mediante la técnica FA de metano en una atmósfera de aire cromatográfico. Se observó la disminución de la señal que se produce en una muestra metano-nitrógeno con la presencia de oxígeno y se postuló que el agregado de SF<sub>6</sub> debería revertir el proceso que genera la reducción de la señal FA, debido a la alta probabilidad de intercambio V-V con las otras especies. Se probó experimentalmente que el agregado de 10 Torr de SF<sub>6</sub> incrementa la señal hasta alcanzar un 90% del caso metano-nitrógeno permitiendo, como se esperaba, incrementar la sensibilidad de la técnica con una sustancia inerte. Se realizó una calibración del sistema utilizando como buffer aire cromatográfico a presión casi-atmosférica con 10,1 Torr de SF<sub>6</sub> y se determinó un límite de detección de 600 ppbV, valor adecuado para la detección de metano atmosférico.

## Referencias

- 1 - Lenard Milich, Global Environmental Change **9**, 179-201 (1999)
- 2 - U.S. Environmental Protection Agency: “ INVENTORY OF U.S. GREENHOUSE GAS EMISSIONS AND SINKS: 1990 – 2008”, (2010)
- 3 - A. Miklós , P. Hess , A. Bozóki, Rev. Sci. Instrum., **72**, 1937-1955 (2001).
- 4 - S. Schilt, J.-P. Besson, L. Thévenaz, Appl. Phys. B **82**, 319-329 (2006)
- 5 - N. Barreiro, A. Vallespi, G. Santiago, V. Slezak, A. Peuriot, Appl. Phys. B **104**, 983-987 (2011)
- 6 - N. Barreiro , A. Peuriot , G. Santiago, V. Slezak, Appl Phys B **108**, 369-375 (2012)
- 7 - A.A Kosterev, Y.A. Bakhirkin, F. K. Tittel, Appl Phys B **80**, 133-138 (2005)
- 8 - Gregory V. Hartland, Dong Qin, Hai-Lung Dai, Carl Chen, J. Chem. Phys. **107**, 2890-2902 (1997)
- 9 - F.G.C. Bijnen, J. Reuss, F.J.M. Harren, Rev. Sci. Instrum **67**, 2914-2923 (1996)
- 10 - G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 2da Ed. (Van Nostrand Reinhold Company, New York, Estados Unidos, 1950)
- 11 - Zhu Jun, Cheng Yan, Chen Xiang-rong, and Gou Qing-quan, Chinese Physics **9**, 504-507 (2000)

## Agradecimientos

Se agradece especialmente el trabajo de diseño mecánico del Ing. Francisco González. Este trabajo fue parcialmente financiado por el Ministerio de Defensa a través del PIDDEF 10/11.