



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

***Sensores fototérmicos aplicados a la detección de
sustancias dañinas en la atmósfera y el agua***

*Tesis presentada para optar al título de Doctor de la
Universidad de Buenos Aires en el área de Ciencias Físicas por*

Lic. Nadia Luisina Barreiro

Directora de tesis: Dra. Verónica Beatriz Slezak

Consejero de Estudios: Dr. Miguel Larrotonda

*Lugar de trabajo: División Técnicas Espectroscópicas – Centro de Investigación en
Láseres y Aplicaciones - Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la
Defensa (CEILAP – UNIDEF – CITEDEF - CONICET)*

Buenos Aires, Octubre de 2018

Fecha de Defensa: 18 de Marzo de 2019

Sensores fototérmicos aplicados a la detección de sustancias dañinas en la atmósfera y el agua

Resumen

Las técnicas fototérmicas comprenden un amplio grupo de métodos altamente sensibles útiles para estudiar características como la absorción óptica o las propiedades térmicas de la materia. Éstas se basan en la excitación con radiación electromagnética de una muestra absorbente y el posterior estudio de la variación producida en parámetros termodinámicos como la temperatura, la presión y/o la densidad. Estas técnicas pueden ser, en general, aplicadas al estudio de gases, líquidos y sólidos. En este trabajo de tesis se plantea la aplicación de dos de estas técnicas con diferentes objetivos.

Por un lado, se muestra la aplicación de la técnica fotoacústica con varios diseños experimentales y diversos propósitos. En particular, se presenta el uso de la misma en la detección de trazas de metano en aire haciendo uso de un oscilador paramétrico óptico. En este caso no solo se tiene en cuenta la espectroscopía del sistema sino que se estudia una problemática propia de esta aplicación concreta vinculada a que la interacción de intercambio de energía vibracional entre el metano y el oxígeno da lugar a la disminución de señal fotoacústica. Para comprender este fenómeno se realiza un modelo cinético que contempla las interacciones en el sistema metano-oxígeno -nitrógeno y se muestra como el agregado de otros gases (H_2O , He, CFC-114, SF_6) revierten en mayor o menor medida el proceso que da lugar a la disminución de señal fotoacústica. A partir del ajuste del modelo a los datos se infieren constantes de tiempo propias de la interacción entre moléculas. Finalmente, con el agregado de SF_6 , se logra calibrar el sistema encontrando un límite de detección de 0,75ppmV, siendo este valor adecuado para monitoreo de metano.

Otra aplicación de la técnica fotoacústica que se muestra en este trabajo, involucra el uso de una fuente incoherente (LED) para la detección de dióxido de nitrógeno en aire. En este caso se hace énfasis en el diseño del sistema para que sea compacto. Además se consideran dos geometrías de celda fotoacústica estudiando sus características. Las sensibilidades halladas no son las más adecuadas para monitoreo ambiental pero se proponen varias posibilidades para mejorar el dispositivo diseñado y posibles aplicaciones que no requieren bajos límites de detección.

La tercera aplicación de la técnica fotoacústica, es un método indirecto para detectar depósitos de partículas incluyendo el diseño de una celda FA adecuada a este objetivo. El dispositivo se prueba en muestras de hollín y nitrato de potasio.

La segunda técnica fototérmica que se estudia en este trabajo de tesis es la espectroscopía de lente térmica. En este caso se muestra su aplicación a medición de soluciones acuosas con trazas de complejo Cr(VI)-DPC o colorantes de prueba mediante el uso de diferentes fuentes de excitación. En primera instancia se utiliza un láser de colorante que, al ser sintonizable permite medir el complejo en su máximo de absorción. A continuación se busca reducir el sistema para hacerlo compacto y portable haciendo uso de punteros láser. Se desarrolla un método para medir en dos longitudes de onda (532 nm y 405 nm) en simultáneo y se modela el resultado para optimizar la técnica y estudiar sus limitaciones. Se demuestra la capacidad del sistema para calibrar en más de una longitud de onda en forma simultánea y la posibilidad de detectar sustancias interferentes. Finalmente se incorpora al dispositivo de lente térmica un sistema de flujo sencillo y económico para medir muestras inyectadas en un *carrier* acuoso. Primero se prueba el sistema con el colorante Acid Orange II y luego se estudia la posibilidad de hacer reacciones dentro del mismo con muestras de Cr(VI). Los límites de detección hallados con el sistema compacto en flujo resultan adecuados para monitoreo de contaminación de Cr(VI) a nivel perjudicial para la salud.

Palabras Clave: Técnicas fototérmicas, Fotoacústica, Lente térmica, Modelado de fenómenos fototérmicos, Detección de trazas

Photothermal sensors applied to the detection of harmful substances in the atmosphere and water

Abstract

Photothermal techniques comprise a wide group of highly sensitive methods useful for studying characteristics such as optical absorption or thermal properties of matter. These are based on the excitation with electromagnetic radiation of an absorbent sample and the subsequent study of the variation produced in thermodynamic parameters such as temperature, pressure and / or density. These techniques can be, in general, applied to the study of gases, liquids and solids. In this thesis the application of two of these techniques with different objectives is proposed.

On the one hand, the application of the photoacoustic technique with various experimental designs and diverse purposes is shown. In particular, it is used for the detection of traces of methane in air using an optical parametric oscillator. In this case not only the spectroscopy of the system is taken into account, but a specific problem of this application is studied. This issue is linked to the fact that the interaction of vibrational energy exchange between methane and oxygen results in the decrease of the photoacoustic signal. To understand this phenomenon, a kinetic model that considers the interactions in the methane-oxygen-nitrogen system is developed. Furthermore, it is shown that the aggregate of other gases (H_2O , He, CFC-114, SF_6) reverts the process that gives place to the photoacoustic signal decrease to a greater or lesser extent. Time constants of the interaction between molecules are inferred from the fitting of the model to the data. Finally, with the addition of SF_6 , the system is calibrated finding a detection limit of 0.75ppmV, suitable for methane monitoring.

Another application of the photoacoustic technique shown in this work involves the use of an incoherent source (LED) for the detection of nitrogen dioxide in air. In this case, emphasis is placed on the design of the system to be compact. In addition, two photoacoustic cell geometries are considered and their characteristics are studied. The sensitivities which were achieved are not suitable for air pollution monitoring. Nevertheless, several possibilities are proposed to improve the device and possible applications that do not require low detection limits are mentioned.

The third application of the photoacoustic technique is an indirect method to detect deposits of particles including the design of a photoacoustic cell suitable for this purpose. The device is tested on samples of soot and potassium nitrate.

The second photothermal technique that is studied in this thesis is the thermal lens spectroscopy. In this case its application is shown for measuring aqueous solutions with traces of Cr (VI) -DPC complex or test dyes by using different sources of excitation. In first instance, a dye laser is used, which, due to its tunability, allows the complex to be measured at its maximum absorption. Next, the aim is to reduce the system to make it compact and portable by using laser pointers. A method to measure at two wavelengths (532 nm and 405 nm) simultaneously is developed and the result is modeled to study the limitations of the technique. The ability of the system to be calibrated at more than one wavelength simultaneously and the possibility of detecting interfering substances is demonstrated. Finally, a simple and cheap flow system for measuring samples injected into an aqueous carrier is incorporated into the thermal lens device. First, the system is tested with the Acid Orange II dye and then, the possibility of reaction with samples of Cr (VI) is studied. The detection limits found with the compact flow system are suitable for harmful pollution with Cr (VI) monitoring.

Keywords: Photothermal Techniques, Photoacoustic, Thermal Lens, Modeling of photothermal phenomena, Trace detection

A mi amado Sefus...

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mi directora la Dra. Verónica Slezak por su gran apoyo en toda mi tesis (e incluso mucho antes) y por enseñarme miles de cosas tanto en lo profesional como en lo humano.

Agradezco al lic. Alejandro Peuriot por las discusiones y aportes en la primera etapa de mi tesis. Al Dr. Franko, la Dra. Korte y a la Dra. Delneri de la UNG (Eslovenia) por enseñarme y asistirme durante mi estadía en su laboratorio donde aprendí la técnica de Lente Térmica.

Agradezco a Arturo por su apoyo emocional y laboral, por ser un gran compañero de oficina y una gran persona. Agradezco a Ezequiel por los mates mañaneros, por las charlas extensas y por no dejarme sola en mis malos momentos cítefosos. A Alejandro por ser una excelente persona cuyo buen humor te alegra el día y por prestarme ayuda proporcionándome material bibliográfico y asistencia en todo lo que necesité. A Ismael por su buena onda y la ayuda prestada en la experiencia de Lente Térmica. A Carlos por las charlas, la buena predisposición y sus diseños simples y bien pensados. A José y a Osvaldo por la asistencia técnica. A Horacio, Eduardo, Javier y el resto de la gente de CINSO por la buena onda y la asistencia prestada. A Lucila Rubial por su ayuda en la experiencia de partículas. También agradezco a todas las personas de CITEDEF que me apoyaron para que termine esta tesis.

Agradezco a mis alumnos de laboratorio 6 y 7, Rebeca Falcione, Eric Lescano y Joaquín Rago Méndez por ser excelentes personas y por trabajar codo a codo conmigo enseñándome a ser una mejor directora y profesional.

Agradezco a mis amigos Dani y Herno por las juntadas mensuales (cuando se puede) para hacer catarsis y estudiar juntos. También una especial mención para mis amigos Checho, Mari, Sole, Marce y July que me apoyan y aconsejan de cerca y de lejos. También agradezco a Chechu por no dejar de insistir para que me doctore.

Gracias al amor de mi vida, Sefus, que me ha bancado en mis largas ausencias de casa, me ha acompañado en los mejores y peores momentos y hasta me ha asistido en mis experimentos.

Por último agradezco de todo corazón a mi familia que me apoyó desde el inicio de mi carrera para que pudiera llegar a dedicarme a lo que me gusta.

Índice

1- Introducción: Técnicas Fototérmicas	1
1.1 Introducción general y aplicaciones.....	1
1.1.1 Espectroscopía fotoacústica.....	3
1.1.1.1 Fotoacústica resonante aplicada a la detección de trazas gaseosas.....	4
1.1.1.2 Fotoacústica indirecta aplicada a partículas.....	6
1.1.2 Lente térmica aplicada a la detección de trazas en líquidos.....	6
1.2 Motivaciones y objetivos de la tesis.....	8
2- Técnica Fotoacústica	11
2.1 Introducción teórica.....	11
2.1.1 Celda de geometría cilíndrica.....	15
2.1.2 Celda de geometría paralelepípedo rectangular.....	16
2.1.3 Celda de geometría esférica.....	17
2.2. Características fundamentales de la experiencia fotoacústica.....	18
2.2.1 Celda fotoacústica.....	18
2.2.2 Fuente de excitación.....	20
2.2.3 Sistema de adquisición y procesamiento.....	20
2.3. Técnica fotoacústica resonante aplicada a detección de metano.....	22
2.3.1 Espectro del metano.....	22
2.3.2 Montaje de técnica fotoacústica.....	24
2.3.3 Primeras aplicaciones de la técnica fotoacústica a medición de metano en aire..	26
2.3.4 Desactivación del oxígeno: agua como par colisional.....	35
2.3.5 Desactivación del oxígeno: helio como par colisional.....	40

2.3.6 Desactivación del oxígeno: CFC-114 como par colisional.....	43
2.3.7 Desactivación del oxígeno: SF ₆ como par colisional.....	49
2.3.7.1 Modificaciones en el dispositivo fotoacústico.....	49
2.3.7.2 Hexafluoruro de Azufre como par colisional.....	50
2.3.7.3 Límite de detección del sistema fotoacústico.....	53
2.3.8 Desactivación del oxígeno: conclusiones parciales.....	55
2.4. Excitación con LED en técnica fotoacústica resonante.....	56
2.4.1 Dióxido de nitrógeno.....	57
2.4.2 Sistema fotoacústico basado en LEDs.....	58
2.4.3 Celda fotoacústica cilíndrica.....	59
2.4.4 Celda fotoacústica esférica.....	62
2.4.5 Excitación con LEDs: conclusiones parciales.....	66
2.5 Sistema fotoacústico indirecto para detección de depósitos de particulado fino.....	66
2.5.1 Teoría fotoacústica indirecta.....	67
2.5.2 Desarrollo experimental de sistema fotoacústico indirecto.....	70
2.5.3 Caracterización de sistema fotoacústico indirecto.....	73
2.5.4. Sistema fotoacústico indirecto: conclusiones.....	76
3- Técnica De Lente Térmica Pulsada	77
3.1 Lente térmica pulsada: teoría.....	77
3.2 Cromo hexavalente.....	83
3.2.1 Reacción con DPC.....	84
3.2.2 Preparado de soluciones.....	85
3.3 Lente térmica pulsada: experimento.....	87
3.3.1 Láser de colorante.....	87

3.3.2 Láser de nitrógeno y caracterización.....	91
3.3.3 Dispositivo experimental.....	94
3.4 Lente térmica pulsada: resultados.....	98
3.5 Lente térmica pulsada: conclusiones.....	101
4- Técnica De Lente Térmica Modulada	103
4.1. Lente térmica modulada.....	103
4.1.1 Lente térmica modulada: teoría.....	103
4.1.2 Lente térmica modulada: experimento.....	111
4.1.2.1 Puntero láser modulado.....	111
4.2.2.1 Montaje experimental del sistema de lente térmica modulado.....	115
4.1.3 Lente térmica modulada: resultados.....	119
4.2 Experiencia de lente térmica modulada: mejoras y sistema multi-longitud de onda...	123
4.2.1 Experiencia de lente térmica modulada multi-longitud de onda: teoría.....	130
4.2.2 Experiencia de lente térmica modulada multi-longitud de onda: resultados.....	135
4.3 Experiencia de lente térmica modulada multi-longitud de onda en flujo.....	139
4.3.1 Lente térmica modulada multi-longitud de onda en flujo: experimento.....	142
4.3.2 Lente térmica modulada multi-longitud de onda en flujo: resultados.....	144
4.4 Experiencia de lente térmica modulada: conclusiones.....	152
5- Conclusiones y Perspectivas	154
5.1 Experiencias en fotoacústica: resumen y conclusiones.....	154
5.2 Experiencias de lente térmica: resumen y conclusiones.....	157
5.3 Perspectivas de sistemas fotoacústicos.....	161
5.4 Perspectivas de sistemas de lente térmica.....	163
Referencias	165

Capítulo 1

Introducción: Técnicas Fototérmicas

Las técnicas fototérmicas comprenden un amplio grupo de métodos altamente sensibles útiles para estudiar características como la absorción óptica o las propiedades térmicas de la materia. Éstas se basan en la excitación con radiación electromagnética de una muestra absorbente y el estudio de la variación producida en parámetros termodinámicos como la temperatura, la presión y/o la densidad. Estas técnicas pueden ser, en general, aplicadas al estudio de gases, líquidos y sólidos. En este capítulo se hará un repaso general de este tipo de técnicas indicando potenciales aplicaciones y la importancia de su estudio. En este marco se indican las motivaciones y objetivos de este trabajo de tesis.

1.1 Introducción general y aplicaciones

Las técnicas fototérmicas (FT) son métodos usualmente no destructivos y altamente sensibles para medición *in situ* de distintas propiedades en sólidos, líquidos y gases. El fenómeno FT consiste en excitar una muestra absorbente con una fuente de radiación electromagnética, usualmente un láser, y estudiar la posterior relajación en forma de calor (no radiativa) de la energía absorbida al medio circundante. El calentamiento producido genera cambios en la temperatura, la densidad y la presión que pueden ser medidos para obtener información de la muestra bajo estudio. La elección de la técnica FT más adecuada para medir estos parámetros termodinámicos dependerá en cada caso de la naturaleza de la muestra, su ambiente, la fuente de luz utilizada y el objetivo de la medición ¹.

En la tabla 1.1 se muestran las técnicas más usuales y la propiedad que se mide en ellas.

Las aplicaciones más usuales de estas técnicas son²:

- Espectroscopía: aplicada para medir en forma precisa el espectro de absorción de la muestra
- Detección FT: utilizada principalmente en análisis de trazas en gases y líquidos o estudio de absorbancia en sólidos.
- Monitoreo de procesos de excitación y relajación: para el estudio de tiempos característicos de fenómenos fotoquímicos y fotofísicos dependientes del tiempo.

- Estudio de propiedades físicas de la muestra: aplicado a la determinación de difusividad térmica, calor específico, espesores de superficies, velocidades de flujo, velocidad del sonido, entre otras.

Tabla 1.1. Técnicas fototérmicas más usuales y propiedades medidas en casa una. ²

Parámetro	Propiedad Medida	Técnica de detección
Termodinámico		
Temperatura	Temperatura	Calorimetría FT ^{3,4}
	Emisión infrarroja	Radiometría FT ⁵
Presión	Onda acústica	Espectroscopía fotoacústica ⁶
Densidad	Índice de refracción	Lente Térmica ⁷
		Deflexión FT ^{8,9}
		Interferometría FT ¹⁰
		Refracción FT ^{10,11}
		Difracción FT ^{10,12}
	Deformación de superficie	Deflexión de superficie ¹³

En la figura 1.1 se muestran esquemáticamente los dos mecanismos fototérmicos que serán estudiados en esta tesis: fotoacústico (FA) y lente térmica (LT), que, como puede observarse, poseen un origen común.

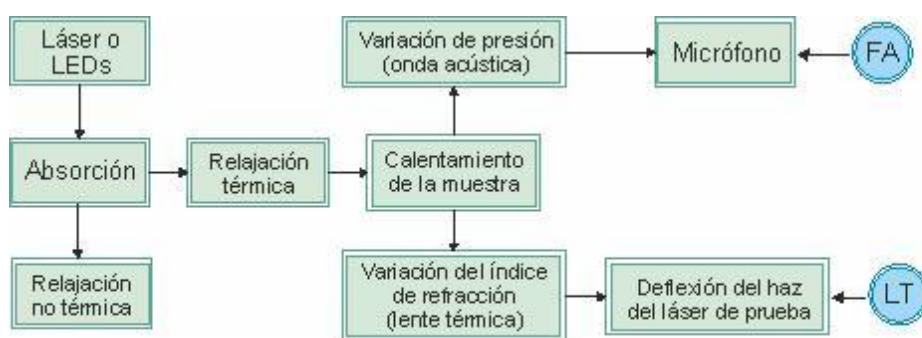


Figura 1.1: Esquema de los fenómenos FA y LT

Se estudiarán especialmente la espectroscopía FA en gases y partículas, mostrando mejoras y aportes originales en aplicaciones de espectrometría, detección de trazas y determinación de tiempos de relajación de moléculas y la técnica de LT aplicada a la detección de trazas en líquidos.

1.1.1 Espectroscopía fotoacústica

La espectroscopía FA es una técnica ampliamente conocida que, aplicada en gases, es adecuada para monitorear contaminantes en la atmósfera debido a su gran sensibilidad, selectividad, rango dinámico y aplicabilidad en tiempo real. Este fenómeno se basa en excitar una muestra bajo estudio con una fuente de luz modulada o pulsada produciendo un calentamiento local en la zona iluminada y, por consiguiente, un gradiente de presión. Esta variación de presión da lugar a la formación de ondas acústicas que pueden ser medidas con transductores como piezoeléctricos o micrófonos (ver figura 1.2).

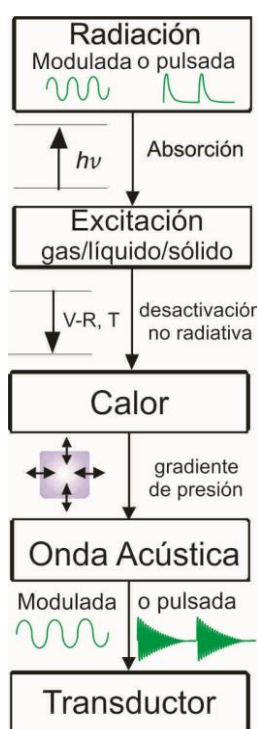


Figura 1.2: Diagrama de bloques de fenómenos involucrados en técnica FA

Dependiendo del objetivo, la detección FA puede aplicarse también a líquidos y sólidos y hacerse de forma directa o indirecta^{1,14-16}. En el caso de detección directa la onda acústica se produce en la muestra que absorbe la radiación y el transductor de presión se coloca en contacto con ella. Esta técnica es utilizada en gases, líquidos y sólidos con diferentes variantes en el montaje experimental (varían principalmente el tipo de transductor y el diseño del contenedor de la muestra). En el caso de detección FA indirecta la onda acústica se produce en un medio adyacente acoplado a la sustancia excitada. En este caso la muestra absorbente suele ser un sólido, un gel, partículas o un líquido y el transductor se coloca en el medio adyacente que suele ser un líquido o un gas.

Otra forma de caracterizar la técnica FA es la forma de excitación de la muestra, que puede ser tanto una fuente coherente como una incoherente. Si bien el uso de láseres es el más

difundido para espectroscopía FA, es posible excitar con fuentes incoherentes como lámparas de xenón, de tungsteno o de mercurio en aplicaciones de análisis de trazas o el estudio de propiedades que no requieren un ancho de línea especialmente angosto¹⁵. En la actualidad, el auge de los LED de alta potencia en varios colores y de anchos espectrales cercanos a 50 nm hace posible su aplicación en experiencias de FA.^{17,18}

Una tercera forma de clasificar las técnicas FA, y las FT en general, es por la forma en que se excita la muestra pudiendo hacerse de modo continuo, pulsado o modulado según el fenómeno que se quiere estudiar^{2,16}. En este trabajo se utiliza esta última en los sistemas FA ya que la detección sincrónica con la frecuencia de modulación de la excitación permite obtener mejor relación señal a ruido¹⁴. En las secciones 1.1.1.1 y 1.1.1.2, se describen las dos técnicas FA aplicadas en esta tesis.

1.1.1.1 Fotoacústica resonante aplicada a la detección de trazas gaseosas

El uso de la espectroscopía FA en la detección de trazas de gases está ampliamente difundida^{1,2,14,15}. En este caso la excitación se realiza sobre una muestra formada por un gas absorbente en muy baja concentración (trazas) y aire o nitrógeno a presión atmosférica contenidos en una cavidad cerrada denominada *celda FA*. La cavidad debe permitir transmisión de la radiación utilizada para excitar la muestra, y un transductor, usualmente un micrófono, para medir las ondas acústicas que se generen en el sistema (ver figura 1.3).

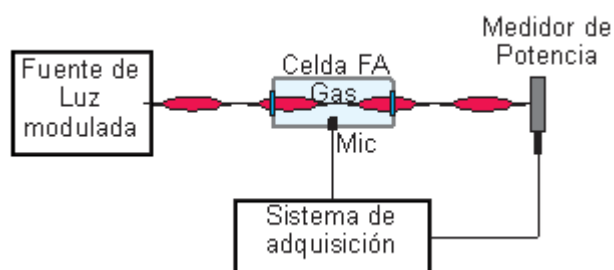


Figura 1.3: Esquema de sistema FA

Si la fuente de luz es modulada es posible excitar el gas de modo que entre en resonancia con un modo acústico de la cavidad FA. Esto permite la amplificación de la señal y a su vez, con el uso de un amplificador *lock-in*, la eliminación de ruidos asincrónicos (ruidos acústicos provenientes del ambiente y ruidos eléctricos), lo cual reduce la señal de fondo siempre presente en esta clase de experimentos.¹⁴

Para conocer la sensibilidad que tendrá la técnica en la detección de un dado gas es necesario tener presente cómo se redistribuye la energía absorbida luego de que la muestra es

expuesta a la radiación electromagnética. Para ello es necesario considerar que las moléculas del gas, al ser iluminadas con radiación electromagnética de la longitud de onda adecuada, se excitan a niveles de energía superiores (electrónicos y/o vibro-rotacionales) y que esa energía debe convertirse en cinética o *traslacional* para dar lugar al calentamiento requerido para aplicar la técnica.

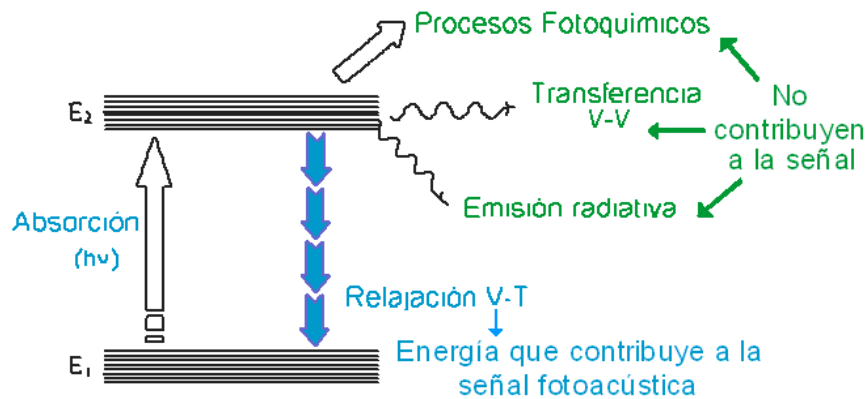


Figura 1.4: Esquema de absorción y relajación.

Sucedan varios procesos de *desactivación* que participan o interfieren en dicho calentamiento (ver figura 1.4). Entre ellos, se pueden reconocer, en forma general, tres tipos. El primer tipo es usualmente llamado *no radiativo* y considera colisiones entre moléculas. Estos procesos pueden ser:

- Relajación Vibro-Rotacional a Traslacional (V-T): suceden cuando una molécula excitada en un nivel vibro-rotacional colisiona con otra convirtiendo la energía del cuanto vibracional en energía cinética. Los tiempos típicos requeridos para relajar colisionalmente las moléculas excitadas del sistema son del orden del microsegundo a presión atmosférica.

- Relajación Vibracional a Vibracional (V-V): suceden cuando una molécula excitada en un nivel vibro-rotacional colisiona con otra con una distribución de niveles muy similar. En este caso el cuanto de energía se cede a la segunda molécula y ésta queda excitada vibracionalmente.¹⁵

El segundo tipo de procesos es llamado *radiativo* y se produce la emisión de energía radiante mediante fluorescencia y fosforescencia. Los tiempos de relajación de las moléculas excitadas por procesos radiativos son del orden de $10^{-4} - 10^{-8}$ seg para relajación de estados electrónicos excitados (fuente UV o Visible) y entre $10^{-1} - 10^{-3}$ seg para estados vibracionales (fuente IR).¹⁴

El tercer tipo de proceso es aún más lento que los anteriores y es llamado *fotoquímico*.

En el caso de excitación a estados roto-vibracionales, los dos últimos procesos no juegan un rol importante a presión atmosférica debido a que el tiempo de vida de estos es mucho mayor al necesario para una transición V-V o V-T.

Cuando la mayor parte de las moléculas excitadas se desactivan por colisiones que dan lugar a transiciones V-T, el gas sufre un calentamiento y, en consecuencia, se produce un gradiente de presión que origina la onda acústica que da nombre al efecto FA.

1.1.1.2 Fotoacústica indirecta aplicada a partículas

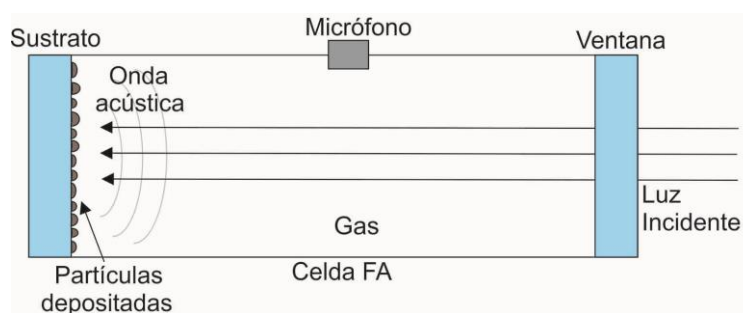


Figura 1.5: Esquema de excitación FA indirecta

Como se mencionó anteriormente, el estudio FA de partículas requiere de detección indirecta, es decir, a través de un medio fluido adyacente. Esto se debe a que los transductores usualmente utilizados en muestras sólidas o films delgados no son capaces de captar las ondas acústicas generadas en partículas individuales. Durante este trabajo se considerará el estudio de partículas depositadas sobre un sustrato que, a su vez, está en contacto con un gas. En este caso la señal FA se genera de la siguiente forma: cuando las partículas son excitadas mediante radiación, las transiciones no radiativas que se generan dan lugar a un calentamiento que puede afectar al total de la partícula o solo a su superficie. Parte de la energía térmica se transfiere al gas circundante a través de la superficie de la muestra. El calentamiento periódico del gas genera variaciones en la presión dando lugar a ondas acústicas que se miden con un micrófono (ver figura 1.5).¹⁴

Para este tipo de experiencias se requiere el uso de cavidades acústicas cerradas, al igual que en el análisis de gases, con la condición de que el gas adyacente a la muestra no absorba en la longitud de onda de excitación para no incrementar el ruido de fondo.

1.1.2 Lente térmica aplicada a la detección de trazas en líquidos

Los métodos de medición de trazas contaminantes en líquidos adquieren un creciente interés debido a la importancia de monitorear los factores (naturales y antropogénicos) que

pueden afectar el agua de ríos, lagos y napas^{19,20}. Entre ellos se encuentran la espectrofotometría de absorción atómica (AAS)²⁰, la espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado²¹, la espectrometría de masas²², la colorimetría²³, métodos electroquímicos²⁴ y combinaciones de éstas²⁵. Con el fin de alcanzar una sensibilidad y un límite de detección adecuados para la detección de trazas, dichas técnicas frecuentemente requieren pre-tratar, pre-concentrar o fraccionar por cromatografía la muestra a analizar. Esto, además de encarecer considerablemente el proceso de medición, lo vuelve inviable para monitoreo in situ debido al tiempo de procesamiento de muestras y el tamaño de los equipos. La espectrometría basada en el fenómeno de LT constituye uno de los métodos alternativos conocidos de mayor sensibilidad²⁶.

La técnica de LT consiste en excitar un compuesto absorbente disuelto en un líquido con radiación visible o UV enfocada. Si la relajación es térmica (no radiativa), el aumento de temperatura genera un gradiente de índice de refracción que da lugar a la formación de la llamada lente térmica, de distancia focal f_{LT} , en la región irradiada^{2,27}. Su potencia $\frac{1}{f_{LT}}$, está relacionada con la concentración del compuesto disuelto que se desea medir y puede ser determinada mediante dos tipos de montajes: *único haz* o *doble haz*. En el caso de haz único $\frac{1}{f_{LT}}$ se mide estudiando el desenfoque que produce la lente térmica sobre el propio haz de excitación. Esta configuración tiene ventajas, como su fácil construcción, alineación y operación, pero no permite aplicaciones de espectroscopía ya que se restringe a una única longitud de onda.² El montaje de doble haz, en cambio, es más versátil para aplicaciones de espectroscopía ya que utiliza un segundo láser (de menor potencia y longitud de onda que no excita la muestra) como haz de prueba para determinar el desenfoque generado por la lente térmica, permitiendo también aumentar la sensibilidad eligiendo adecuadamente la longitud de onda del mismo². Este esquema permite variar la longitud de onda del haz de excitación, por ejemplo utilizando un láser de colorante²⁸, o utilizar más de un láser para excitar la muestra^{29,30}. Además, la posibilidad de aplicar configuraciones tipo *mode mismatched* (haces de prueba y excitación enfocados en diferentes posiciones de la muestra) permite alcanzar sensibilidades aún más altas que en montajes de único haz o arreglos tipo *mode matched* (haces de prueba y excitación enfocados en el mismo punto de la muestra y con igual cintura).

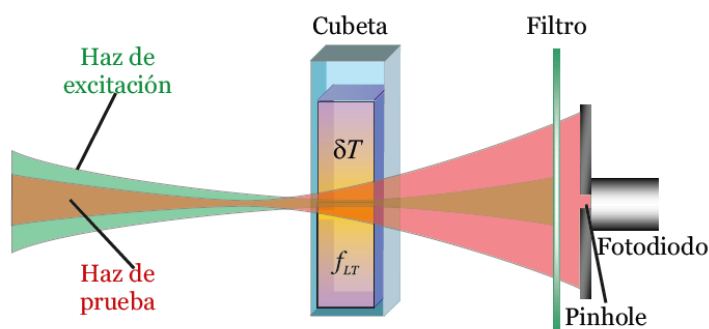


Figura 1.6: Diagrama esquemático de un dispositivo para espectrometría de LT de doble haz *mode mismatched*. El aumento de temperatura δT generado por el haz de excitación en la muestra da lugar a la formación de una lente con distancia focal f_{LT} , que se estudia mediante un haz de prueba.

En la figura 1.6 se muestra un esquema típico de lente térmica con excitación de doble haz, utilizada en esta tesis. Aquí se observa el modo usual de determinar el desenfoque generado por la lente térmica. Para ello se excita la muestra y se detecta, con un fotodiodo, la variación de intensidad de luz del haz de prueba a través de una pequeña abertura circular (*pinhole*) luego de atravesar la lente generada en la muestra. Si la excitación es modulada, da lugar a la aparición de una lente que aparece y desaparece periódicamente variando la divergencia del haz de prueba y, en consecuencia, la intensidad de luz que se mide luego del *pinhole*. De este modo se obtiene una señal periódica cuya amplitud es proporcional a la potencia de la lente generada. Si la excitación es pulsada, el máximo de la señal resulta proporcional a la potencia de la lente generada que depende de la energía depositada por pulso. En este caso la evolución temporal de la señal corresponde a la respuesta al impulso de la ecuación de difusión considerando un término fuente con distribución espacial gaussiana.²

1.2 Motivaciones y objetivos de la tesis

En las últimas décadas el deterioro del aire y el agua a nivel mundial se ha incrementado debido a un aumento de la población mundial y una falta de regulación o descuido en materia de cuidado ambiental vinculado especialmente a países en desarrollo³¹. Las fuentes de contaminación antropogénicas en agua y aire más usuales son: fábricas (sobre todo las vinculadas a industria pesada), vertederos, mineras, extracción y refinado de petróleo, grandes aglomeraciones urbanas, automotores, ganadería y agricultura entre muchas otras.^{19,31,32} La aplicación de un sistema de control y tratamiento exige un adecuado monitoreo de la atmósfera y el agua. En este marco este trabajo propone el estudio de mejoras de las técnicas FT usuales para detección de contaminantes en el agua y el aire mediante esquemas

innovadores que permitan optimizar la técnica respecto de los ya conocidos. Estas técnicas, de probada sensibilidad, amplio rango dinámico y capacidad de medir en tiempo real² tienen el potencial de cumplir con las especificaciones necesarias para monitoreo ambiental^{32,33}. Por este motivo en este trabajo se proponen diferentes arreglos experimentales y se estudian limitaciones de cada técnica, así como también otras posibles aplicaciones de las mismas. Siguiendo esta línea, en el capítulo 2 se muestran aplicaciones de la técnica FA. En primera instancia se muestra su aplicación a la detección de trazas de metano haciendo uso de una fuente de luz coherente sintonizable infrarroja (OPO). A continuación se estudian y modelan posibles variantes del sistema con el objetivo de incrementar la señal FA. Estas variantes consisten en el agregado de diversos gases (H_2O , SF_6 , CFC-114, He) para maximizar la velocidad a la que la radiación electromagnética absorbida se convierte en calor, y en consecuencia, aumentar la señal FA. Estas experiencias abren la posibilidad de hacer uso de la técnica FA para modelar y determinar tiempos propios de interacción entre gases, siendo ésta otra de las aplicaciones que puede darse a esta técnica. También se prueban dos geometrías de celdas FA, paralelepípedo rectangular y cilindro con filtros de cuarto de onda, con el objetivo de mejorar la sensibilidad del sistema. Luego, se muestran aplicaciones con excitación incoherente haciendo uso de LEDs en detección de NO_2 buscando reducir tamaño y costo del detector. En este caso también se modelan y prueban dos celdas FA con simetría distintas: esfera y cilindro. Finalmente se muestra la posibilidad de aplicar la técnica FA indirecta en la detección de partículas depositadas en sustratos transparentes utilizando una celda especialmente diseñada para reducir el ruido de fondo.

En los capítulos 3 y 4 se muestran estudios y aplicaciones de la técnica de LT para la detección de trazas en líquidos. En este caso se eligió estudiar Cr(VI) en complejo con difenilcarbocida, como aplicación a control de contaminación, y algunos colorantes de baja toxicidad para hacer pruebas sobre los equipos diseñados. En el capítulo 3 se muestra la experiencia con un láser de colorante pulsado sintonizable y, vistas sus limitaciones, en el capítulo 4 se desarrolla un nuevo sistema más compacto basado en diodos láser modulados. La posibilidad de hacer un barrido espectral de la muestra bajo estudio da lugar a la detección de sustancias interferentes o mediciones diferenciales. Es por este motivo que se agregó un segundo láser de excitación al sistema LT buscando incrementar sus aplicaciones y se modeló la señal esperada determinando limitaciones de la técnica. Finalmente se implementó un sistema de flujo que no solo aumenta la velocidad de medición y permite reacciones en flujo sino que, potencialmente, permitiría el análisis de efluentes en línea para monitoreo *in situ* de ríos o efluentes industriales.

Finalmente, en el último capítulo, se mostrarán las conclusiones y se comentarán perspectivas de trabajo en los sistemas FT mencionados.

Capítulo 2

Técnica Fotoacústica

La FA es una de las técnicas más simples que permite obtener alta sensibilidad en la determinación de concentraciones al realizar mediciones de trazas tanto en gases como en materia condensada. Existe una gran cantidad de variantes para esta técnica permitiendo resolver diferentes casos donde es importante detectar muy pequeñas cantidades así como también obtener resolución espectral y/o temporal. En este capítulo se verán diferentes montajes y aplicaciones dando una idea general de los alcances de la técnica. En particular, se mostrará una aplicación en espectroscopía en gases, en estudio de tiempos de intercambio entre moléculas y su modelado, una que utiliza una fuente incoherente (Leds) para excitar la muestra y una de FA resonante indirecta en partículas.

2.1 Introducción teórica

Como se mencionó anteriormente, la técnica FA consiste en la excitación de una muestra absorbente mediante radiación dando lugar al calentamiento del medio circundante y generando ondas acústicas que son medidas por un transductor. En esta tesis se estudiará la generación de ondas acústicas en gases con un esquema de medición que utiliza excitación modulada en resonancia con un modo acústico de la celda FA y detección sincrónica. Cabe aclarar que este montaje fue elegido ya que ha demostrado, en general, alcanzar menores límites de detección que en sistemas no resonantes o con excitación pulsada^{15,34}.

La teoría FA resonante ha sido extensamente estudiada en la bibliografía^{6,15,35-36}. Por ese motivo, aquí solo se hará un repaso del-tema y de los resultados más generales obtenidos para esta técnica.

Para modelar y comprender la formación de la onda acústica dentro de la celda es necesario recurrir a las leyes de la mecánica de los fluidos y de la termodinámica. Se supone, entonces, que se dispone de una celda FA con un gas absorbente que se encuentra iluminada con una fuente de radiación e interesa conocer los modos acústicos de la misma. Para ello se inicia definiendo la perturbación acústica $p(r, t)$ en la posición r a tiempo t en un gas como:

$$p(r, t) = P(r, t) - P_0 \quad (2.1)$$

donde $P(r, t)$ es la presión total y P_0 es su valor medio. Las ondas acústicas generadas dentro de la celda FA están directamente vinculadas a las variaciones de $p(r, t)$ y se obtienen mediante la solución de la ecuación de Helmholtz.

$$\partial_t p(\bar{r}, t) - c_s^2 \nabla^2 p(\bar{r}, t) = (\gamma - 1) \partial_t H(\bar{r}, t) \quad (2.2)$$

con $H(\bar{r}, t)$ la densidad de calor depositado por segundo (W/m^3) en la muestra debido a la excitación, c_s la velocidad del sonido y γ el coeficiente adiabático del gas. Esta ecuación de ondas no contiene explícitamente los términos de pérdida de energía debido a la viscosidad del medio y la conductividad térmica. Esto permite resolver el sistema más fácilmente y luego incluir las pérdidas como una perturbación.¹⁵

Cuando las dimensiones de la celda FA son comparables con la longitud de onda acústica se generan distintos modos de resonancia. Si asumimos una dependencia temporal $e^{i\omega t}$ para $p(r, t)$, los modos propios de la cavidad se consiguen resolviendo la parte homogénea de la ecuación 2.2 obteniendo un sistema de autofunciones p_j y autofrecuencias ω_j que dependen puramente de las condiciones de contorno del problema.

$$c_s^2 \nabla^2 p_j(\bar{r}) = -\omega_j^2 p_j(\bar{r}) \quad (2.3)$$

Para resolver la ecuación inhomogénea se propone como solución una serie combinación lineal de las autofunciones.

$$p(r, t) = \sum_j A_j(t) p_j(\bar{r}) \quad (2.4)$$

Donde A_j es la amplitud del modo j -ésimo y depende de la excitación. Si se reemplaza 2.4 en 2.2 suponiendo que $H(\bar{r}, t) = H(\bar{r}) e^{i\omega t}$ corresponde a una excitación modulada y que las amplitudes $A_j(t)$ tienen una dependencia $e^{i\omega_j t}$, se obtiene:

$$\sum_j (\omega_j^2 - \omega^2) A_j(t) p_j(\bar{r}) = (\gamma - 1) i\omega H(\bar{r}) \quad (2.5)$$

Si se consideran los modos normales como un conjunto completo de funciones ortogonales que sirven para describir la presión dentro de la cavidad, podemos multiplicar por $p_m^*(r)$ en todos los miembros de la ecuación 2.5 e integrar en el volumen (V) de la celda para despejar la Amplitud A_m .

$$A_m = \frac{(\gamma - 1) i\omega \int_V p_m^*(\bar{r}) H(\bar{r}) dV}{(\omega_m^2 - \omega^2) \int_V |p_m(\bar{r})|^2 dV} \quad (2.6)$$

Cuando en la ecuación 2.6 la frecuencia de modulación es igual a una autofrecuencia de la cavidad, se encuentra una singularidad vinculada a la falta de inclusión de las pérdidas. Para

introducirlas se utiliza un término adicional en el denominador llamado factor de calidad Q_m de la resonancia³⁵.

La densidad de calor $H(\vec{r})$ en la mayoría de los casos que trataremos, donde la absorción es muy débil, es proporcional a la intensidad del láser $I(\vec{r}) = W_L g(\vec{r})$ y puede ser escrita como

$$H(\vec{r}) = W_L g(\vec{r}) \alpha \quad (2.7)$$

donde W_L es la potencia de la luz, $g(\vec{r})$ es la distribución espacial normalizada de intensidad de la fuente de luz, cuyas unidades son m^{-2} , y α es el coeficiente de absorción del gas definido como $\alpha = \sigma N$ donde σ es la sección eficaz de absorción de la especie absorbente y N es la densidad de moléculas. Se verá en secciones subsiguientes que existen casos en que la energía absorbida no se convierte completamente en calor por lo que H no es directamente proporcional a la absorbancia. Considerando el factor de calidad Q_m y la ecuación 2.7, la amplitud del m -ésimo modo para una única especie absorbente se puede escribir como:

$$A_m = \frac{(\gamma - 1) i \omega L \sigma N W_L \frac{1}{L} \int_V p_m^*(\vec{r}) g(\vec{r}) dV}{\left(\omega_m^2 - \omega^2 + i \frac{\omega \omega_m}{Q_m} \right) V \frac{1}{V} \int_V |p_m(\vec{r})|^2 dV} = \frac{(\gamma - 1) i \omega L \sigma N W_L}{\left(\omega_m^2 - \omega^2 + i \frac{\omega \omega_m}{Q_m} \right) V} F_m \quad (2.8)$$

donde L es la longitud de la celda y F_m es llamado *integral de solapamiento normalizada* y describe cuan efectivamente se excita el m -ésimo modo de resonancia debido a su solapamiento espacial con la distribución de intensidad de la luz cuya fuente puede ser coherente (láser) o incoherente (lámparas o Leds). Si reemplazamos 2.8 en 2.4 y evaluamos en la ubicación del micrófono excitando en la j -ésima autofrecuencia se obtiene:

$$p(\vec{r}_M, \omega_j) = \left(\frac{(\gamma - 1) Q_j F_j L p_j(r_M)}{\omega_j V} + \sum_m \frac{(\gamma - 1) i \omega_j L F_m}{\left(\omega_m^2 - \omega_j^2 + i \frac{\omega_j \omega_m}{Q_m} \right) V} p_m(r_M) \right) \sigma N W_L \quad (2.9)$$

donde el primer término en el paréntesis corresponde a la amplitud del j -ésimo modo de resonancia y la sumatoria restante corresponde a términos fuera de la resonancia. Al observar la ecuación 2.9 se encuentra que para frecuencias ω_m lejanas a la de resonancia ω_j y altos valores de Q_j (mayores que 50³⁵) los términos de la sumatoria son despreciables.

Sabiendo que la señal FA es igual a la presión multiplicada por una constante que representa la respuesta del micrófono y agrupando adecuadamente las constantes se obtiene

$$S(r_M, \omega_j) = C(\omega_j) \sigma N W_L \quad (2.10)$$

donde $S(r_M, \omega_j)$ es la señal FA y $C(\omega_j)$ es usualmente llamada *constante de la celda* aunque caracteriza en forma completa al arreglo experimental, y no sólo a la celda, ya que considera

al resonador acústico con la frecuencia de resonancia seleccionada, la posición y sensibilidad del micrófono y el perfil del haz láser con su locación espacial. Esta constante describe la sensibilidad del resonador FA a una dada frecuencia de resonancia. Se puede notar que $C(\omega_j)$ es inversamente proporcional a la sección transversal de la celda L/V . Sin embargo, en el caso de una celda cilíndrica, el diámetro mínimo está limitado por la sección del haz láser ($g(\bar{r})$).

Una de las variables de mayor importancia a la hora de determinar la sensibilidad del sistema FA es el factor de calidad Q cuya inversa es también llamada factor de pérdidas. Si se supone una modulación de la excitación a una de las autofrecuencias de la cavidad, la energía de muchos ciclos se acumula en la onda estacionaria generada y la celda funciona como un amplificador acústico. La amplificación de señal obtenida está determinada por las pérdidas en el resonador. Luego de un transitorio inicial en que la energía se acumula en la onda acústica, se alcanza una onda estacionaria en la cual la energía ganada debido a la absorción de fotones se equipara a las pérdidas debidas a diferentes procesos de disipación en cada ciclo. Q indica cuantas veces se amplifica la señal al excitar en resonancia respecto al caso no resonante. De este modo se define Q como:

$$Q = \frac{2\pi \text{energía acumulada}}{\text{energía perdida en un ciclo}} \approx \frac{f}{\Delta f} \quad (2.11)$$

donde f corresponde a la frecuencia definida como $f = \omega/2\pi$ y Δf es el semiancho del pico de resonancia obtenido a $1/\sqrt{2}$ de su amplitud. La segunda igualdad en la ecuación 2.11 es válida para Q altos³⁵. Según lo mencionado, la amplificación acústica está limitada por múltiples procesos de disipación. Estas pérdidas pueden deberse a la viscosidad del medio, que actúa como fuerza de fricción, o a la transferencia de energía de la onda acústica a energía térmica debido a conducción térmica. Además existen otras fuentes de pérdida como el diafragma del micrófono, la dispersión de la onda acústica debido a obstrucciones y desviaciones dentro de la cavidad y la reflexión de las ondas acústicas en las paredes de la celda.¹⁵

Como se mencionó anteriormente, para obtener las autofunciones p_j y autofrecuencias ω_j es necesario resolver la ecuación 2.3 para las condiciones de contorno adecuadas. En general éstas consisten en imponer que la perturbación acústica sea un extremo (máximo o mínimo), lo cual es igual a pedir que la velocidad del gas sea nula sobre las paredes de la celda. En caso de ser una celda abierta la condición corresponde a imponer que $p(r, t)$ sea nula en los extremos. A continuación se mostrarán las soluciones más usuales para celdas de diferentes geometrías.

2.1.1 Celda de geometría cilíndrica

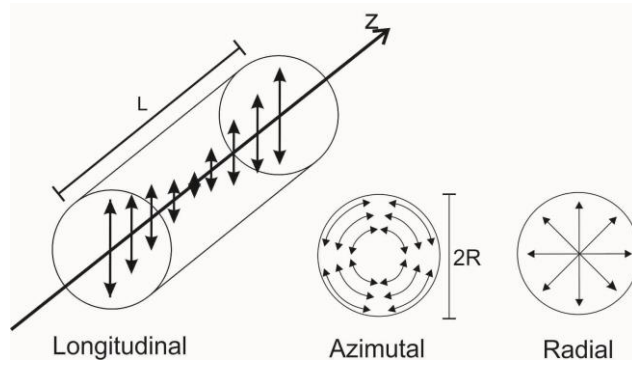


Figura 2.1: Modos de oscilación en un cilindro

En el caso de la celda FA cilíndrica cerrada en sus extremos, las autofunciones y autovalores se obtienen utilizando la ecuación 2.3 y las siguientes condiciones de contorno en coordenadas cilíndricas:

$$\left. \frac{\partial p(r, \varphi, z)}{\partial r} \right|_{r=R} \text{ y } \left. \frac{\partial p(r, \varphi, z)}{\partial z} \right|_{z=0,L} = 0 \quad (2.12)$$

donde R es el radio del resonador y L su longitud. En este caso las soluciones a la ecuación 2.3 son^{35,36}:

$$p_{jmq}(r, \varphi, z) = J_m(\pi\alpha_{j,m}r) \cos(m\varphi) \cos\left(q\pi \frac{z}{L}\right) \quad (2.13)$$

donde $J_m(\pi\alpha_{j,m})$ es la m -ésima J de Bessel de primera especie, $\alpha_{j,m}$ es el j -ésimo cero de la derivada de la m -ésima J de Bessel de primera especie dividida por π y j , m y q son índices enteros que refieren a los autovalores radial, azimutal y longitudinal, respectivamente (Ver figura 2.1). Reemplazando 2.13 en 2.3 se pueden obtener las autofrecuencias del sistema^{35,36}:

$$\omega_{jmq} = \pi c_s \left[\left(\frac{\alpha_{j,m}}{R} \right)^2 + \left(\frac{q}{L} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

En el caso en que el resonador sea de extremos abiertos, por ejemplo al introducir filtros acústicos de cuarto de onda en los extremos³⁵, las condiciones de contorno serán:

$$\left. \frac{\partial p(r, \varphi, z)}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \text{ y } p(r, \varphi, z)|_{z=0,L} = 0 \quad (2.15)$$

En este caso las soluciones serán:

$$p_{jmq}(r, \varphi, z) = J_m(\pi\alpha_{j,m}r) \cos(m\varphi) \sen\left(q\pi \frac{z}{L}\right) \quad (2.16)$$

Las frecuencias, en este caso se calculan del mismo modo que para un resonador cerrado con una corrección de extremo en la que L se reemplaza por $L + 0,6R$ ³⁷.

Por lo mencionado puede notarse que los patrones de onda estacionaria son diferentes si el resonador está abierto o cerrado dado que en el primer caso en sus extremos hay nodos y en el segundo hay anti-nodos.

2.1.2 Celda de geometría paralelepípedo rectangular

Para un paralelepípedo rectangular de lados a , b y L las condiciones de contorno son:

$$\left. \frac{\partial p(x, y, z)}{\partial x} \right|_{x=0,a} = 0, \quad \left. \frac{\partial p(x, y, z)}{\partial y} \right|_{y=0,b} = 0, \quad \left. \frac{\partial p(x, y, z)}{\partial z} \right|_{z=0,L} = 0 \quad (2.17)$$

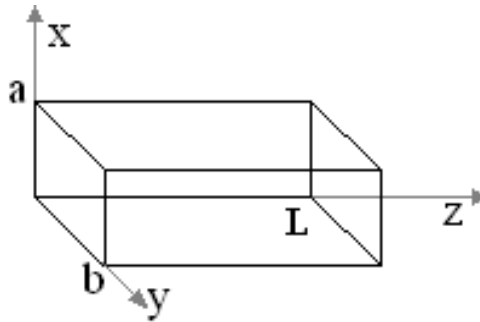


Figura 2.2: Sistema de referencia de paralelepípedo rectangular

En este caso las autofunciones están dadas por:

$$p_{lmn}(x, y, z) = \cos\left(\frac{l\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \cos\left(n\pi \frac{z}{L}\right) \quad (2.18)$$

siendo l , m y n los índices enteros positivos que indican la autofunción o modo resonante. En este caso las frecuencias de resonancia son:

$$\omega_{lmn} = \pi c_s \left[\left(\frac{l}{a}\right)^2 + \left(\frac{m}{b}\right)^2 + \left(\frac{n}{L}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

Cabe destacar que para excitar este tipo de geometría, no es conveniente utilizar un láser que atraviese la celda paralelamente a alguno de los ejes. Esto se debe a que al calcular la integral de solapamiento, definida en 2.8, utilizando las autofunciones de la cavidad y un haz cuya distribución $g(r)$ es transversal a la dirección de propagación, el resultado que se obtiene es 0, es decir, los modos correspondientes a dicho eje no serán excitados. En la figura 2.3 se muestra una forma posible de excitar esta geometría en el modo $(l,m,n) = (0,0,2)$ sin pasar por los ejes de simetría.

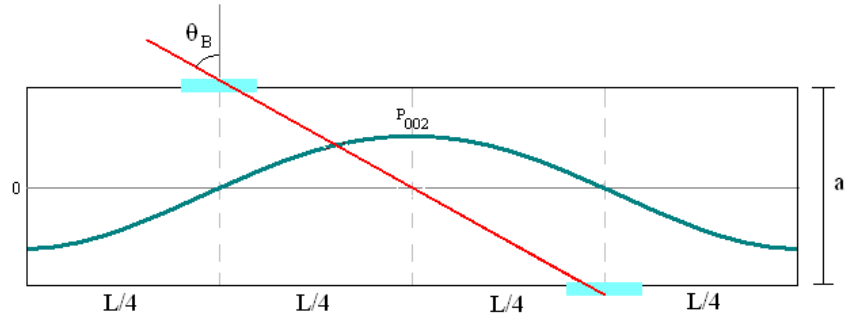


Figura 2.3: Excitación de cavidad tipo paralelepípedo rectangular

2.1.3 Celda de geometría esférica

La celda con geometría esférica cumple con la siguiente condición de contorno en coordenadas esféricas:

$$\left. \frac{\partial p(r, \theta, \varphi)}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad (2.20)$$

En este caso las autofunciones están dadas por:

$$p_{lnm}(r, \theta, \varphi) = j_l \left(\frac{z_{ln} r}{R} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.21)$$

donde la terna \$(l,n,m)\$ corresponde a los índices que indican el modo resonante de la cavidad, \$j_l\$ es la \$l\$-ésima \$j\$ de Bessel esférica, \$Y_{lm}\$ es el armónico esférico con índices \$l\$, \$m\$ y \$z_{ln}\$ corresponde a la \$n\$-ésima raíz de la primera derivada de la \$l\$-ésima \$j\$ de Bessel esférica.

Reemplazando las autofunciones en 2.3, se obtienen las autofrecuencias definidas por:

$$\omega_{lnm} = c_s \frac{z_{ln}}{R} \quad (2.22)$$

Es interesante notar que las autofrecuencias son independientes del índice \$m\$. Por cada par de índices \$l,n\$ existen \$2l+1\$ modos degenerados con la misma frecuencia \$\omega_{ln}\$. Los modos con \$l=0\$ son no degenerados y suelen ser llamados radiales. La figura 2.4 muestra el primer modo radial y un ejemplo de los primeros modos acimutales (degenerados).³⁸

Dada la dificultad de construir celdas FA de simetría perfectamente esférica por la necesidad de colocar válvulas de entrada de gas, ventanas y un micrófono, se encuentra que las frecuencias y modos de resonancia pueden ser diferentes a los calculados en forma teórica. Los autores J. B. Mehl y M. R. Moldover³⁸ evalúan estas variaciones determinando el corrimiento en frecuencia según deformación de la esfera o por el agregado de ranuras y/o ductos. Cabe considerar que el agregado de ductos y/o deformaciones en la mayoría de los

casos rompe la degeneración del sistema produciendo un desdoblamiento de los modos con iguales índices l, n .

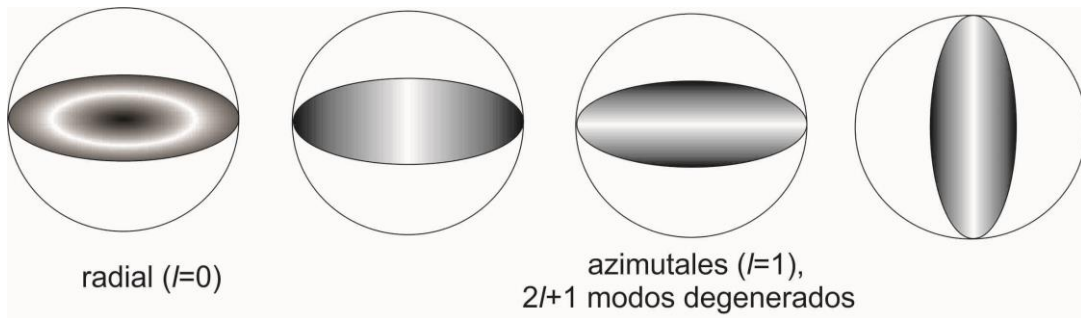


Figura 2.4: Corte transversal de la celda FA de simetría esférica. Se observa la simetría de los modos radiales y azimutales. El sombreado blanco corresponde a nodos y el sombreado negro corresponde a antinodos de presión

2.2 Características fundamentales de la experiencia fotoacústica

El montaje más usual para llevar adelante un experimento de FA requiere de 3 elementos fundamentales: una celda FA, donde se coloca el gas bajo estudio; una fuente de excitación coherente o incoherente, cuya longitud de onda debe excitar la muestra y un sistema de adquisición que permite digitalizar y procesar la señal para su posterior análisis. En las secciones 2.2.1, 2.2.2 y 2.2.3 se discutirán características de los tres elementos mencionados haciendo énfasis en aquellos tenidos en cuenta para este trabajo.

2.2.1 Celda fotoacústica

Las características de la celda son de especial interés para determinar la sensibilidad del sistema. Aquí se enumeran algunas de las más importantes que se deben cumplir en el caso de FA modulada resonante:

- Posición de las ventanas: para poder excitar la muestra gaseosa, la cavidad FA debe poseer ventanas de un material que transmita la radiación utilizada. Se determinó que éstas deben encontrarse en los nodos de presión del modo acústico que se excita ya que esto disminuye la señal de fondo sincrónica que se genera en ellas debido al calentamiento que produce la luz al atravesarlas. Otro problema a tener en cuenta, si la excitación se realiza con un láser, son las reflexiones internas que produce el haz al

pasar por las ventanas debido a que esto incrementa el ruido de fondo. Para evitarlo, se colocan las ventanas en ángulo de Brewster

- Modos de resonancia: dado que la mayor parte de las fuentes de sonido (ruido intrínseco del micrófono, ruido del amplificador, ruido acústico externo) tiene una dependencia en amplitud con la frecuencia f de la forma $1/f$, es conveniente evitar las bajas frecuencias de modulación. Debido a la respuesta de los micrófonos y moduladores mecánicos utilizados comúnmente, se establecen entre 1 y 5 KHz.³⁵

- Alto factor de calidad Q : como se dijo anteriormente, Q es un factor de amplificación inversamente proporcional a las pérdidas y, por ello, está fuertemente vinculado a la geometría de la celda elegida. Las celdas de geometría cilíndrica y esférica han sido ampliamente estudiadas dando buenos factores de calidad en muchos casos.³⁵

- Reducción de pérdidas por aberturas y obstrucciones: como se explicó anteriormente, un factor de pérdidas en la celda FA está vinculado a la dispersión de las ondas acústicas debido a aberturas y obstrucciones. Por este motivo, reducir el radio de las aberturas lo máximo posible y colocar el micrófono al ras de la pared interna de la celda FA o dentro de un resonador de Helmholtz son prácticas muy comunes para disminuir este problema.

- Micrófono: como se infiere del punto anterior, micrófonos grandes pueden también obstruir la celda FA. Por este motivo es importante hallar micrófonos pequeños y a la vez sensibles en las frecuencias deseadas y de bajo ruido. Los micrófonos más comúnmente empleados son electretes miniatura desarrollados originalmente para audífonos, que tienen alta sensibilidad en el rango audible.³⁵

- Aislamiento acústico: debido a que existe ruido proveniente del exterior, existe la posibilidad de que esto perturbe la medición o incremente el ruido de fondo. Con el fin de reducir este ruido es posible aislar acústicamente la celda con diferentes materiales especiales.³⁵

- Paredes internas: es conveniente el pulido de las paredes ya que no sólo disminuye las pérdidas causadas por fricción debidas a su aspereza sino que reducen el ruido por dispersión vinculado a reflexión de luz en imperfecciones de la superficie.³⁹

En este trabajo se tratará con diferentes geometrías de celdas: rectangulares, cilíndricas y esféricas. En todos los casos, siempre que fue posible, se tuvieron en cuenta estas recomendaciones de diseño con el fin de mejorar la sensibilidad de la técnica.

2.2.2 Fuente de excitación

En general, la fuente de radiación que se elige para excitar una muestra gaseosa debe emitir fotones cuya energía coincida con algún modo vibracional y/o electrónico de la molécula de interés. Los gases con modos activos en infrarrojo poseen espectros de absorción discretos formados por picos muy angostos correspondientes a transiciones vibro-rotacionales. En este sentido, para maximizar la absorción por parte de una muestra gaseosa, y, en consecuencia la sensibilidad de la técnica FA, es deseable que la fuente de radiación sea sintonizable y posea un ancho de línea angosto. De este modo se podría entregar la mayor parte de la radiación en una longitud de onda que coincida con un modo vibracional del gas. Por este motivo las fuentes incoherentes más usuales dan lugar a sistemas FA de menor sensibilidad y su elección se vincula más al diseño de sistemas compactos y de menor costo.

Otro factor a tener en cuenta es la forma temporal de la excitación, que puede ser modulada o pulsada, ya que esto determina en gran medida el sistema de adquisición a utilizar. Para generar una excitación periódica, que es la que se aplicará en esta tesis, lo usual es utilizar un láser continuo modulado por métodos mecánicos o por métodos electrónicos.

2.2.3 Sistema de adquisición y procesamiento

Cuando la excitación es modulada, se puede realizar detección sincrónica. Esta consiste en utilizar un amplificador *lock-in* para filtrar la señal adquiriendo únicamente la información a la misma frecuencia de la excitación. De este modo, se eliminan todos los ruidos provenientes de otras frecuencias (asincrónicos) y se reduce el ruido de fondo mejorando el límite de detección del sistema. Cuando se aplica la técnica FA resonante, es necesario excitar y medir en uno de los modos propios de la cavidad acústica. Si el factor de calidad (Q) de dicho modo es alto, el pico de resonancia es angosto y es de gran relevancia la adecuada determinación de la frecuencia correspondiente a amplitud máxima en cada medición ya que ésta puede modificarse al variar la temperatura o la masa molar de los gases que componen la muestra. Por este motivo se realiza un barrido en frecuencias y se determina el valor máximo del pico cada vez que se quiere obtener la señal FA resonante. En la figura 2.5 se observa un barrido en frecuencias típico y la curva que se ajusta (raíz de distribución de Lorentz) para determinar con menor incerteza el máximo del pico debido a que el barrido es discreto.

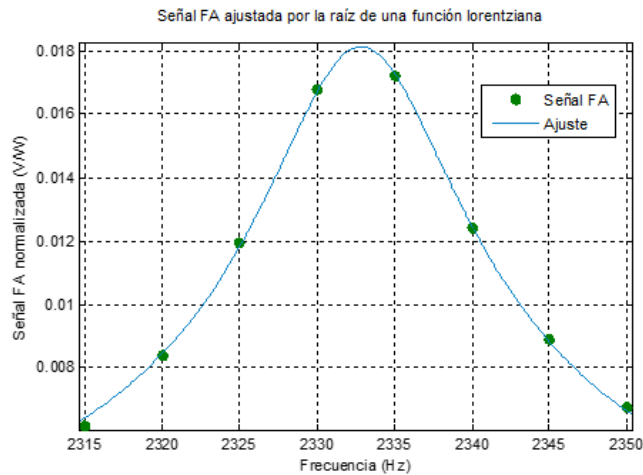


Figura 2.5: Barrido en frecuencias del modo resonante de una cavidad FA y ajuste de la raíz de una distribución de Lorentz para determinar la señal FA resonante.

Al realizar detección sincrónica mediante un amplificador *lock-in* es también posible determinar la fase de la señal FA, la cual guarda información del tiempo de respuesta de la muestra respecto al instante de excitación y varía con la concentración de gas absorbente. La figura 2.6 muestra la fase obtenida para el barrido de la figura 2.5. Para la determinación precisa de la fase se ajusta una función arco-tangente como se ve en la figura.

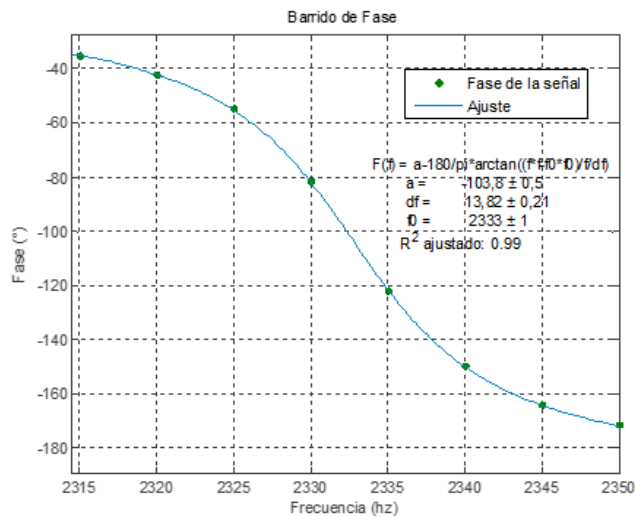


Figura 2.6: Barrido de fase con función arcotangente ajustada. f corresponde a la frecuencia de resonancia y Δf es el ancho del pico mencionados en la ecuación 2.11

Considerando lo mencionado, puede observarse que cada señal FA obtenida por detección sincrónica mediante un barrido en frecuencias posee amplitud y fase que proveen información de la concentración del sistema y de los procesos involucrados en la generación de la señal. Por este motivo, en este trabajo, las señales FA son tratadas como vectores con magnitud

dada por la amplitud y dirección y sentido dada por la fase. Es por este motivo que la resta del ruido de fondo, determinado al medir la señal en la cavidad en ausencia de gas absorbente, se debe realizar vectorialmente.

2.3 Técnica fotoacústica resonante aplicada a detección de metano

El efecto invernadero se produce cuando la radiación que llega al planeta no puede escapar debido a que las moléculas de varios gases la atrapan y la irradian nuevamente a la atmósfera impidiendo que se libere al espacio. Este proceso da lugar al calentamiento global que consiste en el aumento potencial de gases de efecto invernadero generando un aumento de la temperatura media en el planeta. El interés de monitorear metano en este trabajo se debe principalmente a su importancia como gas de efecto invernadero y a su gran incremento en las últimas décadas. Su concentración actual es de aproximadamente 1.8 ppmV⁴⁰, donde ppmV (partes por millón en volumen) es la unidad utilizada en trazas para caracterizar pequeñas concentraciones y se calcula a partir de la presión en atmósferas multiplicando por 1 millón. ([ppmV] = [atm] 10⁶). Se espera que el metano contribuya en un 18% al calentamiento global total en los próximos 50 años. Además, participa directamente en la formación de ozono troposférico, que es en sí mismo un gas de efecto invernadero.⁴¹

El metano es emitido por una variedad de fuentes relacionadas con los humanos (antropogénicas) y naturales. Las actividades humanas forman aproximadamente el 60%⁴² de las emisiones de metano globales. Las fuentes antropogénicas de mayor importancia son vertederos, sistemas de gas natural y petróleo, minería de carbón, agricultura, ganadería, quema de combustibles fósiles y quema de biomasa.⁴⁰ Por todo lo mencionado, es de interés el desarrollo de sistemas simples capaces de medir bajas concentraciones, permitiendo así el monitoreo de las numerosas fuentes de metano vinculadas al hombre como parte de un proceso para mitigar la producción de este gas en los años venideros.

2.3.1 Espectro del metano

La molécula de metano CH₄ está formada por 5 átomos dispuestos en forma de tetraedro. Por su pertenencia al grupo puntual T_d, presenta cuatro modos vibracionales que se dividen en dos triplemente degenerados, activos en infrarrojo, denominados convencionalmente ν_3 y ν_4 , y otros dos, inactivos en infrarrojo, uno doblemente degenerado denominado ν_2 y uno no degenerado ν_1 (ver figura 2.7).

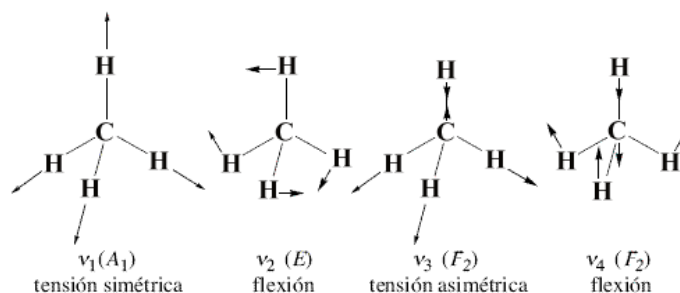


Figura 2.7: Modos vibracionales del metano ^{43,44}

Los modos de flexión ν_2 y ν_4 están asociados a los números de onda 1533 y 1311 cm^{-1} respectivamente. Por otro lado, los modos de tensión ν_1 y ν_3 se vinculan a 2917 y 3019 cm^{-1} respectivamente, siendo estos valores cercanos al doble de los anteriores. Por este motivo, las energías vibracionales del metano se agrupan en clústeres llamados *políadas* de estados, que interactúan a través de resonancias de Fermi. Por ejemplo, la primera políada, llamada *díada*, está compuesta por dos estados ν_2 y ν_4 , y la segunda políada, que es la *péntada*, está formada por cinco estados $2\nu_2$, $2\nu_4$, $\nu_2 + \nu_4$, ν_1 y ν_3 . Esta cercanía entre estados de una misma políada da lugar a transferencias muy rápidas de energía (del orden del nanosegundo) llamadas *transferencias inter-modo*. Debido a las fuertes interacciones que existen dentro de un dado clúster, en el análisis espectroscópico de cualquier estado vibracional hay que tener en cuenta todos los estados de la políada a la cual pertenece. Otra característica importante es que la transferencia de energía entre políadas ocurre esencialmente por intercambios de cuantos vibracionales ν_4 (el de menor energía)⁴⁵. Todas estas ideas permiten tener un mayor entendimiento de cómo ocurren los intercambios de energía en el metano por colisiones entre moléculas del mismo o con otro gas. Un esquema de niveles se puede observar en la figura 2.8.

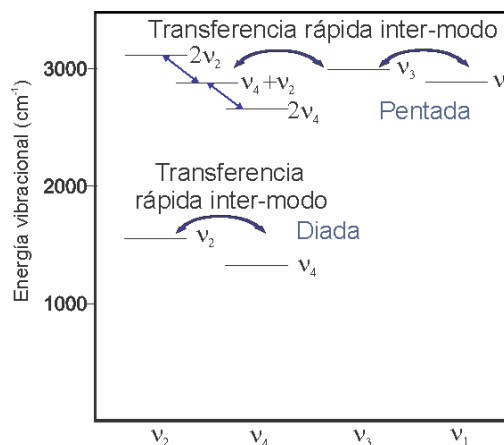


Figura 2.8: Esquema de niveles del metano.⁴⁶

El conocimiento del espectro del metano y de los procesos de transferencia de energía que ocurren entre moléculas de su especie y con otras son de gran importancia para investigar la aplicabilidad de la técnica FA en el monitoreo de dicho gas.

2.3.2 Montaje de técnica fotoacústica

En la figura 2.9 se observa el montaje utilizado para realizar la experiencia FA de detección resonante de metano. Se utilizó un láser OPO (M-Squared modelo Firefly IR, 150KHz, ancho de línea 10nm@3300 nm, sintonizable en IR de 2750 a 4200 nm) excitado por diodos de 808 nm para excitar el modo ν_3 del metano (activo IR). Si bien la emisión es pulsada a 150 Khz esta frecuencia es muy alta frente a los tiempos de relajación de las moléculas, por lo que puede ser considerado cuasi-continuo para este experimento. Otro factor a considerar es que la divergencia del haz es de 6 mrad y el diseño de las celdas utilizadas restringe el diámetro del mismo. Con el fin de reducir la divergencia del haz para asegurar una excitación más homogénea a lo largo de la celda FA, se utiliza un sistema con dos espejos curvos de focos $f_1=50$ cm y $f_2=30$ cm teniendo en cuenta que la magnificación es $M=f_1/f_2=0,6$. Una vez mejorada la divergencia, se elige una posición para la celda a 1,3 m del segundo espejo de modo que el haz sea de 7 mm de diámetro aproximadamente. Con este diámetro se asegura que el haz pasa a través de las ventanas de la celda logrando una excitación localizada.

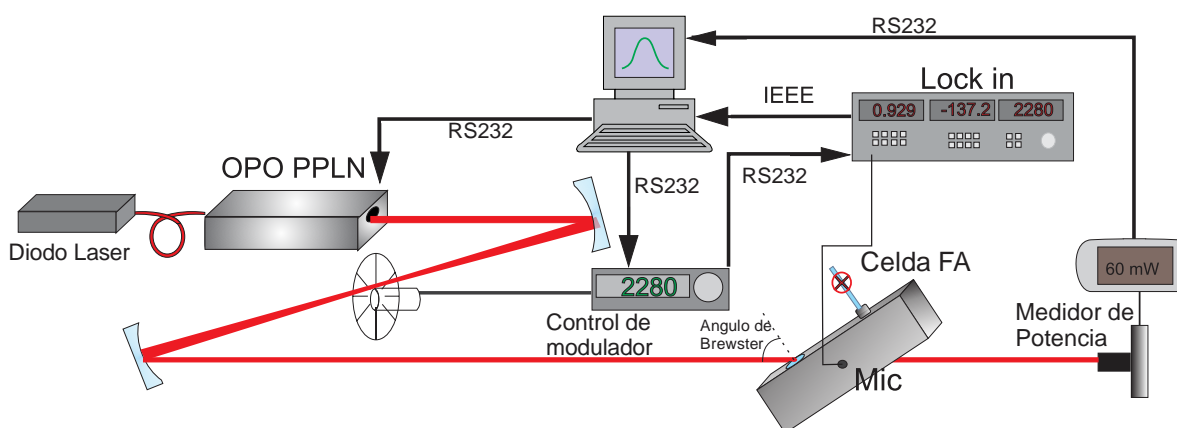


Figura 2.9: Montaje de experiencia FA para detección de metano

Para modular el láser con el fin de hacer detección sincrónica resonante, se utiliza un *chopper* Terahertz Tech Inc. modelo C-995 que puede ser controlado desde una PC.

En la primera parte de este trabajo se utiliza una celda de geometría paralelepípedo rectangular cuyo diseño contempla todas las características mencionados en la sección 2.2.1: ventanas en ángulo de Brewster localizadas en nodos del modo resonante excitado, aberturas

y obstrucciones pequeñas, micrófono electrete Knowles EK-23132 de dimensiones reducidas (150x50x19 mm), caras internas pulidas, aislación eléctrica y acústica, factor de calidad alto (169 en el modo 002) y frecuencia del modo excitado (002) entre 1 y 5KHz. En una segunda parte del trabajo se utiliza una celda cilíndrica con filtros acústicos de cuarto de onda que también cumple la mayoría de las especificaciones de diseño antes descritas. A diferencia de la celda de geometría paralelepípedo, el cilindro posee dos grandes volúmenes que incrementan las pérdidas del sistema por lo que, en este caso, el factor Q es menor (37 en el modo 001).

La señal generada por el micrófono se adquiere con un amplificador *lock-in* Stanford Research modelo SR830, que usa el optoacoplador del modulador mecánico como frecuencia de referencia, permitiendo realizar la detección sincrónica.

Para cada adquisición se obtiene la potencia del láser con un medidor térmico Gentec modelo XLP12-15-H2. Esto es necesario ya que, como se vio en la ecuación 2.9, la señal FA es proporcional a la potencia.

Para automatizar la adquisición de datos el OPO, el modulador mecánico, el medidor de potencia y el amplificador *lock-in* se conectaron a una computadora y se desarrolló un programa en Matlab para controlar todas las características de la adquisición (longitud de onda del OPO, frecuencia de modulación del *chopper*, tiempo de integración del *lock-in*, cantidad de mediciones, etc). Esta automatización permitió llevar adelante los barridos en frecuencia mencionados en la sección 2.2.3 evitando errores en la determinación del máximo de los picos de resonancia y en su fase.

Para limpiar e introducir mezclas de gases dentro de la celda FA se utiliza una línea de vacío conectada a una bomba difusora (Edwards) y una bomba mecánica rotatoria (Sargent Welch). Para medir la presión de las cargas de gas en la celda se dispone de dos medidores que funcionan en diferentes rangos con distinta precisión: un micropirani-Piezo (MKS 901P LLT) y un manómetro de capacitancia (MKS Baratron 622). La señal del primero varía entre 1 V y 10 V, donde 1 V corresponde a 10^{-8} atm y 8,81 V a 1 atm. El error para presiones mayores a 0,13 atm puede alcanzar el 10%. El manómetro Baratron permite medir entre $6,6 \cdot 10^{-5}$ atm y 0,13 atm con un error de 1% siendo 0V correspondiente a $6,6 \cdot 10^{-5}$ atm y 10 V a 0,13 atm.

Para preparar las mezclas de gases, primero se vacía la celda hasta alcanzar 10^{-8} atm, luego se carga el gas a caracterizar (baja presión) y por último se termina de llenar hasta alcanzar presión atmosférica con un gas *buffer* no absorbente, que puede ser aire cromatográfico o nitrógeno. Para ello se utiliza metano puro (Alphagaz, 99%) o una mezcla

certificada de metano diluido en nitrógeno (L'Air Liquide, 330 ppmV), aire cromatográfico (L'Air Liquide, 99.5 %) y nitrógeno (L'Air Liquide, 99,9990% de pureza). Todas las preparaciones se realizan en orden creciente de presión para reducir el error que se comete al prepararlas debido a muestra que puede quedar adsorbida en las paredes.

2.3.3 Primeras aplicaciones de la técnica fotoacústica a medición de metano en aire

En trabajos anteriores^{46,47} se ha visto que la presencia de oxígeno en las mediciones de metano-nitrógeno reduce la señal FA significativamente. Este efecto puede observarse en la figura 2.10 donde se encuentra una reducción de la señal cercana al 85% cuando la medición se realiza en aire con respecto a la medición en nitrógeno puro.

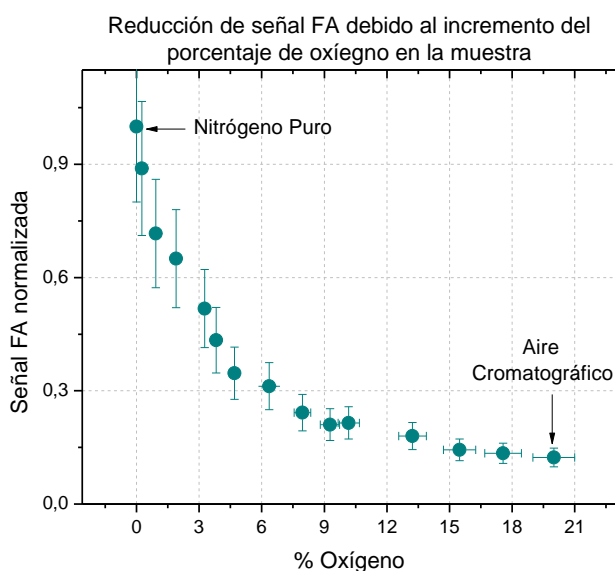


Figura 2.10: Señal FA de metano a una concentración fija obtenida al variar el porcentaje de oxígeno en el gas *buffer*.

El oxígeno es una molécula biatómica homonuclear por lo que no presenta niveles activos en IR. Sin embargo, ésta posee un nivel vibracional ν cuya energía es muy cercana a los modos de flexión del metano (ver figura 2.11). Esto da lugar a una fuerte interacción V-V entre la díada del metano y el primer nivel vibracional ν del oxígeno, cuyo tiempo de relajación a calor es largo en comparación al período de la excitación. Esto genera una reducción de la señal FA si se la compara con las obtenidas para muestras de $\text{CH}_4\text{-N}_2$.

Para comprender y modelar mejor este efecto se desarrolló un modelo cinético que permite conocer la población de cada nivel excitado y, así, determinar en forma teórica el comportamiento de la señal FA. Para ello se asumen las siguientes hipótesis.

1 – Solo se consideran intercambios de energía entre el estado fundamental, la díada y la péntada del metano.

2- Dado que la redistribución de energía dentro de una políada es casi instantánea se simplifica la representación de péntada a ν_s (incluyendo los modos de tensión simétrica y asimétrica) y $2\nu_b$ (armónicos y combinación de modos de flexión) y de la díada a ν .

3- Los intercambios de energía entre políadas y con otros gases suceden a través del cuanto de energía más bajo ($h\nu_4$)

4- Los procesos de segundo orden, que involucran interacciones entre moléculas excitadas, se consideran despreciables. Esta hipótesis, junto a la tercera, permite ignorar los niveles doblemente excitados del oxígeno.

En la figura 2.11 se observa cómo se simplifica el sistema para su modelado a partir de las hipótesis consideradas. Si se quisieran modelar los procesos de intercambio con el total de los niveles de cada molécula, sería necesario plantear un sistema de al menos 9 ecuaciones y 9 incógnitas. Sin embargo, a partir de estas hipótesis el sistema se reduce a 4 ecuaciones y 4 incógnitas lo cual es más fácil de describir y manejar computacionalmente.

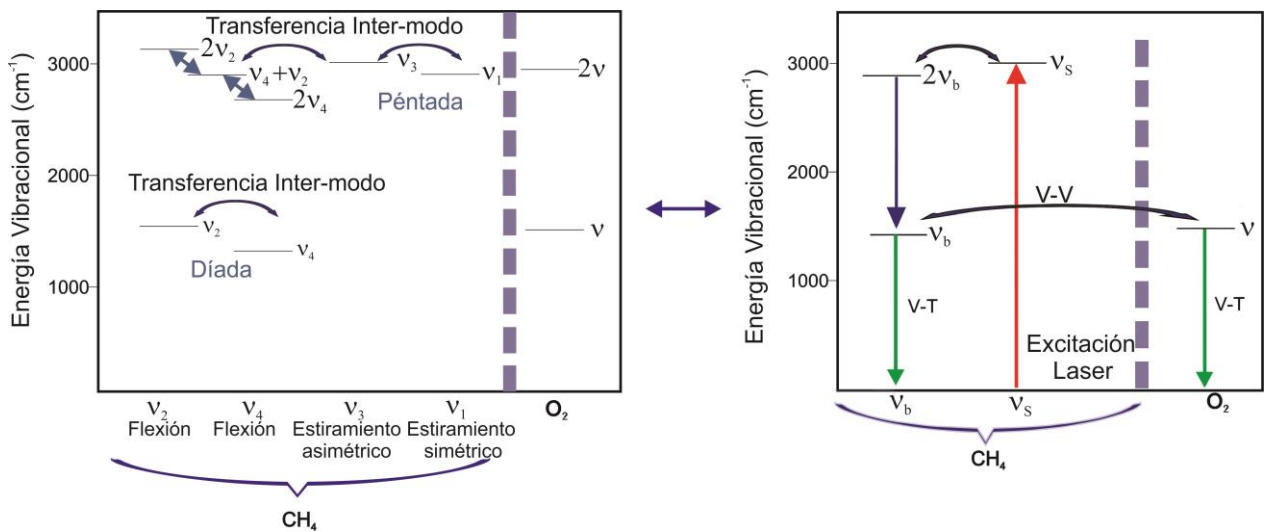


Figura 2.11: Modelo de niveles e hipótesis del modelo

Para plantear las ecuaciones necesarias para conocer la población de los niveles excitados, se deben tener en cuenta todos los procesos de transferencia de energía entre las moléculas. Para ello se describirán los intercambios de energía entre dos moléculas A y B de la siguiente manera:



donde el asterisco indica estados excitados. Si N_A^{NF} y N_B^{NF} son las poblaciones de los niveles fundamentales de A y B, respectivamente, y N_A^* y N_B^* son las poblaciones de los niveles excitados, en general, las ecuaciones que gobiernan la evolución temporal de N_A^* y N_B^* serán:

$$\frac{dN_A^*}{dt} = -kN_A^* N_B^{NF} \quad (2.24)$$

$$\frac{dN_B^*}{dt} = kN_A^* N_B^{NF} \quad (2.25)$$

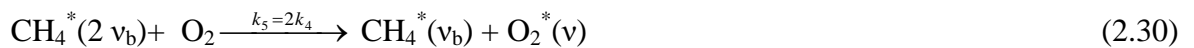
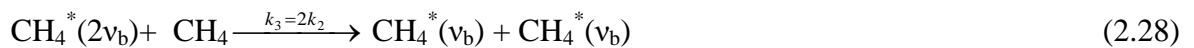
donde la velocidad del proceso está regida por $k N_A^* N_B^{NF}$ y k es la tasa de relajación que depende de la temperatura y el tipo de proceso. El signo indica si la población crece, como en el caso de N_B^* , o decrece, como en el caso de N_A^* .

A partir de esta descripción de los procesos de intercambio de energía, se plantean las ecuaciones químicas involucradas en la figura 2.11. Primeramente, se consideran los procesos de transferencia intermodo del estado ópticamente excitado ν_s al estado $2\nu_b$. Dado que son muy rápidos (nanosegundos a presión atmosférica) redistribuyen la energía acumulada por excitación en el modo ν_s a los otros modos de la penta mediante colisiones de: $\text{CH}_4\text{-CH}_4$, $\text{CH}_4\text{-N}_2$ y $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ⁴⁹ según ecuación 2.26



donde M representa CH_4 , N_2O y O_2 , k_1^M es la tasa de ocurrencia de esta transferencia debido a colisiones con la molécula M y $\text{CH}_4^*(\nu_s)$ y $\text{CH}_4^*(2\nu_b)$ indican que la molécula de metano se encuentra excitada en los niveles ν_s y $2\nu_b$, respectivamente. La diferencia entre los niveles ν_s y $2\nu_b$ (de casi 400cm^{-1}) se transforma en energía cinética.

Como se mencionó anteriormente, la transferencia de energía entre niveles de políadas ocurre a través de un cuanto vibracional de flexión. Este cuanto también coincide con el primer estado vibracional de la molécula de oxígeno dando lugar a transferencias de energía resonantes⁴⁶. Bajo esta hipótesis se pueden escribir los procesos correspondientes a las transiciones V-V del metano y el oxígeno:





donde en la ecuación 2.27, S y S' representan dos simetrías diferentes y los k_i representan las velocidades de cada proceso. Se observa en las ecuaciones 2.28 y 2.30 que $k_3=2k_2$ y que $k_5=2k_4$. Esto se debe a que aquí se considera que las constantes k_i de niveles vibracionales más altos están relacionadas con los k_i del primer nivel por un factor de escala proveniente de la teoría de perturbación en primer orden para osciladores armónicos. Esta aproximación también se aplica en los procesos de transferencia tipo V- T del siguiente modo:



donde M corresponde a los estados fundamentales de N_2 , O_2 o CH_4 . En la tabla 2.1, se muestran las velocidades correspondientes a los procesos nombrados.

Tabla 2.1: Tasas de relajación extraídas de publicaciones utilizadas en el modelo

	Tasa de relajación ($\mu\text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$)
$k_1^{\text{CH}_4}$	$530^{48}; 213^{49}; 1100^{50}; 1100^{51}$
$k_1^{\text{O}_2}$	$460^{48}; 870^{51}$
$k_1^{\text{N}_2}$	$460^{48}; 870^{50}$
k_2	$270^{46}; 228^{48}; 270^{50}; 270^{51}$
k_4	$30^{46}; 3.3^{51}$
k_6	$20^{46}; 32,7^{51}$
$k_7^{\text{CH}_4}$	1^{46}
$k_7^{\text{O}_2}$	$6,6 \cdot 10^{-5}{}^{52}; 6,3 \cdot 10^{-5}{}^{53}$
$k_7^{\text{N}_2}$	$4 \cdot 10^{-5}{}^{53}$
$k_8^{\text{CH}_4}$	$0,8^{46}; 0,76^{50}; 0,79^{51};$
$k_8^{\text{O}_2}$	$0,13^{46}; 0,14^{51}$
$k_8^{\text{N}_2}$	$0,08^{46}; 0,076^{50}$

Como se observa en la tabla 2.1, el tiempo de relajación por colisiones del oxígeno por choques con nitrógeno está en el orden de los milisegundos a presión atmosférica. Por otro lado la tasa de relajación del oxígeno por colisiones con metano es rápida a alta presión pero, a bajas concentraciones de metano (algunos ppmV) también resulta en el rango de los milisegundos. Los procesos de relajación dados por 2.32 son lentos si se los compara con los otros en los que ocurre transferencia V-T.

La construcción del sistema de ecuaciones que gobiernan el comportamiento de las poblaciones en los niveles ν_s , $2\nu_b$ y ν_b del metano y ν del oxígeno requiere de un término fuente dado por la energía depositada en el nivel ópticamente activo ν_s debido a la excitación láser. Éste está dado por $N_{CH_4}\Phi(r,t)\sigma$, donde $\sigma=1.9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ es la sección eficaz de absorción del metano, obtenida integrando el espectro del metano extraído de la base de datos HITRAN⁵⁴ sobre el ancho de línea del OPO (10 nm), $\Phi(r,t)$ es el flujo de fotones y N_{CH_4} es la población del estado fundamental de la molécula de metano (bajo la hipótesis $N_{CH_4} \gg N_{CH_4}^*$, con $N_{CH_4}^*$ la población de metano excitado). Si se considera una distribución espacial tipo *top hat* ($g(\bar{r})$ constante para $r \leq R$ y 0 para $r > R$), el flujo de fotones no tendrá dependencia radial y, para una frecuencia de modulación ω , puede ser escrito como

$$\Phi(r,t) = \frac{I_0}{h\nu} (1 + e^{i\omega t}) \quad r \leq R \quad (2.35)$$

donde I_0 es la radiación incidente y $h\nu$ es la energía del fotón del láser a 3019 cm^{-1} .

A partir de los procesos 2.26 a 2.34 y el término fuente es posible construir las cuatro ecuaciones que gobiernan el comportamiento de los niveles ν_s , $2\nu_b$ y ν_b del metano y ν del oxígeno. Estas ecuaciones se construyen con la forma de 2.24 y 2.25 teniendo en cuenta, en cada caso, todos los fenómenos que dan lugar a ganancia o pérdida de población en cada nivel.

Luego de obtener las soluciones a estas ecuaciones en forma numérica, es necesario plantear la densidad de calor depositado en el sistema $H(t)$. Dado que en este caso hay que considerar todas las transferencias V-T mencionadas (2.26, 2.32, 2.33 y 2.34), se define $H(t)$ como la suma de los aportes de energía entregada por todo los procesos involucrados:

$$H(t) = \sum_{i,M,O} h\nu_i k_i^M N_M N_O^* \quad r \leq R \quad (2.36)$$

donde $h\nu_i$ es el cuanto de energía cedido en la transición V-T i -ésima, k_i^M es la tasa de relajación V-T correspondiente a la transición i por colisiones con la molécula de especie M , N_M es la densidad de población del estado fundamental de la especie M y N_O^* es la densidad

de población excitada de la especie O . Es importante aclarar que la definición de $H(t)$ dada en la sección 2.1 consideraba que el total de la energía absorbida se convertía en calor en un tiempo corto comparado con el período de modulación ($\frac{\omega}{2\pi} \ll k_i^M N_M$)⁵⁵. La definición dada por 2.36 considera, en cambio, la energía cedida en cada proceso de intercambio.

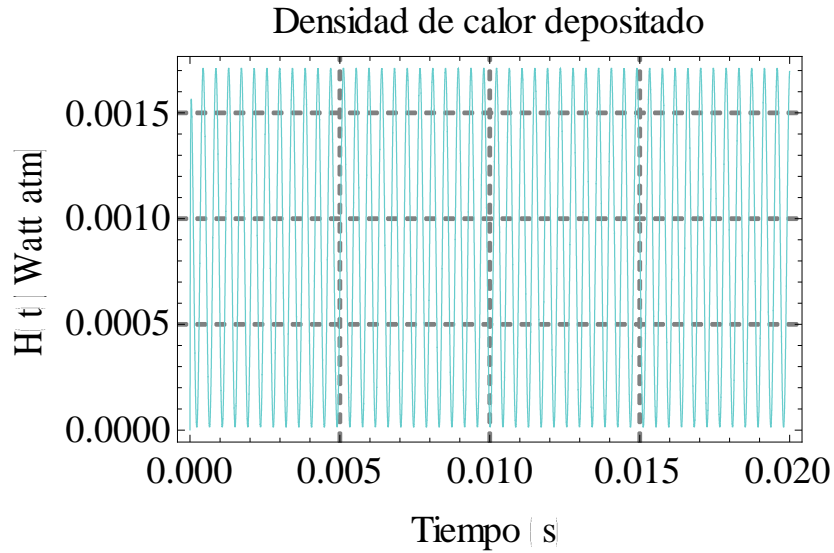


Figura 2.12: Densidad de calor depositada calculada numéricamente para una muestra de 400ppmV y una potencia pico 175 mW en una atmósfera de nitrógeno.

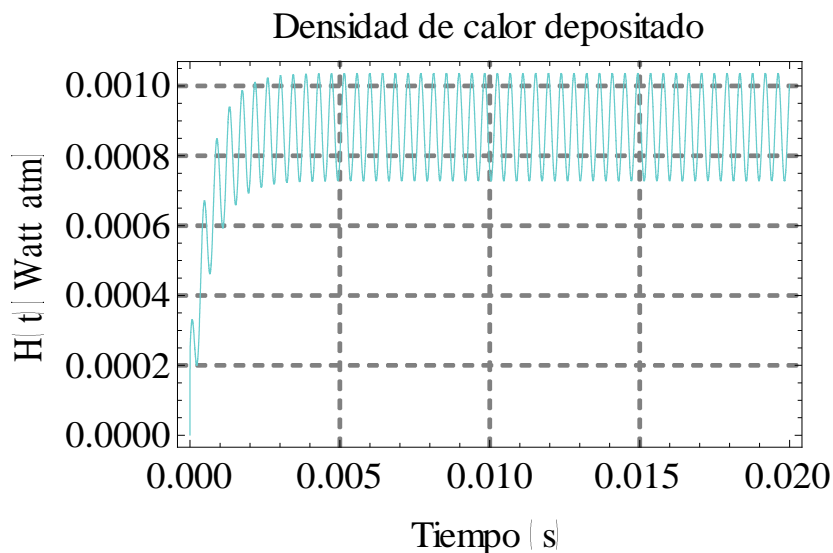


Figura 2.13: Densidad de calor depositada calculada numéricamente para una muestra de 400ppmV y una potencia pico 175 mW con aire

En las figuras 2.12 y 2.13 se observan los resultados de la densidad de calor depositada en el gas en función del tiempo en ausencia y en presencia de oxígeno, respectivamente, obtenidos por resolución numérica de las ecuaciones diferenciales mediante el programa

Mathematica 7.0. En la figura 2.12 se observa que el calor depositado varía oscilatoriamente siguiendo la excitación láser. En este caso los tiempos que dan lugar a transferencias V-T son inferiores al período de modulación permitiendo que la muestra gane y pierda el calor depositado en cada oscilación. Por otro lado, en la figura 2.13, se observa un transitorio en el cual la energía es depositada por el láser pero, debido a la lenta relajación V-T del oxígeno, ésta no se convierte en calor. A continuación, se alcanza un estacionario en el cual el oxígeno libera calor de forma no sincrónica con la modulación generando un aumento en valor medio del calor depositado. En este caso la oscilación que se observa está dada fundamentalmente por los procesos V-T del metano (ec. 2.26, 2.33 y 2.34) cuyos tiempos de relajación son más cortos que el período de la modulación.

Dado que la señal FA es sensible únicamente a las variaciones en el tiempo del calor depositado (la ec. 2.2 depende de la derivada temporal de $H(t)$) el comportamiento observado en las figuras 2.12 y 2.13 explica la disminución de señal encontrada en la figura 2.10. De este modo, en el estado estacionario para excitación *Top Hat*, se puede modelar la densidad de calor como:

$$H(\bar{r}, t) = g W_L (H_0 + H_1 e^{i\omega t}) \quad r \leq R \quad (2.37)$$

donde g representa la distribución espacial normalizada del láser, que en *Top Hat* es constante para $r \leq R$ y 0 para $r > R$, H_0 es proporcional al calor liberado en forma no sincrónica y H_1 es proporcional al calor liberado sincrónicamente que da lugar a la señal FA.

Para verificar el modelo teórico obtenido, es útil estudiar su comportamiento respecto a los datos experimentales. Esta comparación requiere de algunas consideraciones teóricas previas. Como se vio con anterioridad en la sección 2.1, la señal es proporcional a $C(\omega_j)$, la constante de la celda. Ésta caracteriza no solo su geometría y respuesta en frecuencia sino que también considera el factor de solapamiento del sistema FA para cada modo. $S(r_M, \omega_j)$ es además proporcional a la potencia de excitación por lo que, usualmente, se elimina esta dependencia dividiendo las señales FA por ella. Utilizando la definición de $H(t)$ dada por 2.37, la señal normalizada a la potencia queda definida por:

$$S(r_M, \omega_j)/W_L = C(\omega_j)H_1 \quad (2.38)$$

De este modo, conociendo $C(\omega_j)$ en forma experimental, se puede comparar el valor de H_1 obtenido en forma teórica con los datos medidos. Para obtener la constante de la celda se calibra el sistema FA utilizando una mezcla a presión atmosférica de nitrógeno y trazas de metano a diferentes concentraciones (ver figura 2.14). La pendiente de la recta de calibración obtenida permite conocer la constante de la celda utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{S(r_M, \omega_j, N_{CH_4})}{W_L N_{CH_4}} = C(\omega_{002}) \frac{H_1(N_{CH_4})}{N_{CH_4}} = \text{pendiente ajustada} = 47.1 \pm 0.6 \frac{V}{W \text{ atm}} \quad (2.39)$$

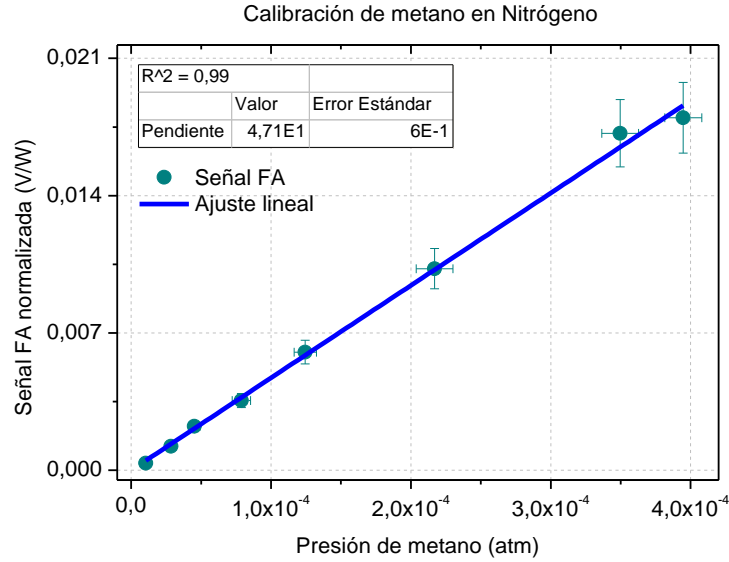


Figura 2.14: Calibración de sistema FA de metano en nitrógeno

En el caso el que el total de la energía absorbida por el metano fuera cedida al medio como calor en forma sincrónica, H_1 sería igual a σN_{CH_4} (con $\sigma = 1,9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molécula} = 4,65 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ extraído de HITRAN⁵⁴ e integrado en ancho de línea láser, 10 nm). Sin embargo, como se verá en las siguientes secciones, el nitrógeno no permite la completa liberación de la energía absorbida en forma de calor. Por este motivo, a fin de obtener la constante de la celda, se calcula en forma teórica el valor de H_1 en ausencia de O_2 . Este cálculo teórico depende de las constantes $k_1^{N_2}$, $k_1^{CH_4}$, k_2 , $k_8^{N_2}$, $k_8^{CH_4}$ cuyos valores, obtenidos por diversos autores, están listados en la tabla 2.1. Se encuentra que los valores listados para $k_1^{N_2}$, $k_1^{CH_4}$, k_2 o $k_8^{CH_4}$ pueden utilizarse indistintamente ya que su variación resulta en cambios despreciables en el H_1 calculado. A partir de lo mencionado se encuentra que la relajación de la energía absorbida depende principalmente de $k_8^{N_2}$ cuyo valor ha sido determinado por distintos autores con un dispersión de un 5%. El uso de uno u otro valor de $k_8^{N_2}$ resulta en una variación del 0.2% en el H_1 obtenido. Teniendo en cuenta que el error introducido experimentalmente es muy superior al introducido por el cálculo teórico, se calcula la constante de la celda obteniendo $C(\omega_{002}) = 10,33 \pm 0,20 \frac{V}{W \text{ atm cm}^2}$. Este valor es absoluto para este sistema y permite aplicarlo a cualquier gas, conociendo su sección eficaz de absorción.

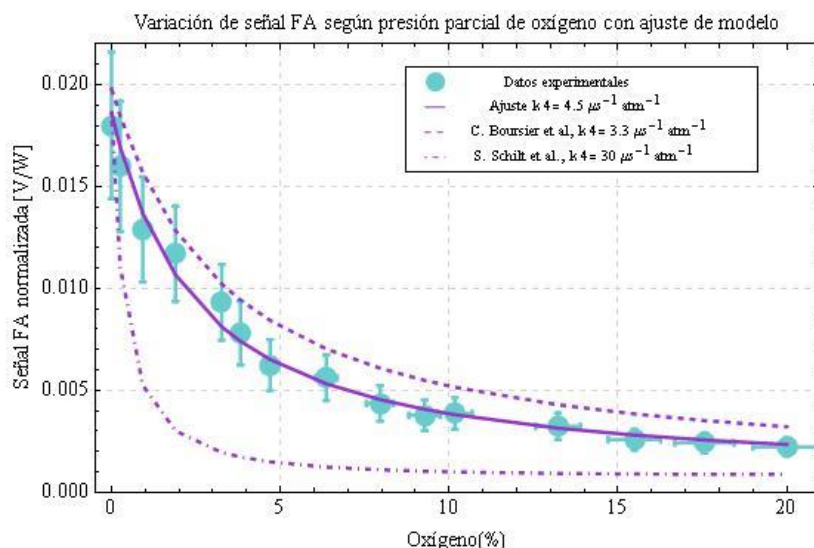


Figura 2.15: Modelo teórico superpuesto a mediciones experimentales.

Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas es posible verificar el adecuado funcionamiento del modelo teórico con el agregado de oxígeno. Para ello en la figura 2.15 se observan la superposición del modelo a los datos experimentales de la figura 2.10. Dado que la bibliografía muestra una gran variabilidad sobre el valor de k_4 (un orden de magnitud entre autores^{46,51} y ninguno de los datos permite un adecuado solapamiento entre el modelo y el experimento, se decidió hacer un ajuste y determinar un nuevo valor de k_4 . Para llevar adelante esta tarea se fijaron todos los otros k_i con los valores dados por los autores L. Doyennette et al.⁴⁸ y C. Boursier^{50,51}. Teniendo en cuenta que estos fueron realizados por un mismo grupo se consideró que son consistentes entre sí. Se verificó, de todos modos, que la modificación de los k_i a valores medidos por otros autores no modifica significativamente los resultados obtenidos. Por otro lado se observó que la variación de k_4 , correspondiente al proceso V-V responsable de la excitación del oxígeno, produce importantes modificaciones en la curva ajustada (ver figura 2.15). Se encontró que la curva se solapa con los datos experimentales en un rango de k_4 entre $4,1$ y $4,9 \mu\text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$. Se realizó un ajuste minimizando la suma de los cuadrados de las diferencias entre los datos y el modelo teórico pesadas por los errores obteniendo un valor k_4 de $4,5 \pm 0,4 \mu\text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$. Este valor, si bien no coincide con el dado por C. Boursier et al., permite inferir que los valores dados por Schilt et al han sido sobreestimados.

En esta sección se ha visto que la espectroscopía FA no solo es una técnica muy sensible que permite la detección de gases en bajas concentraciones sino que también, con la ayuda de herramientas matemáticas y modelado, permite obtener otro tipo de información sobre la muestra que se desea medir. En las siguientes secciones se verá la aplicación del modelo

mencionado para obtener mayor información sobre las interacciones del metano y el oxígeno con otros gases. El uso de la información adquirida permitiría incrementar la sensibilidad de la técnica para su potencial aplicación en detección de trazas de metano en la atmósfera.

2.3.4 Desactivación del oxígeno: agua como par colisional

Como se mencionó en la sección anterior, el oxígeno presenta una lenta desactivación colisional por choques con nitrógeno o consigo mismo. Esto genera una acumulación de energía en el nivel vibracional ν del oxígeno y una liberación asincrónica con respecto a la modulación que da lugar a una disminución en la señal FA de metano. Para contrarrestar este efecto es de utilidad el agregado de otro gas que permita acelerar la relajación por colisiones del oxígeno. Se ha encontrado que la molécula de agua posee una tasa de relajación $1,1\mu\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$ para reacciones V-T con el oxígeno ⁴⁶:



Por este motivo, y por su abundancia en la atmósfera, es de interés el estudio del agua como par colisional del oxígeno.

El agua es una molécula heteronuclear con 3 átomos perteneciente al grupo puntual C_{2v} . Presenta dos modos vibracionales de tensión, uno simétrico ν_1 : 3657 cm^{-1} y otro antisimétrico ν_3 : 3756 cm^{-1} , y un modo de flexión ν_2 : 1595 cm^{-1} . Dado que los tres modos son activos en infrarrojo, esta molécula presenta un amplio espectro de absorción. Sin embargo, se sabe que en el rango alrededor de 3000 cm^{-1} su sección eficaz es tres órdenes de magnitud menor que la del metano ⁵⁴, ya que se trata de una segunda armónica.

Para comprobar si la tasa de relajación permite una adecuada desactivación del oxígeno para bajas presiones de agua, se realiza un modelo cinético, como en la sección anterior, teniendo en cuenta las interacciones a las que son sometidas ambas moléculas. Para ello es necesario agregar nuevas hipótesis a las consideradas en la sección anterior ⁵⁶:

- Se desprecia la absorción del agua ($\sigma = 1.8 \cdot 10^{-21}\text{ cm}^2$) frente a la del metano ($\sigma = 1.6 \cdot 10^{-18}\text{ cm}^2$) y se considera a este último como la única especie absorbente

- Las presiones de agua deben ser necesariamente bajas para evitar condensación de agua. En mezclas preparadas en el laboratorio es conveniente trabajar a presiones inferiores a 0.010 atm .

- Se excluye del sistema el modo $2\nu_2$ del agua, dado que se desprecia la absorción en este modo y la población de este nivel involucra únicamente procesos de segundo orden al igual que el segundo nivel del oxígeno.

- Se excluyen del sistema los modos ν_1 y ν_3 del agua por ser de energía mayor a la péntada del metano.

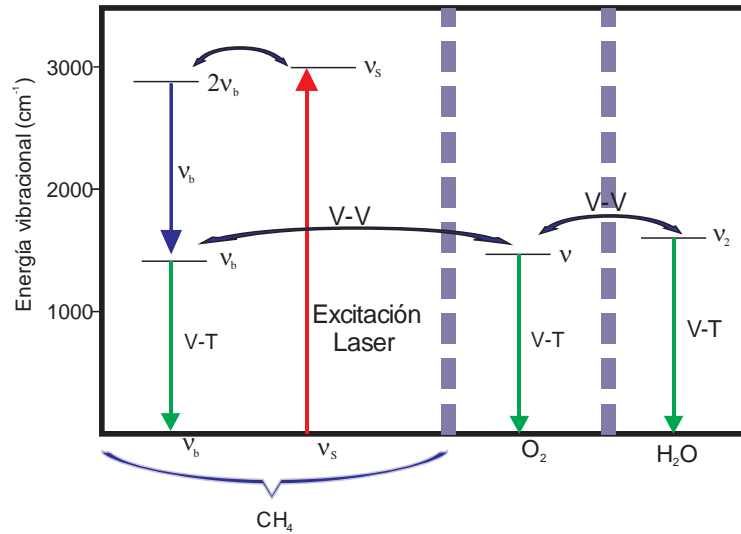
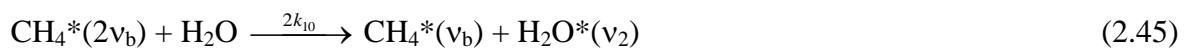
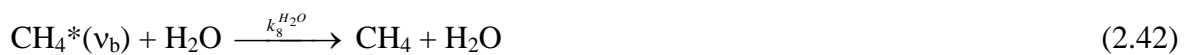


Figura 2.16: Esquema de niveles del modelo.

A partir de estas hipótesis se plantea un nuevo modelo cinético con cinco ecuaciones diferenciales en las que se agrega al sistema ya resuelto la ecuación correspondiente a la población del primer nivel vibracional excitado del agua (ν_2). (ver figura 2.16)

Hasta la fecha existen pocas publicaciones que estudien interacciones entre el metano y el agua dada la gran complejidad espectral que ambas poseen. Por este motivo, las constantes de tiempo de estas interacciones no son conocidas con precisión. Sin embargo, es posible estimarlas para incorporarlas a las ecuaciones. Si se suponen interacciones V-V y V-T por colisiones de agua con metano, los procesos son:



donde $\text{H}_2\text{O}^*(\nu_2)$ representa la molécula de agua excitada en el modo de flexión ν_2 . Los procesos 2.44 y 2.45 son factibles dada la proximidad del modo ν_b con ν_2 (difieren en menos de 100 cm^{-1}), sin embargo no se ha encontrado información sobre estas interacciones. En 2.43 y 2.45 se considera que k_{10} y $k_8^{\text{H}_2\text{O}}$ se escalan por un factor dado por el modelo del oscilador armónico perturbado por involucrar niveles más altos.

Las tasas de relajación vinculadas a interacciones del tipo V-V que involucran moléculas diferentes suelen ser del orden de $10 \mu\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$ en bajos niveles vibracionales. Por otro lado, los intercambios del tipo V-T tienen tasas del orden de $1\mu\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$ o menores. Se utilizarán estos valores como estimación para el modelo.

En el modelo también deben incluirse todas las interacciones agua - oxígeno y la relajación del agua por choques con las moléculas del sistema.



Continuando con la notación de la sección anterior, 2.46 es la desactivación V-T del oxígeno por colisiones con agua, los procesos V-V 2.47 y 2.48 son uno el inverso del otro, 2.49 es la transferencia V-V del agua al metano, inversa a 2.44 y 2.50 es la desactivación V-T del agua por colisiones con la molécula M que representa los estados fundamentales del nitrógeno, el oxígeno, el metano y el agua. En la tabla 2.2 se observan las constantes de tiempo que se agregan al modelo.

La tasa $k_8^{H_2O}$ de la reacción 2.42 se estima mayor que la del intercambio de metano con oxígeno o nitrógeno porque la molécula de agua es más grande que éstas últimas y por ello tiene mayor sección eficaz de colisión. A su vez siguiendo un razonamiento análogo, se considera $k_8^{H_2O}$ menor que $k_8^{CH_4}$ pues la molécula de metano tiene mayor sección que el agua. Esto da un valor acotado en el rango

$$0,08 \mu\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1} < k_8^{H_2O} < 0,8 \mu\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$$

La tasa $k_1^{H_2O}$ pertenece a un proceso interno de la molécula de metano por lo que es más rápido que el resto de los procesos. Se estima que el valor de esta constante debe ser análogo al de los k_1^M vistos en la sección anterior.

En el caso de la reacción 2.44, su tasa de relajación se estima análoga a la de la reacción V-V entre oxígeno y metano. La constante $k_{14}^{CH_4}$ corresponde a un proceso de relajación V-T por lo que se considera que su valor debe ser análogo al de las otras reacciones V-T con agua con constantes $k_{14}^{O_2}$ y $k_{14}^{N_2}$.

Tabla 2.2: Tasas de relajación extraídas de publicaciones utilizadas en el modelo

Tasa de relajación ($\mu\text{s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)	
$k_1^{H_2O}$	$\sim 870^a$
$k_8^{H_2O}$	$\sim 0,3^a$
k_{10}	$\sim 10^a$
$k_7^{H_2O}$	$0,8^{54}; 1,1^{53}$
k_{11}	$13,5^{52}$
k_{12}	$46^{53}; 450^{57}$
k_{13}	$\sim 10^a$
$k_{14}^{CH_4}$	$\sim 1^a$
$k_{14}^{O_2}$	$0,06^{53}; 1^{57}$
$k_{14}^{N_2}$	$1,4^{53}$
$k_{14}^{H_2O}$	$1249^{52}; 1000^{53}; 450^{57}$

^aValores Estimados

Las soluciones de este sistema se obtienen utilizando el programa Mathematica 7.0. Se encuentra que la variación de hasta 1 orden de magnitud de cualquiera de los valores estimados no modifica el resultado en forma apreciable (aproximadamente un 1% del resultado).

En la figura 2.17 se observan datos experimentales obtenidos para muestras con $4 \cdot 10^{-4}$ atm de metano, aire y diferentes concentraciones de agua en estado gaseoso. Dado que el agua presenta un espectro de absorción no nulo en $3,3 \mu\text{m}$ (ver figura 2.18), para cada muestra en 2.17, se determinó la señal FA en ausencia de metano y se restó vectorialmente como se explicó en la sección 2.2.3.

De la figura 2.17 se concluye que el modelo se superpone razonablemente a los datos experimentales teniendo en cuenta las incertezas en las mediciones y en las estimaciones de las tasas de relajación. Por otro lado se observa un incremento de la señal respecto a la muestra con solo metano y nitrógeno (indicada con una línea punteada en la figura) lo cual indicaría que la desactivación del sistema a calor resulta más eficiente con el agregado de agua. A partir del 1% de agua la señal comienza a comportarse asintóticamente haciéndose

independiente de la concentración de la misma. Por este motivo, con un porcentaje mayor al 1%, el sistema es suficientemente sensible para hacer detección de trazas de metano independientemente de la concentración de agua. Cabe destacar que la sensibilidad del sistema está dada por la constante de la celda (dependiente de parámetros ópticos, geométricos y mecánicos del experimento) y el calor liberado sincrónicamente H_1 . En la sección anterior se mencionó que la energía no era completamente liberada a calor en presencia de nitrógeno como par colisional. Aquí se observa que efectivamente la señal que se obtiene es mayor, es decir que $H_1(> 1\% H_2O - O_2 - N_2) > H_1(N_2)$ y el valor de H_1 alcanzado es el máximo posible ($4,65 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) considerando el valor de σ mencionado en la sección anterior.

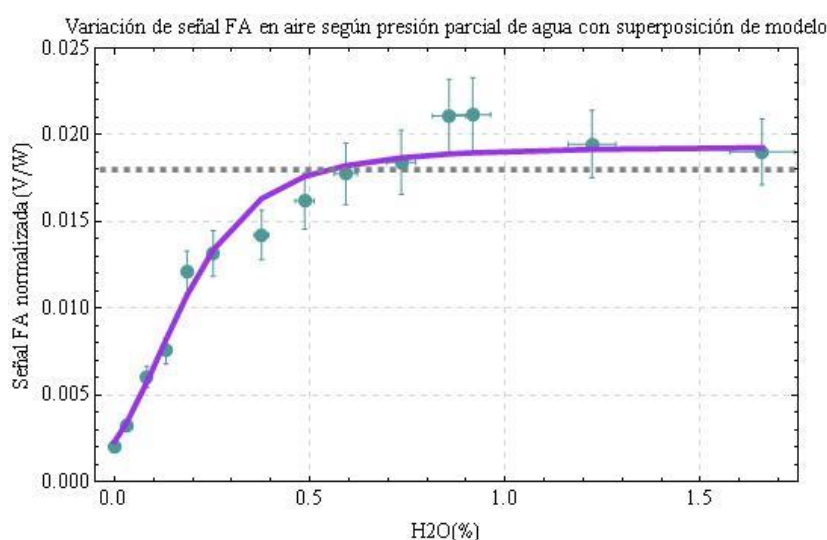


Figura 2.17: Valores experimentales que muestran el aumento de la señal FA de metano ($4 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$) en aire con el agregado de agua. Se observa el modelo teórico superpuesto a los datos. La línea punteada indica el valor de señal FA que se tiene para una muestra de metano-nitrógeno.

En esta sección se comprobó como el agregado de agua como par colisional del oxígeno permite la eficiente liberación de la energía almacenada en forma de calor dando lugar a una mayor señal FA que con aire seco. Sin embargo, se encuentra que el agua presenta algunas desventajas para su uso en este tipo de experiencias. Su baja presión de vapor a bajas temperaturas hace que no sea posible alcanzar la humedad requerida haciendo necesario calentar la celda para evitar condensación. Por otro lado, al ser el agua una molécula polar, ésta se adsorbe en las paredes de la celda FA haciendo que su presión parcial varíe en el tiempo e incrementando las incertezas en las mediciones. Esto es aún más perjudicial si se considera que la absorbancia del agua es no nula en la región de $3,3 \mu\text{m}$, coincidente con ν_3 , y

es necesario restar su señal vectorialmente para conocer la concentración de metano. Teniendo en cuenta lo mencionado, es de interés el estudio de otros pares colisionales que no presenten estas desventajas. Se estudiarán otras posibilidades en las siguientes secciones.

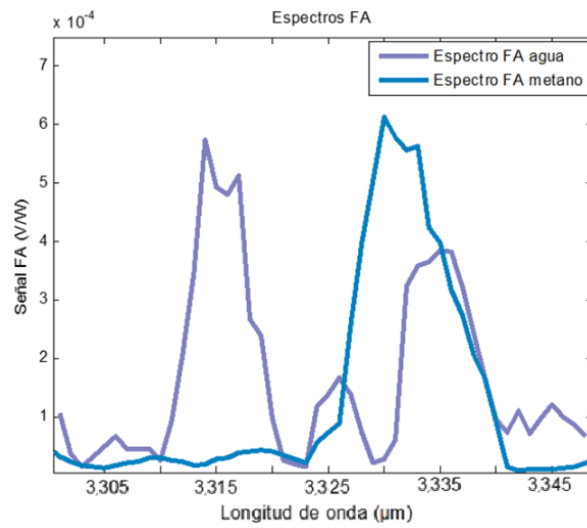


Figura 2.18: Espectros FA de metano ($1.2 \cdot 10^{-5}$ atm) y agua ($1.6 \cdot 10^{-2}$ atm) en nitrógeno obtenidos sintonizando el OPO entre 3,30 y 3,35 μm . Se observa superposición parcial entre los picos de metano y agua en 3,33 μm .

2.3.5 Desactivación del oxígeno: helio como par colisional

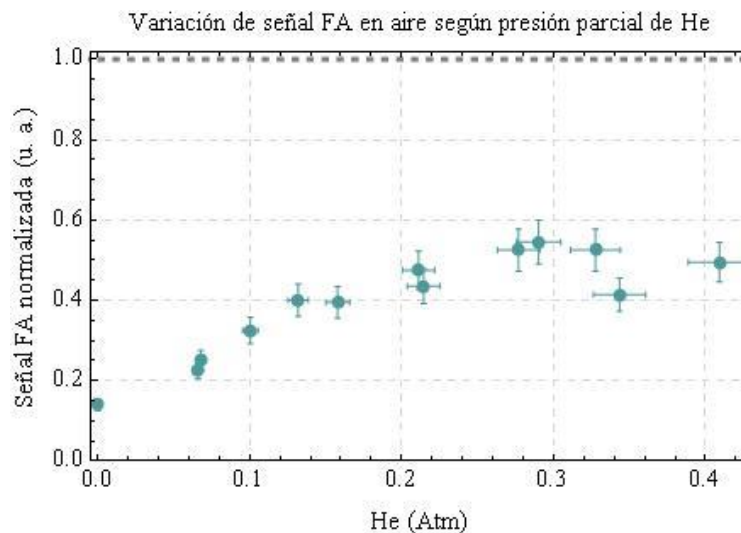
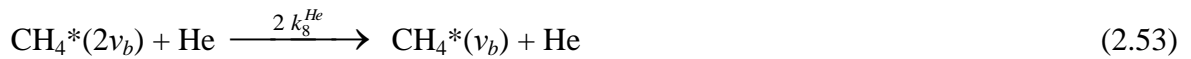


Figura 2.19: Señal FA normalizada al valor obtenido para metano-nitrógeno (indicada con línea punteada). Los datos se miden siempre a 1 atm de presión manteniendo la concentración de metano constante y variando la presión parcial de aire y helio.

El helio ha sido estudiado como par colisional del oxígeno dando buenos resultados cuando se excita metano en 1,6 μm ⁴⁶. Por este motivo, en esta sección se muestra cómo se comporta la señal FA al excitar metano en 3,3 μm en una atmósfera con aire y helio, y se formula un modelo cinético que permite comprender los resultados y, simultáneamente, brinda una herramienta para obtener constantes de relajación por colisiones que no son conocidas.

Como se observa en la figura 2.19, el helio no compensa completamente la pérdida de señal FA por presencia del oxígeno incluso a altas concentraciones.

Haciendo uso del modelo descrito en la sección 2.3.3 es posible describir este fenómeno en forma teórica. Para ello se incluyen nuevos procesos de relajación al sistema y se consideran las mismas hipótesis mencionadas anteriormente. Dado que en este caso el par colisional es un átomo simple, solo se agregan los siguientes procesos del tipo V-T⁵⁸:



En la tabla 2.3 se pueden observar las constantes de tiempo pertenecientes a los procesos mencionados. En base a ellas se vuelven a plantear las ecuaciones diferenciales del modelo y se resuelve numéricamente el sistema.

Tabla 2.3: Tasas de relajación extraídas de publicaciones utilizadas en el modelo

Tasa de Relajación ($\mu\text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$)	
k_7^{He}	0.024 ⁵⁹ ; 0.021 ⁶⁰ ; 0.031 ⁶¹
k_1^{He}	24 ⁶² ; 874 ⁶³
k_8^{He}	0,5 ⁶² ; 0,418 ⁶³ ; 0,416 ⁶⁴ ; 0,48 ⁶⁵

Debido a la gran variación en la proporción de helio respecto a la presión total, se encuentra una modificación significativa de la masa molar del gas y, en consecuencia, de la velocidad del sonido dentro de la celda FA. Esto cambia tanto la frecuencia de resonancia como las

pérdidas del sistema en cada medición.³⁵ Por este motivo, para aplicar el modelo a los datos experimentales, fue necesario establecer la frecuencia de resonancia y el factor de calidad para cada presión de helio e introducir una nueva definición para la señal FA (S):

$$S = \frac{S(r_{M,\omega_j})\omega_j}{Q_j W_L} = \frac{C(\omega_j)\omega_j}{Q_j} H_1 \quad (2.55)$$

donde S es independiente de la frecuencia de resonancia, el factor de calidad y la potencia de excitación. Bajo esta nueva definición se procedió a ajustar el modelo al experimento. Los resultados mostraron un comportamiento cualitativamente cercano al experimental utilizando los valores de la tabla (ver curvas punteadas en fig 2.20). De todos modos, se decidió ajustar las constantes de tiempo para optimizar el solapamiento con los datos experimentales. Para ello se consideraron las constantes de tiempo de los procesos vinculados al helio como parámetros. Para realizar el ajuste se procedió a fijar dos constantes con valores publicados por otros autores y se modificó levemente la tercera. Se observó que la variación de k_1^{He} y k_8^{He} no permitió un ajuste adecuado a los datos experimentales. Finalmente se procedió a variar k_7^{He} obteniendo un ajuste adecuado entre los datos y el modelo para $k_7^{He} = 0,030 \pm 0,003 \mu s^{-1} atm^{-1}$. El valor encontrado se superpone dentro del error al hallado por Parker⁶¹. Esto se observa en la figura 2.20 en que se muestra la superposición de los datos y el modelo utilizando el parámetro ajustado y los dados por los otros autores. La fuerte dependencia del modelo con k_7^{He} muestra que este proceso domina el sistema. Por este motivo se puede concluir que el canal principal para liberación de energía cinética está determinado por el intercambio V-V del oxígeno y el metano seguido de una relajación V-T del oxígeno con helio.

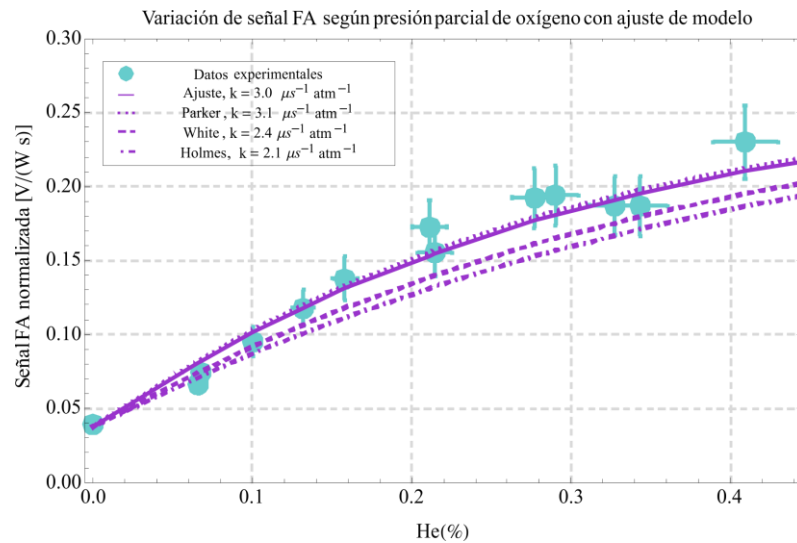


Figura 2.20: Ajuste del modelo a los datos experimentales normalizados según diferentes autores.

En esta sección se ha analizado el helio como par colisional del oxígeno determinando que no es suficientemente eficiente para liberar el total de la energía almacenada pero se mostró nuevamente la posibilidad del uso de la técnica FA para determinar constantes de tiempo para colisiones entre moléculas a través de un adecuado modelado. Por lo estudiado en las secciones 2.3.3 y 2.3.5 el oxígeno se desactiva lentamente mediante procesos V-T directos. Por los resultados de la sección 2.3.4, se deduce que es más eficiente reducir la población de oxígeno excitado mediante transferencias V-V con otra molécula con niveles cuasi-resonantes para, posteriormente, desactivar dicha molécula por procesos V-T. En este sentido, en las siguientes secciones, se mostrará que la presencia de moléculas de mayor tamaño, al poseer gran densidad de niveles vibracionales, permite este tipo de procesos.

2.3.6 Desactivación del oxígeno: CFC-114 como par colisional

La figura 2.21 muestra cómo se comporta la señal FA con el agregado de diferentes concentraciones de CFC-114 manteniendo fija la concentración de metano en $4 \cdot 10^{-4}$ atm y completando a una atmósfera con aire. Se puede observar que pasadas las 0,05 atm de CFC-114 se alcanza una señal cercana a la obtenida con una atmósfera de nitrógeno y pasada esta concentración el sistema satura entregando el total de la energía absorbida a calor al igual que en la experiencia con agregado de agua.

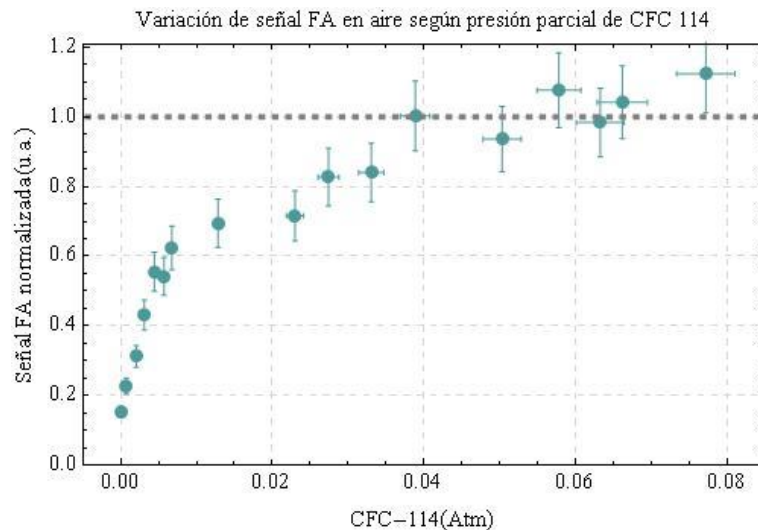


Figura 2.21: Señal FA normalizada al valor obtenido para metano-nitrógeno (indicada con línea punteada). Los datos se miden siempre a 1 atm de presión manteniendo la concentración de metano constante y variando la presión parcial de aire y CFC-114.

El comportamiento observado en este caso se puede explicar del siguiente modo. El diclorotetrafluoroetano ($C_2Cl_2F_4$) posee 18 modos vibracionales fundamentales (aproximadamente entre 100 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} ⁶⁶), múltiples sobretonos y combinaciones de modos. Esto sugiere una alta probabilidad de que existan niveles que coincidan con la díada del metano y el primer nivel vibracional del oxígeno permitiendo procesos tipo V-V. Estas interacciones, por pertenecer a sobretonos y ser entre niveles coincidentes son más eficientes y, por lo tanto, más rápidos que los procesos V-T^{15, 67} abriendo nuevos caminos para la relajación colisional del gas.

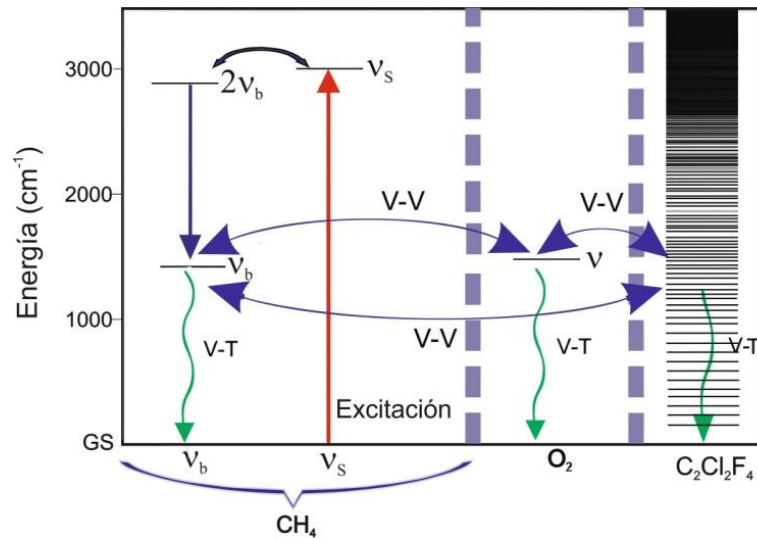
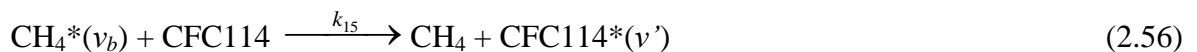


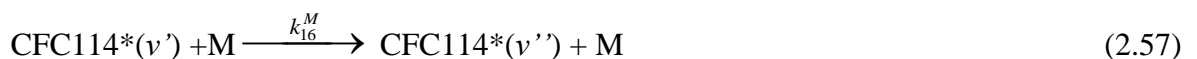
Figura 2.22: Esquema de niveles del sistema CH_4 - O_2 - $C_2Cl_2F_4$. Se observan los posibles caminos de relajación colisional.

Teniendo en cuenta que las interacciones V-T en niveles de energía altos (cercano a 3000 cm^{-1}) son altamente improbables y los intercambios V-V entre niveles excitados superiores dependen mayormente de términos de segundo orden, se consideran dos posibles caminos para la liberación de la energía almacenada (ver figura 2.22):

(1) Debido a la alta densidad de niveles de CFC-114 en 1500 cm^{-1} , existe una alta probabilidad de que ocurra un intercambio V-V con la díada de metano dada por el proceso:



donde $CFC114^*(v')$ representan a la molécula de CFC-114 excitada en algún nivel vibracional alto cercano a v_b . Si esto sucede, la energía se libera a calor mediante una relajación colisional (V-T) escalonada a través de niveles inferiores del CFC-114 descrita por.



donde $CFC114^*(v')$ representan a la molécula de CFC-114 excitada en el nivel vibracional v' , que se asume inferior pero cercano a v' . Para que la energía sea liberada por este camino se debe hacer la hipótesis de que el intercambio V-V del proceso 2.56 debe ser más rápida que las interacciones V-T del metano y que la interacción V-V con oxígeno, es decir:

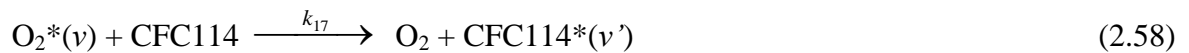
$$k_8^{N_2} N^{N_2} < k_{15} N^{CFC} \text{ y } k_4 N^{O_2} < k_{15} N^{CFC}$$

donde N^{CFC} es la concentración de CFC-114 y N^{O_2} es la concentración de oxígeno. Si este proceso se diera, especialmente para concentraciones relativamente altas de clorofluorocarbono, posiblemente se evitaría la acumulación de energía en el nivel metaestable del oxígeno ya que la dñada del metano estaría parcialmente despoblada por el intercambio con CFC-114.

(2) El segundo camino de liberación de energía corresponde la condición

$$k_7^M N^M < k_{15} N^{CFC} < k_4 N^{O_2}$$

En este caso, debido a la baja concentración de CFC-114, el primer nivel excitado del oxígeno se poblaría primero por interacciones V-V con metano y a continuación se daría el siguiente proceso:



bajo la hipótesis de que la alta densidad de niveles del CFC-114 permite la transferencia tipo V-V de un cuanto de energía del oxígeno al CFC-114. A continuación, ocurriría nuevamente una relajación colisional escalonada dada por el proceso 2.57. Otra posibilidad es que el oxígeno libere la energía acumulada por choques con CFC-114 mediante un proceso como 2.32 con una constante k_7^{CFC} . Sin embargo, al ser este último un proceso V-T será menos probable que el proceso V-V, es decir, $k_{17} > k_7^{CFC}$.

Considerando valores típicos de interacciones V-T y V-V⁴⁵ en los procesos de intercambio y relajación colisional del CFC-114 se puede observar que el camino (1) es fuertemente dependiente de la concentración de clorofluorocarbono ya que compite con el rápido proceso de intercambio entre el metano y el oxígeno. Por este motivo, a bajas presiones de CFC-114, es más probable el camino (2) de relajación. A altas concentraciones de CFC-114, por otro lado, el intercambio V-V con el metano se vuelve más probable, evitando la acumulación de energía en el oxígeno y permitiendo la rápida relajación del sistema a calor. La existencia de estos dos caminos se manifiesta en la figura 2.21 donde la señal presenta un notable cambio de pendiente a partir de aproximadamente 0,01 atm de CFC-114. No se encontró bibliografía respecto a las constantes de tiempo involucradas en los intercambios de energía entre el CFC-114 y el oxígeno o el metano. Sin embargo, considerando los resultados obtenidos

anteriormente con el modelo cinético y haciendo algunas simplificaciones, es posible hacer un ajuste para conocer posibles valores de k_{15} y k_{17} . Dado que el sistema está sobredimensionado existen múltiples combinaciones de parámetros que permiten ajustar el modelo a los datos. Por este motivo es necesario hacer algunas hipótesis previas:

- Si bien el proceso V-T dado por 2.57 representa un proceso de relajación escalonado que requiere múltiples colisiones, es relevante considerar que, una vez tomado este camino, los niveles más altos son eficientemente despoblados y la energía no puede regresar por procesos V-V a ninguno de los niveles vibracionales de las otras moléculas haciendo de éste un camino obligado. Por este motivo, a fin de simplificar el problema, se toma una única constante de tiempo para representar el decaimiento escalonado $k_{16}^M N^M$. Como este proceso involucra colisiones con todas las moléculas presentes en el gas se desprecia la diferencia entre los valores k_{16}^M para diferentes moléculas M y se ajusta un valor general que representa al proceso de decaimiento escalonado.

- Dado que, como se observa en la figura 2.21, la energía se libera completamente una vez alcanzada cierta presión de CFC-114, se puede inferir que los tiempos de relajación a calor, una vez ocurridos los caminos mencionados, son menores que el período de modulación de la excitación láser. Esto impone una cota inferior $\frac{\omega}{2\pi} \ll k_{16}^M N^M$ para la relajación V-T del CFC-114.

- Teniendo en cuenta la competencia entre los procesos de intercambio V-V metano-oxígeno y metano-CFC-114 y el quiebre existente en la figura 2.21 a 0,01 atm de CFC-114, se puede obtener un orden de magnitud para el valor k_{15} . Para ello se puede aproximar que antes de 0,01 atm ocurre el camino de relajación (2) y vale la desigualdad $k_7^M N^M < k_{15} N^{CFC} < k_4 N^{O_2}$ y que pasada esa presión debe cumplirse que $k_8^M N^M < k_{15} N^{CFC}$ y $k_4 N^{O_2} < k_{15} N^{CFC}$ como en el camino de relajación (1).

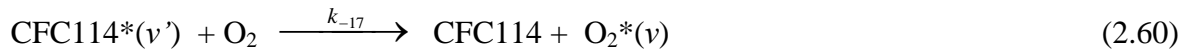
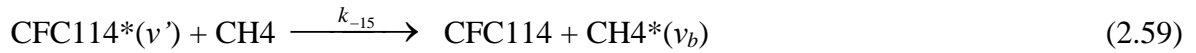
- Finalmente se puede estimar que $k_{17} N^{CFC}$ por ser un proceso V-V debe ser más eficiente que los procesos V-T del oxígeno. Más aún, dado que a partir de 0,05 atm la señal en la figura 2.21 parece saturar, es posible establecer una cota $\frac{2\pi}{\omega} \gg (k_{17} N^{CFC})^{-1} + (k_{16}^M N_M)^{-1}$ que garantice la completa liberación de la energía a calor.

Estas estimaciones dan un punto de partida a los valores de ajuste del modelo:

- $k_{15} \sim 9 \cdot 10^2 \mu s^{-1} atm^{-1}$
- $k_{16}^M N_M > 2,3 \cdot 10^{-3} \mu s^{-1}$

- $k_{17} > 0,1 \mu s^{-1} atm^{-1}$
- $k_7^{CFC} < k_{17}$
- $k_8^{CFC} < k_{15}$

Para los procesos inversos a 2.56 y 2.58 :



se usan las mismas constantes que se estimaron para k_{15} y k_{17} , respectivamente. Si bien esta última aproximación no es siempre válida, los procesos 2.56 y 2.58 siempre se presentan con sus respectivos inversos (2,59 y 2.60, respectivamente) por lo que no es posible determinar sus constantes por separado con el experimento FA realizado. De este modo las constantes utilizadas representan el intercambio de energía efectivo que ocurre entre las moléculas mencionadas. El proceso V-T de constante k_8^{CFC} se considera del mismo orden que los otros procesos k_8^M .

Con las estimaciones realizadas se calcula nuevamente un ajuste del modelo a la señal de la figura 2.21 minimizando los residuos del sistema al variar los parámetros k_{15} , k_{16}^M y k_{17} . El ajuste realizado se encuentra en la figura 2.23 obteniendo un solapamiento adecuado a los datos experimentales.

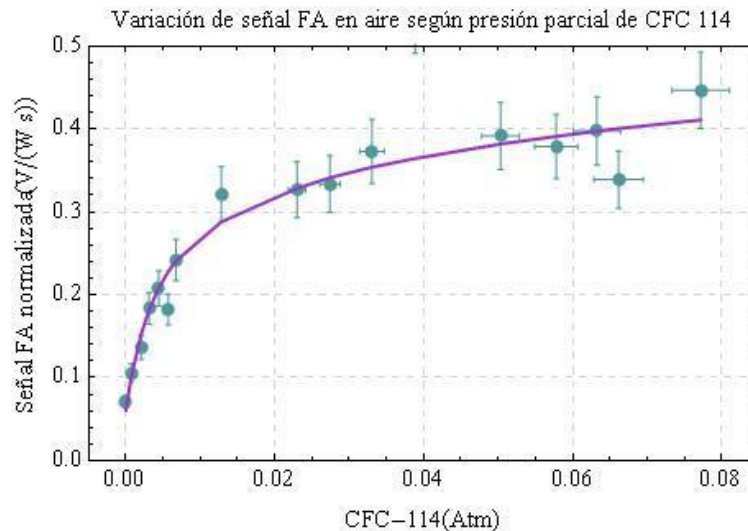


Figura 2.23: Señal FA normalizada a la potencia, la frecuencia y el factor de calidad. En todos los puntos se mantiene constante la concentración de metano y se varía la presión de CFC-114. Se observa el ajuste del modelo a los datos experimentales.

Los valores que minimizan los residuos son los que se observan en la tabla 2.4. Estos valores permiten tener una primera aproximación a las constantes de tiempo de los procesos mencionados, teniendo en cuenta que no hay bibliografía al respecto, y muestran la utilidad de una herramienta como la técnica FA para determinación de características físicas de los gases medidos.

Tabla 2.4: Tasas de relajación ajustadas.

Tasa de relajación ($\mu\text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$)	
k_{15}	$6,2 \cdot 10^2$
k_{16}^M	0,064
k_{17}	0,24
k_7^{CFC}	$\sim 0,01$
k_8^{CFC}	$\sim 0,1$

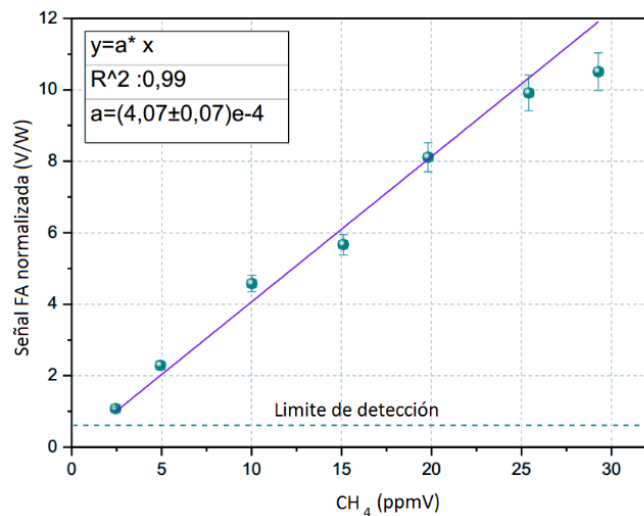


Figura 2.23: Calibración de sistema FA para metano en aire en presencia de 0,039 atm de CFC-114.

Teniendo en cuenta que pasados los 0,039 atm se obtiene una señal FA alta se toma este valor para hacer una calibración del sistema en aire cromatográfico variando la presión de metano (ver figura 2.23). Por otro lado se midió la señal de fondo utilizando sólo 0,039 atm de CFC-114 en aire. Se encontró un límite de detección de 1.5 ppmV considerando 3 desviaciones estándar respecto al valor medio del fondo. Luego se tomó una muestra de aire exterior a través de un filtro de particulado y agua y se le agregó 0,039 atm de CFC-114. La

medición reveló la presencia de $1,9 \pm 0,2$ ppmV de metano, el cual se solapa con el valor esperable en el ambiente (1,8 ppmV).

Si bien los resultados obtenidos son satisfactorios, la cercanía con el límite de detección y la sensibilidad halladas no son las más deseables si se tiene como objetivo el monitoreo permanente de pequeñas variaciones en la concentración de metano. Por otro lado, el agregado de 3,9% de CFC-114 diluye la muestra reduciendo la señal FA dada por el metano proveniente del ambiente. En este sentido es deseable que el gas a introducir requiera de menor concentración para garantizar la liberación de energía del sistema. Por este motivo es de interés probar otros pares colisionales para el metano y el oxígeno. Además, es de interés el estudio de configuraciones experimentales distintas con el fin de mejorar la sensibilidad y bajar el límite de detección.

2.3.7 Desactivación del oxígeno: SF₆ como par colisional

2.3.7.1 Modificaciones en el dispositivo fotoacústico

Con el objetivo de mejorar la sensibilidad del sistema FA utilizado en las secciones anteriores, se reemplazó la celda en forma de paralelepípedo rectangular por una de geometría cilíndrica. En la figura 2.24a) se observa un corte longitudinal de la nueva celda utilizada cuyas características son similares a la diseñada por Bijnen et al.⁶⁸. Esta 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, pistones regulables y ventanas de CaF₂, con un largo total entre extremos de la celda de 216 mm. La señal FA se mide utilizando un micrófono electrete de respuesta plana hasta 10 kHz (Knowles mod. EK-3132) ubicado en el centro de la pared interna de la celda. Este diseño posee la mayoría de las características de diseño mencionadas en la sección 2.2.1, incluyendo ventanas en ángulo de Brewster, interior pulido, frecuencia de resonancia fundamental entre 1 y 5 KHz, entradas de gas en los nodos del modo acústico, etc. Sin embargo su factor de calidad, $Q=31,0 \pm 0,1$ es bastante inferior a la celda FA utilizada anteriormente. Como contrapartida posee una ventaja útil para disminuir el ruido sincrónico por calentamiento en las ventanas mejorando el límite de detección. Esta se trata de la presencia de dos pistones de longitud regulable ubicados en los laterales. Con ellos es posible asegurar que las ventanas se encuentren en nodos de presión reduciendo el ruido proveniente del calentamiento de las mismas (ver figura 2.24b)).

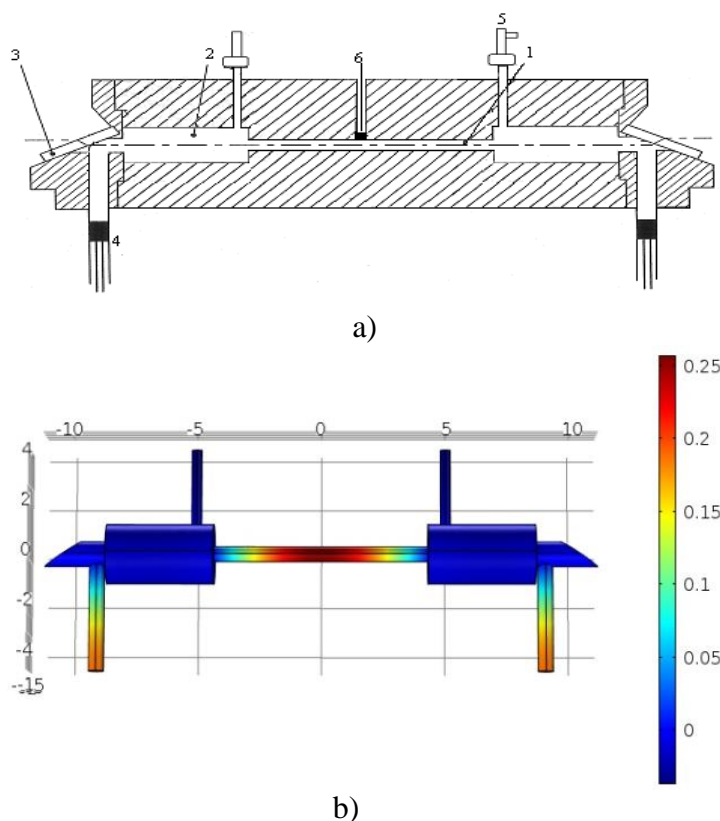


Figura 2.24: a) Celda de simetría cilíndrica. 1- resonador; 2- filtros acústicos de cuarto de onda; 3-ventanas en ángulo de Brewster; 4- pistones ajustables para suprimir el ruido de las ventanas; 5- válvula de entrada de gas; 6- micrófono. b) Primer modo resonante modelado por elementos finitos con el software COMSOL 5.1. La presencia de los pistones asegura que las ventanas estén en los nodos.

Como mejora adicional al sistema FA se colocó un espejo detrás de la celda permitiendo el re-ingreso de la luz en la misma. Esta modificación permitió duplicar la intensidad de luz dentro de la cavidad y, por lo tanto, la sensibilidad del sistema. Hecho esto se determinó la constante de la celda a partir de una calibración de metano en nitrógeno de igual modo que en la sección 2.3.3:

$$C(\omega_j) = 196 \pm 3 \text{ V W}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

Utilizando esta nueva configuración se procedió a estudiar el hexafluoruro de azufre (SF_6) como par colisional.

2.3.7.2 Hexafluoruro de azufre como par colisional

El SF_6 presenta modos vibracionales fundamentales distribuidos entre 300 y 1000 cm^{-1} ^{69,70} 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 con la díada del

metano y el oxígeno permitiendo intercambios V-V. Estas transferencias al igual que en el caso de CFC-114 pueden permitir la rápida liberación de la energía acumulada por oxígeno mediante diversos procesos.^{71,72}

En la figura 2.25 se muestra una curva de la señal FA en función de la concentración de hexafluoruro de azufre para una cantidad fija de metano ($4 \cdot 10^{-4}$ atm) y aire cromatográfico a presión atmosférica. Se observa un rápido incremento de la señal y luego un cambio de pendiente pasadas las 0,01 atm. La pendiente observada es mayor al caso del CFC-114 alcanzando más del 80% de la señal de nitrógeno en este rango de presiones e indicando menor acumulación de energía en el oxígeno. Dado que para las bajas concentraciones de SF₆ consideradas es improbable un camino V-V con el metano, es esperable que el proceso V-V con oxígeno sea más rápido que en el caso del CFC-114. Este proceso está representado por:



donde SF₆ y SF₆*(ν') representan a la molécula de hexafluoruro en su estado fundamental y en un sobretono excitado coincidente con ν del oxígeno, respectivamente.

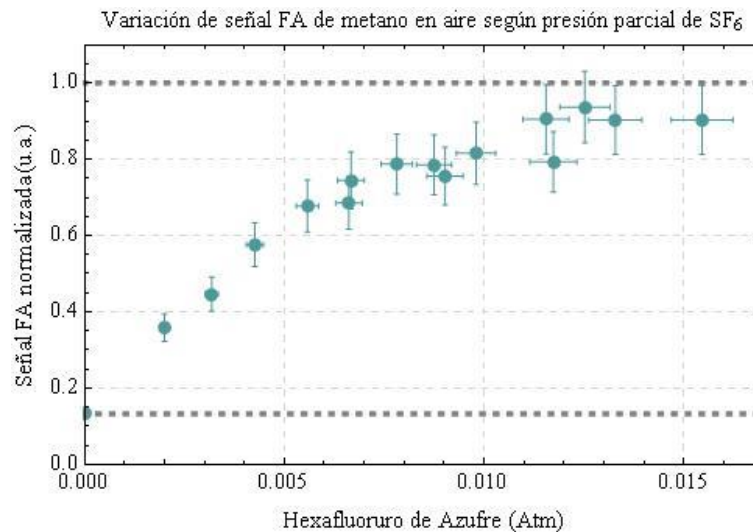


Figura 2.25: Señal FA de metano ($4 \cdot 10^{-4}$ atm) en aire con agregado de hexafluoruro de azufre. Se observan dos líneas punteadas, la inferior corresponde a la señal de metano-aire y la superior a metano- nitrógeno.

Por otro lado el proceso:



representa el decaimiento del SF₆ de un estado excitado a su estado fundamental por interacciones del tipo V-T. Steinfeld et al.⁷³ sugieren que un camino posible para el decaimiento del SF₆ excitado es la rápida redistribución de la energía por procesos V-V y V-T

a sobretonos inferiores hasta alcanzar un equilibrio luego de algunos microsegundos. A continuación ocurre un decaimiento V-T desde el nivel vibracional inferior ν_6 (363 cm^{-1}) con una constante que ronda entre 5 y $7 \mu\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$ dependiendo del par colisional. Por este motivo se espera que en este caso el decaimiento V-T del SF_6 (k_{19}^M) sea inferior a $1 \mu\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$.

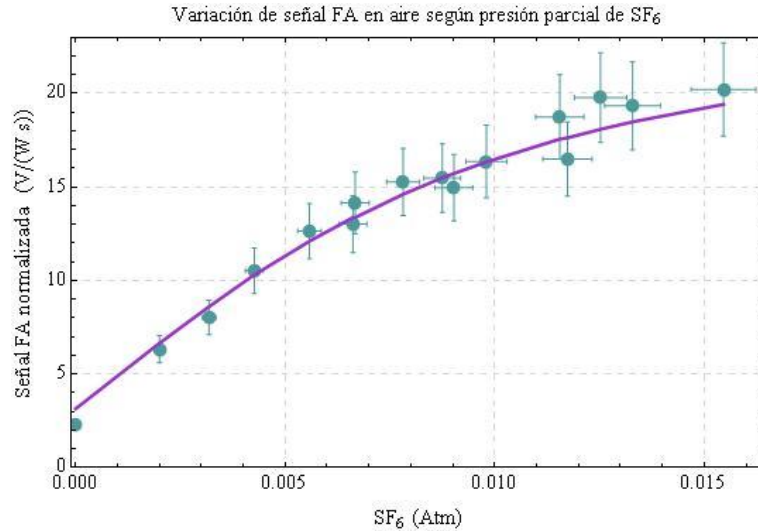


Figura 2.26: Señal FA normalizada a la potencia, la frecuencia y el factor de calidad. En todos los puntos se mantiene constante la concentración de metano y se varía la presión de SF_6 . Se observa el ajuste del modelo a los datos experimentales.

Tabla 2.5: Constantes de tiempo ajustadas.

Constantes de tiempo ($\mu\text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$)	
k_{18}	38
k_{19}^M	0,05
$k_7^{\text{SF}_6}$	0,79
$k_8^{\text{SF}_6}$	$\sim 0,1$
k_{20}	$\sim 10^3$

Considerando lo mencionado y tomando hipótesis similares a las realizadas para el CFC-114, se ajustó el modelo cinético como se muestra en la figura 2.26. En este caso se encontró una fuerte dependencia del modelo con 3 parámetros: k_{18} , k_{19}^M y $k_7^{\text{SF}_6}$, siendo el último la constante que representa la relajación V-T del oxígeno por colisiones con SF_6 . Se realizó un ajuste sobre estos valores obteniendo las constantes de la tabla 2.5. En ella se observa la

constante k_{20} que representa el proceso V-V de intercambio entre el metano y el SF₆, y fue aproximada por $10^3 \mu\text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$ bajo argumentos similares a los utilizados para el CFC-114. Las constantes obtenidas muestran que el camino preferencial de liberación de la energía es por interacciones V-V y V-T entre el SF₆ y el oxígeno, correspondientes a las constantes k_{18} y $k_7^{SF_6}$, respectivamente.

2.3.7.3 Límite de detección del sistema fotoacústico

Para conocer el límite de detección del sistema FA diseñado sin agregado de pares colisionales se calibra el sistema para la mezcla metano-aire y se obtiene la constante de calibración $(97 \pm 5) \text{ V W}^{-1} \text{atm}^{-1}$ (ver figura 2.27).

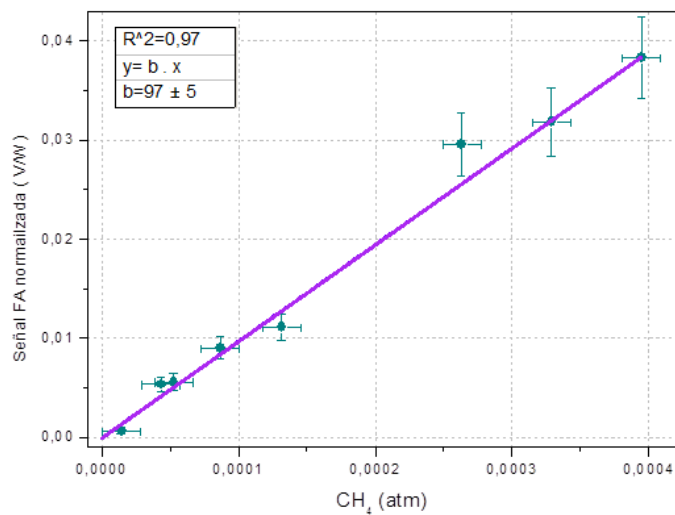


Figura 2.27: Señal FA en función de la concentración de metano y ajuste lineal

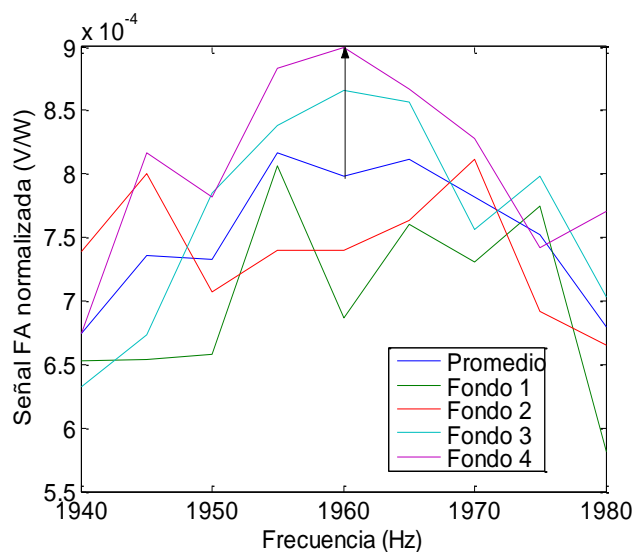


Figura 2.28: Señal FA de fondo (aire cromatográfico). La flecha indica la desviación estándar dada por 10^{-4} V/W

En estas condiciones, el límite de detección obtenido a partir de la desviación estándar (ver figura 2.28) es $(3,0 \pm 0,2)$ ppmV lo cual no es suficiente para hacer monitoreo atmosférico. Para incrementar la sensibilidad del sistema se agrega SF_6 (1.3%) en cada muestra y se mide la señal FA en función de la concentración de metano (figura 2.29). El ajuste lineal de la señal obtenida permite obtener la pendiente de calibración $(799,0 \pm 0,6)$ $\text{V W}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ del sistema en presencia de SF_6 .

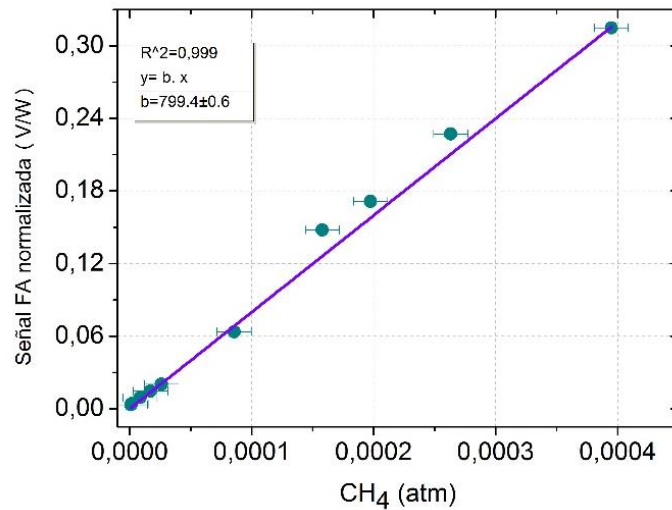


Figura 2.29: Curva de calibración del sistema $\text{CH}_4\text{-SF}_6\text{-aire}$ y ajuste lineal

Para conocer el límite de detección del sistema en presencia de SF_6 es necesario conocer la desviación estándar de la señal del fondo, en este caso, formado por una mezcla de aire y SF_6 . Para ello se introduce en la celda una presión parcial de 0,013 atm de SF_6 en 1 atm de aire y se realizan cinco mediciones en función de la frecuencia (ver figura 2.30). En este caso la desviación estándar de la señal resulta $2 \cdot 10^{-4}$ V/W.

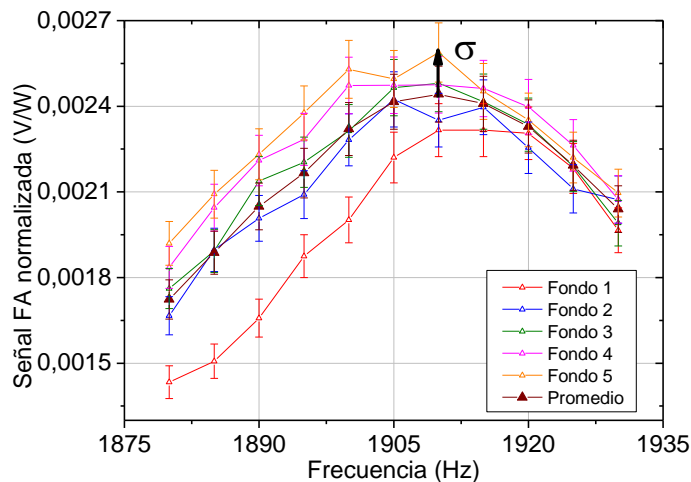


Figura 2.30: Mediciones de la señal FA de fondo para aire- SF_6 . La flecha indica la desviación estándar del fondo.

En estas condiciones, el límite de detección resulta ser $(0,75\pm 0,05)$ ppmV el cual es adecuado para detección de metano atmosférico.

2.3.8 Desactivación del oxígeno: conclusiones parciales

En las secciones previas se ha mostrado como la presencia de oxígeno en muestras de metano puede dar lugar a la disminución de la señal FA. Esto se debe a una rápida interacción V-V entre los niveles de la díada del metano y el primer nivel vibracional del oxígeno. Este nivel se manifiesta en este sistema como metaestable debido a la lenta relajación a calor por colisiones con las otras moléculas presentes en el gas. La disminución de la señal FA impide el adecuado monitoreo del metano que requiere, al menos, de un límite de detección inferior a la concentración atmosférica (1,8 ppmV). Por este motivo se buscan pares colisionales del oxígeno que permitan evitar la acumulación de energía en su primer nivel excitado facilitando la conversión de la energía absorbida en calor.

Para mejorar la comprensión de los procesos de intercambio de energía que ocurren entre las moléculas presentes en el gas, se desarrolla un modelo cinético. Este es utilizado, en primera instancia, para describir los intercambios más simples ($\text{CH}_4\text{-CH}_4$ y $\text{CH}_4\text{-N}_2$) verificando su adecuado funcionamiento al hacer uso de constantes de tiempo extraídas de la bibliografía. En segunda instancia, a medida que se hacen más complejos los intercambios, se muestra el uso del modelo para el ajuste de constantes de tiempo propias de procesos entre moléculas. En particular, se ve el caso del intercambio V-V metano-oxígeno determinado por dos autores diferentes con un orden de magnitud de diferencia. Luego se muestra la aplicación del modelo en presencia de agua lo cual incrementa la complejidad del mismo al introducir una nueva ecuación diferencial y múltiples constantes V-V y V-T entre las moléculas involucradas. En este caso se observó que el camino principal por el que se libera la energía depende de los procesos V-V y V-T entre el oxígeno y el agua. Por este motivo los procesos entre agua y metano, que se encuentran en bajas concentraciones, resultan de segundo orden y la variación de sus constantes de tiempo no influye en el solapamiento entre el modelo y los datos experimentales. Se encontró que, si bien el agua es un excelente par colisional del oxígeno ya que permite la liberación del total de la energía absorbida por el metano, presenta dificultades cuando se quiere hacer un uso práctico de la misma. En efecto, la adsorción en las paredes de la celda y la posibilidad de condensación dificultan la adecuada determinación de la presión parcial de agua en el tiempo. Por otro lado, presenta un pico de absorción interferente con el metano generando incertidumbre en la determinación de su concentración.

A continuación se estudió el agregado de diversas moléculas (He, CFC-114 y SF₆) que, por sus características, eran candidatos adecuados para ser pares colisionales del oxígeno sin presentar las desventajas del agua. En primera instancia se estudió el helio determinando que no es suficientemente eficiente para liberar a calor el total de la energía absorbida por el metano. De todos modos, se ajustó el modelo nuevamente y se comprobó su robustez verificando que las constantes de tiempo dadas por diversos autores son consistentes con los datos experimentales. Finalmente, se probaron el CFC-114 y el SF₆ que, por ser moléculas con muchos átomos pesados, poseen múltiples modos vibracionales y sobretonos de baja energía coincidentes con el primer nivel vibracional del oxígeno. Se encontró que ambas permiten la rápida liberación de la energía y se estudió, haciendo uso del modelo, el camino preferencial para la relajación del sistema a calor. En cada caso se estimaron y ajustaron constantes de tiempo dominantes permitiendo obtener una primera aproximación a estos datos, los cuales no están presentes en la bibliografía. Finalmente, se probaron ambos gases en diferentes montajes experimentales determinando que su agregado en cantidad suficiente permite alcanzar límites de detección útiles para monitoreo de metano. En particular, en este caso, se utilizó un montaje con doble pasaje para incrementar la señal permitiendo obtener un sistema más sensible y con menor límite de detección que con un único pasaje.

A partir de los resultados en estas secciones se verifica que la FA no solo es una técnica espectroscópica útil para la determinación de trazas en ambiente sino que permite la determinación de constantes de tiempo propias de interacciones moleculares complejas.

2.4. Excitación con LED en técnica fotoacústica resonante

Desde la aparición del láser se han llevado adelante múltiples experiencias FA moduladas y pulsadas haciendo uso de la especificidad que provee el uso de fuentes de luz coherentes de ancho de línea angosto. Esta particularidad permite la excitación selectiva de gases cuyos espectros de absorción presentan picos muy angostos especialmente en el infrarrojo. Como contrapartida la mayoría de fuentes láser utilizadas requieren ser sintonizables para ganar especificidad. Esto genera que los dispositivos utilizados sean de alto costo y tamaño dificultando su uso para hacer monitoreo en aplicaciones de campo. En este sentido la aparición, en las últimas décadas, de LEDs en todo el espectro visible y en UV e IR cercano, de alta potencia y ancho espectral inferior a 40 nm, provee una fuente de luz potencialmente útil para el diseño de sistemas FA compactos y con menores requerimientos. En esta sección

se mostrará el diseño y caracterización de un dispositivo FA simple basado en LEDs y se harán pruebas de funcionamiento utilizando dióxido de nitrógeno como gas absorbente.

2.4.1 Dióxido de nitrógeno

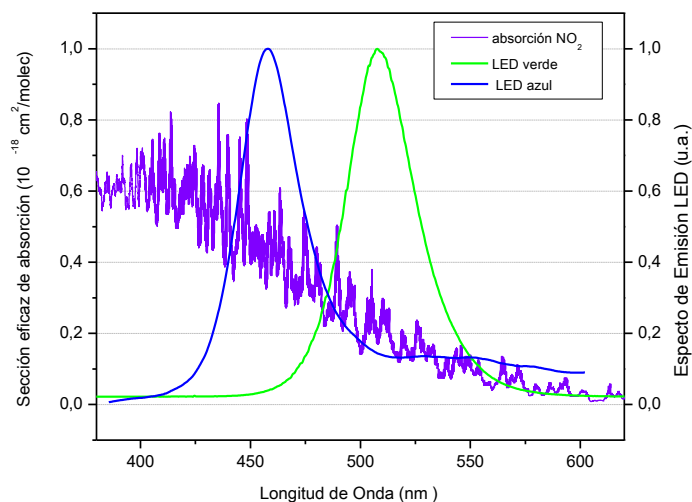


Figura 2.31: Espectro de absorción de NO_2 superpuesto a la emisión de LEDs azules y verdes

El NO_2 es un gas más pesado que el aire y muy soluble en agua que se observa de color marrón en altas concentraciones. Se destaca entre los diferentes óxidos de nitrógeno (NO_x) debido a que contamina el aire, afecta la salud de los seres vivos y es una de las principales fuentes de la lluvia ácida cuando, al reaccionar con agua, se convierte en ácido nítrico. Es producido principalmente por actividades antropogénicas como industrias y combustión de automóviles. Por otro lado sus fuentes naturales son los volcanes en actividad, algunas bacterias y los rayos eléctricos. Este gas es relevante en relación al cambio climático global ya que está asociado a la regulación de radicales libres en la troposfera y juega un rol clave en la concentración de ozono siendo el factor principal en los procesos fotoquímicos que lo producen. Su concentración atmosférica media es de 18 ppbV pero en zonas urbanas de alto tránsito puede alcanzar 500ppbV.⁷⁴

Como se deduce, por su tonalidad marrón, el NO_2 presenta absorción en el visible haciendo posible su excitación con LEDs comerciales. En la figura 2.31 se observa la superposición de su espectro de absorción⁷⁵ con el espectro de emisión un LED verde y uno azul.

2.4.2 Sistema fotoacústico basado en LEDs

Como se mencionó en la sección 2.2, un sistema FA debe poseer una celda, una fuente de excitación y un sistema de adquisición. En este caso se eligió un LED de 5 W que emite en azul (100mW @ 460nm) como fuente de luz. Para regular la tensión de alimentación y permitir excitación periódica se diseñó el circuito de la figura 2.32. Este está basado en un regulador de tensión controlado por una resistencia variable de 5K , una resistencia limitadora de corriente y un transistor bipolar trabajando en saturación modulado por una onda cuadrada proveniente de un generador de funciones Stanford. Este circuito provee al LED de 13,4V y 300mA requeridos para su funcionamiento óptimo y permite la modulación de la luz con una frecuencia definida por el generador de funciones. El sistema de detección se compone en este caso de un amplificador de bajo ruido (Stanford Research Systems modelo SR560) y un osciloscopio (Tektronix TDS 220) conectado a una PC. Las señales se adquieren variando la frecuencia y midiendo la amplitud de la señal FA.

La celda en este caso debe cumplir con condiciones similares que en el caso de excitación láser con dos excepciones. Una de ellas es que, dado que la fuente no es unidireccional, no hay necesidad de colocar las ventanas en ángulo de Brewster. La otra se debe a que la intensidad de la fuente decae rápidamente con la distancia, por lo que las ventanas no se colocan en nodos del modo resonante ya que esto disminuiría la integral de solapamiento. Con esto en mente se diseñaron dos celdas, una cilíndrica y la otra esférica y se procedió a caracterizarlas. El diseño muy simple fue concebido también para aplicaciones en docencia de grado y pregrado, como se verá.

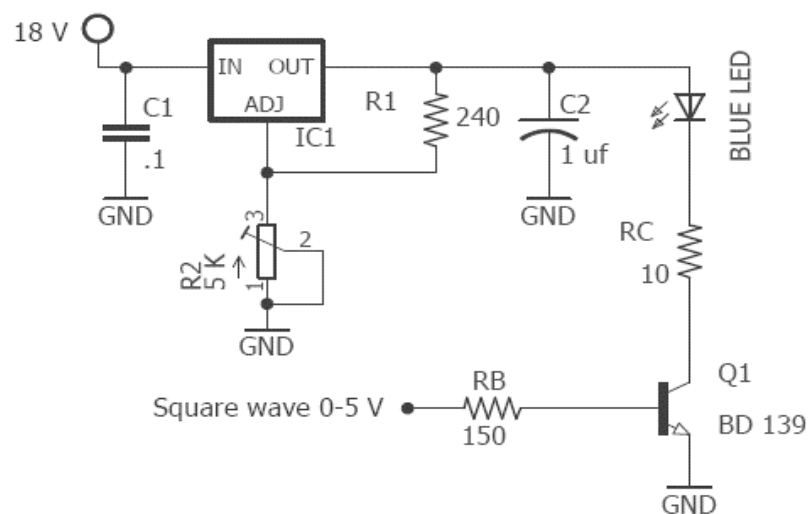


Figura 2.32: Circuito de modulación para LED

2.4.3 Celda fotoacústica cilíndrica

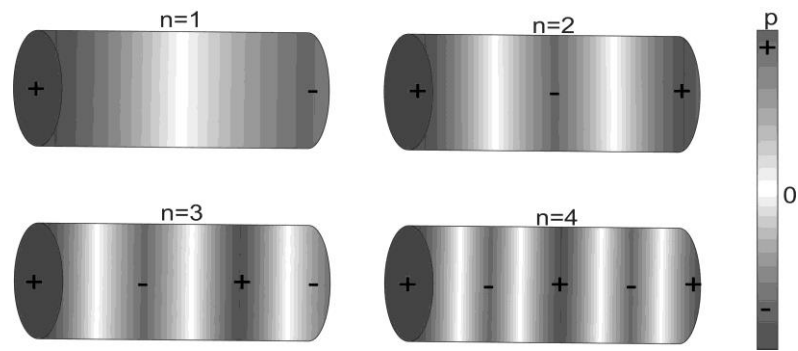


Figura 2.33: Primeros cuatro modos longitudinales de un cilindro con extremos cerrados

Como se explicó en la sección 2.1.1 los modos de un resonador cilíndrico de extremos cerrados y sección transversal constante pueden ser radiales, longitudinales y azimutales. Sin embargo, si la sección transversal de la cavidad es mucho menor que su longitud L , la onda sonora se propaga principalmente a lo largo del cilindro y su comportamiento se vuelve similar al de un resonador acústico unidimensional³⁵. En este caso las frecuencias de resonancia se reducen a $f_n = c_s \frac{n}{2L}$ donde n representa a los diferentes modos de resonancia longitudinales. En la figura 2.33 se muestran los primeros modos resonantes. Como se puede observar estos poseen nodos y antinodos por lo que para garantizar la adecuada excitación de un modo, es necesario excitarlo en una zona de máxima variación de presión.

Haciendo uso de lo mencionado se diseñó una celda FA simple que permite la excitación de cualquiera de los modos resonantes haciendo uso de un LED. Para ello se utilizó un tubo de ensayo de vidrio (17,5 cm de longitud y 1,8 cm de diámetro) cerrado que, por sus dimensiones, se comporta como un resonador unidimensional. El cierre se realiza mediante un tapón de goma que por su material permite sellar fácilmente las aberturas evitando fugas de gas.

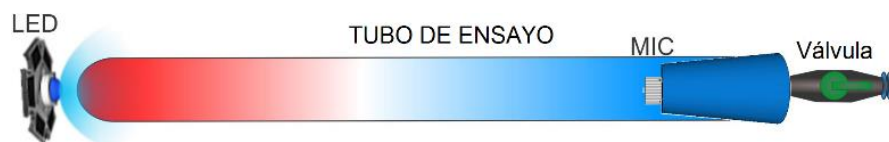


Figura 2.34: Celda FA basada en un tubo de ensayo. En la posición observada el LED puede excitar el total de los modos resonantes. En particular, se observa la distribución de presión del primer modo con un nodo central y antinodos en los extremos.

Las mediciones se realizan con un micrófono electrete colocado dentro de la celda cuyos cables de bajo espesor ($\sim 0,3\text{mm}$) se enhebraron a través del tapón y se conectaron a una

batería y a un conector SMA de salida. Por otro lado, para introducir la mezcla de gas en la celda se utilizó una válvula cuyo extremo se conecta al interior del tubo mediante una manguera que atraviesa el tapón de goma. En la figura 2.34 se observa un esquema de la celda FA diseñada.

Para hacer la caracterización del sistema se coloca 1 torr de NO_2 en 1 atm de aire dentro de la celda FA. En la figura 2.35 se observa la señal FA en función de la frecuencia permitiendo reconocer los primeros 6 modos resonantes. Se observa con claridad que la señal FA decae con la inversa de la frecuencia haciendo evidente la necesidad de medir en el primer modo para maximizar la sensibilidad de la técnica. Cabe destacar que si se utilizara un láser atravesando la celda longitudinalmente para excitar la muestra no se obtendría señal ya que la integral de solapamiento resultaría ser 0. Por otro lado, si se tratara de excitar esta celda en forma transversal, la eficiencia en la excitación dependería del área del haz láser y su adecuada superposición con un antinodo de la celda. Sin embargo, el uso de un LED para excitar el sistema permite alcanzar una alta señal simplemente con acercarlo al extremo de la cavidad debido a que la integral de solapamiento no se anula puesto que la intensidad de luz disminuye fuertemente en pocos centímetros.

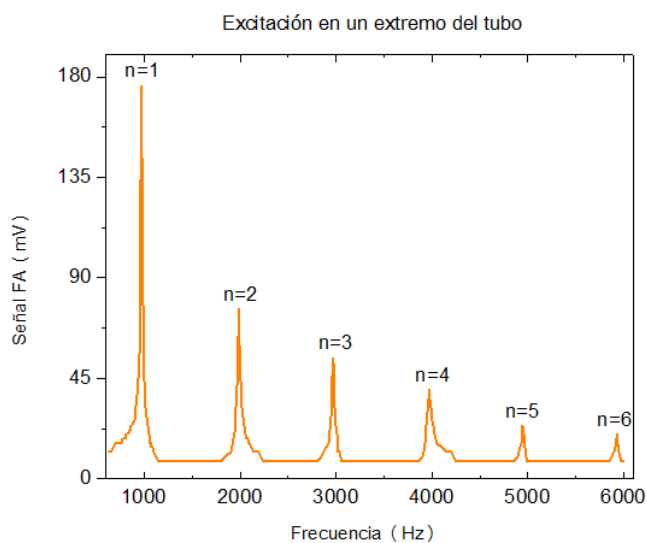


Figura 2.35: Modos resonantes del tubo de ensayo.

Los picos de resonancia se encuentran en 978 Hz, 1954 Hz, 2931 Hz, etc. Estos valores pueden obtenerse calculando f_n para cada valor de n como se mencionó anteriormente. La leve diferencia encontrada entre los valores experimentales y los calculados teóricamente se debe a que no es un cilindro perfecto ya que uno de sus extremos tiene curvatura y esto introduce pérdidas y corrimientos en frecuencia^{76,77}. Por otro lado, se calculó el factor de calidad de la celda para lo que se ajustó la raíz de una distribución lorentziana como se observa en la figura

2.36. A partir del ajuste se obtiene que el factor de calidad del primer modo es $Q=55,9 \pm 1,3$, el cual es mayor al de las celdas cilíndrica con filtros de cuarto de onda usualmente utilizadas con láseres.

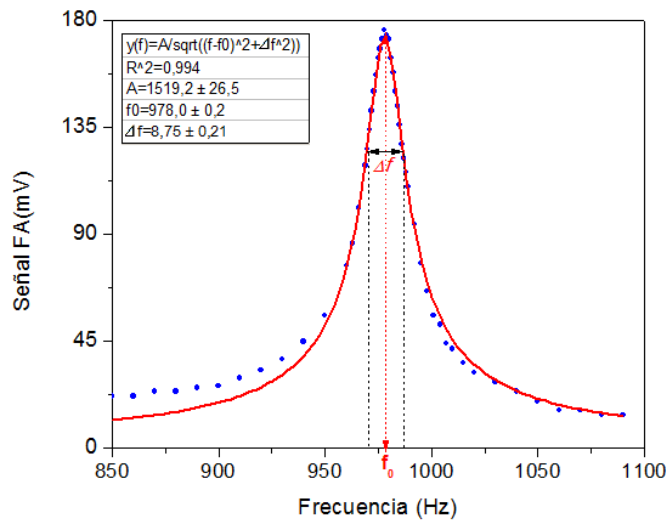


Figura 2.35: Primer modo resonante. Se obtiene el factor de calidad $Q= 55,9 \pm 1,3$

La posibilidad de colocar la fuente de excitación en cualquier punto a lo largo de la cavidad permite excitar otros modos de forma selectiva al anular la integral de solapamiento. Esto puede ser útil en el caso de excitar en forma pulsada ya que permite controlar como se distribuye la energía en los modos resonantes. Como ejemplo la figura 2.36 muestra el espectro de frecuencias acústicas cuando el sistema se excita colocando el LED en el centro de la celda. Se puede observar que en este caso, al excitar en nodos de los modos impares, el sistema solo se excita en los modos pares.

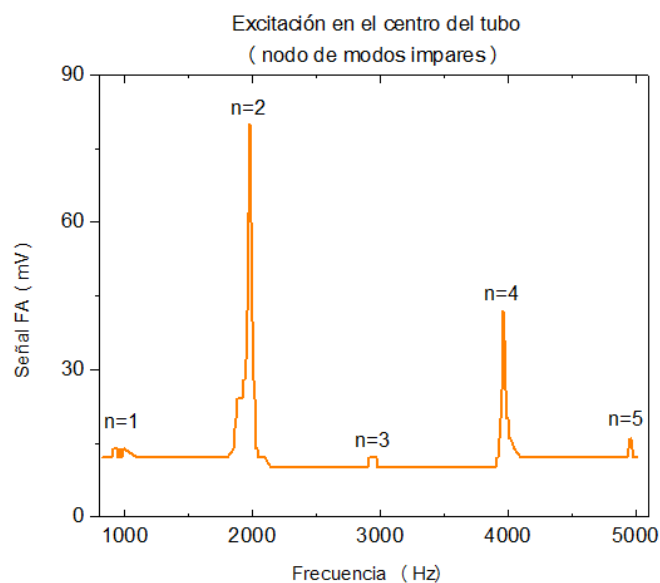


Figura 2.36: Señal FA obtenida iluminando el centro de la celda con el LED.

Las mediciones realizadas permiten estimar que el límite de detección del sistema para NO_2 es cercano a 25 ppmV impidiendo su uso para monitoreo ambiental. En este caso se hizo uso de un amplificador (x50) de bajo ruido con filtro pasabanda (entre 10 Hz y 10 KHz). Sin embargo, es posible hacer múltiples mejoras al sistema de detección. Entre ellas el uso de un amplificador Lock-in permite bajar el ruido de fondo y en consiguiente disminuir el límite de detección en hasta un orden de magnitud como para aplicación en control de gases emitidos por motores Diesel⁷⁸. Si se quiere simplificar el sistema, se puede también utilizar la placa de sonido de una PC a modo de amplificador Lock-In logrando resultados similares⁷⁹. Por otro lado, el uso de más de una fuente LED en la excitación permitiría incrementar la sensibilidad del sistema mejorando aún más el límite de detección. Con estas mejoras se podría hacer uso de este sistema para monitoreo de NO_2 en zonas de alto tránsito vehicular, en industrias con altas emisiones o para controlar el correcto funcionamiento de catalizadores en escapes de autos⁸⁰. Por otro lado este sistema, compacto, de bajo costo y construcción simple, puede ser utilizado en laboratorios de enseñanza.¹⁷

2.4.4 Celda fotoacústica esférica

Como se mencionó en la sección 2.1.3 las celdas con simetría esférica poseen modos radiales y azimutales degenerados. Para excitar los diferentes modos con un haz láser es necesario considerar que atravesar el centro de la esfera no siempre garantiza la máxima señal y que incluso, en el caso de los modos azimutales, la integral de solapamiento se anula haciendo desaparecer la señal. En el caso de excitación LED esto no ocurre por lo que cualquier modo puede ser excitado siempre que se lo module a la frecuencia deseada.

En este caso se diseñó una celda FA esférica a partir de un balón de vidrio de 0,5l (4,96 cm de radio) modificada con una válvula por donde se evacúa o se llena la celda. Además, se colocó una abertura por donde se introduce el micrófono haciendo uso de un cilindro de vidrio de bajo espesor (ver figura 2.37). Este diseño posibilita mover el micrófono a lo largo del radio de la esfera permitiendo medir la señal donde se maximiza sin por ello tener fugas de gas en la celda.

Este diseño presenta ventajas y desventajas respecto al descrito en la sección anterior. Por un lado, por ser una esfera, se espera un factor de calidad mucho más alto³⁵ que en el caso del cilindro. Sin embargo, la señal FA se verá disminuida debido a que su amplitud es inversamente proporcional al volumen, el cual es mucho mayor que en el caso anterior. En este sentido es de interés caracterizarla por excitación LED. Como se mencionó con anterioridad, es conveniente medir con modos resonantes cuyas frecuencias estén entre 1 y

5KHz para evitar ruidos de baja frecuencia. En particular esta celda posee solo 3 modos en este rango, los dos primeros azimutales (2286 Hz y 3671 Hz) y el primero radial (4953 Hz). En este caso solo se compararán el primero de cada clase.

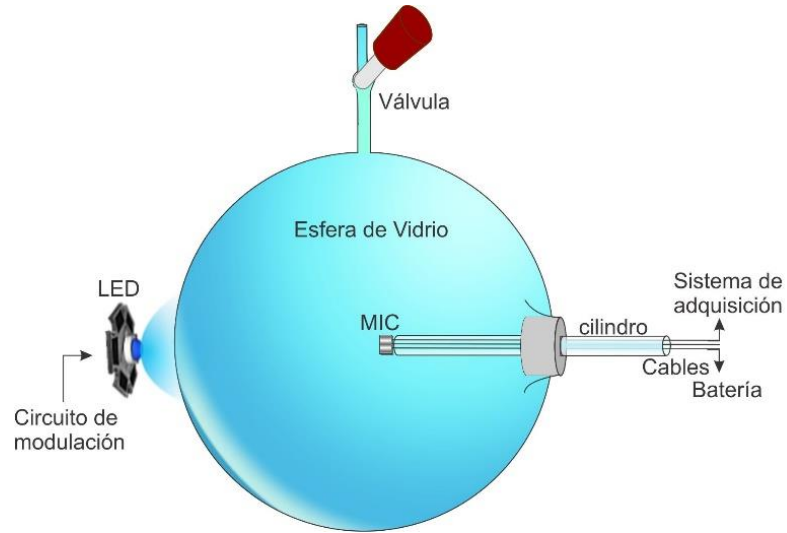
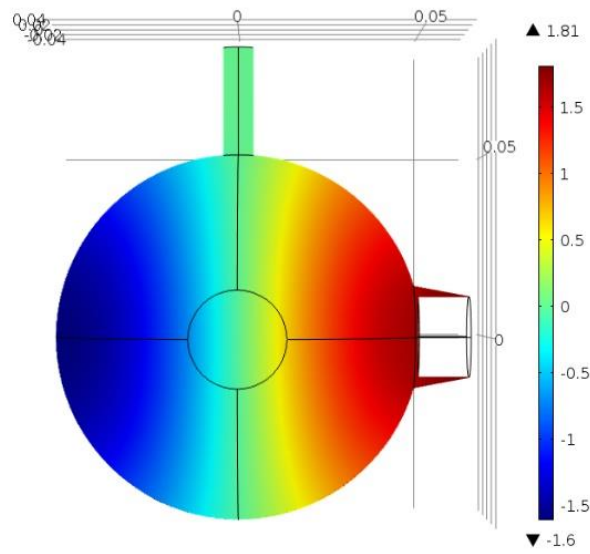
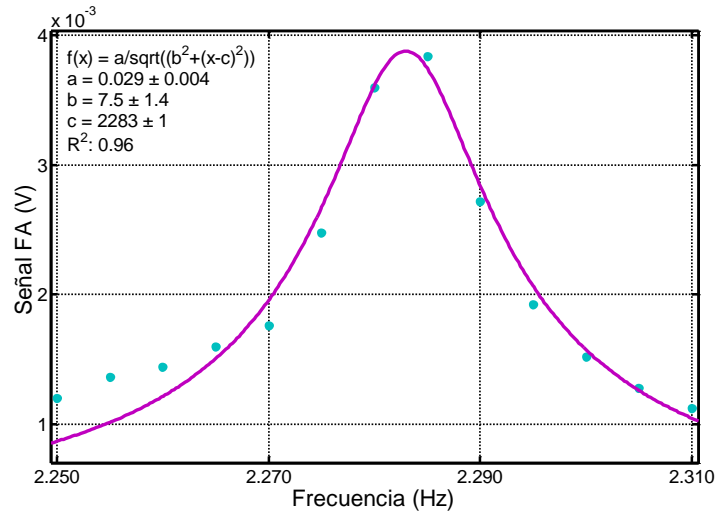


Figura 2.37: Diseño de celda FA esférica



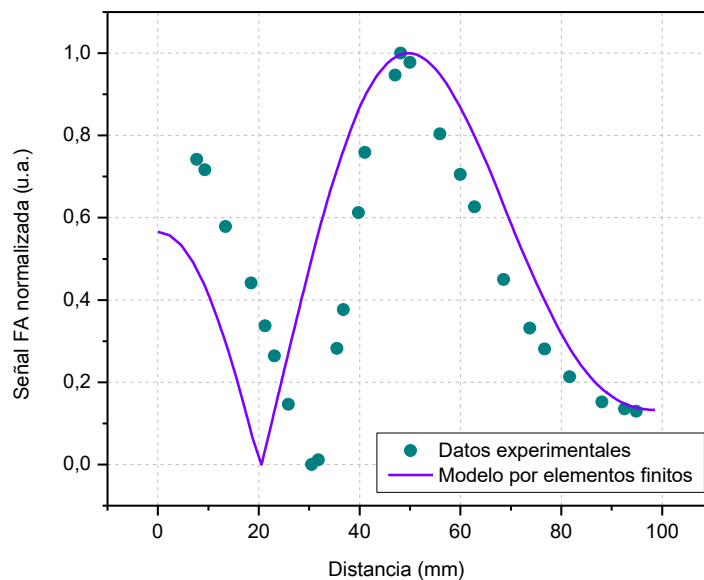
a)



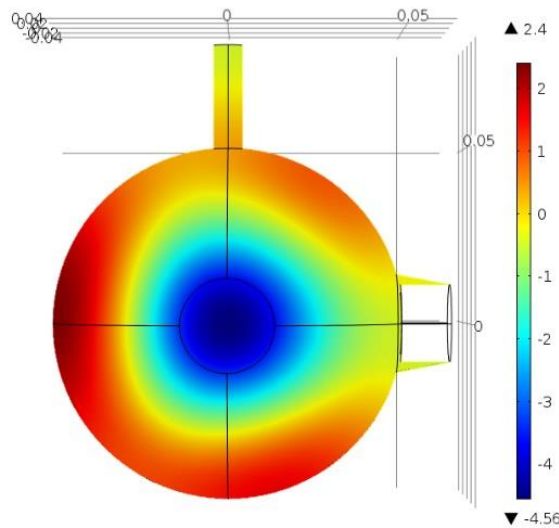
b)

Figura 2.38: Modo azimutal de celda esférica a) Modelo por elementos finitos de perfil de presión para primer modo azimutal, b) Barrido en frecuencia y ajuste para determinar factor de calidad.

En la figura 2.38 a) se observa la distribución de presión del modo en una simulación por elementos finitos realizada con el software COMSOL 5.1. En este caso se obtiene máxima señal colocando el micrófono cerca de la pared de la celda. En esta posición se hace el barrido en frecuencia observado en la figura 2.38 b). De este modo se obtiene el factor de calidad que en este caso es de $Q = 151 \pm 20$.



a)



b)

Figura 2.39: Primer modo radial de celda esférica a) Perfil de presión medido experimentalmente moviendo el micrófono a lo largo de la celda, b) Modelo de perfil de presión por elementos finitos.

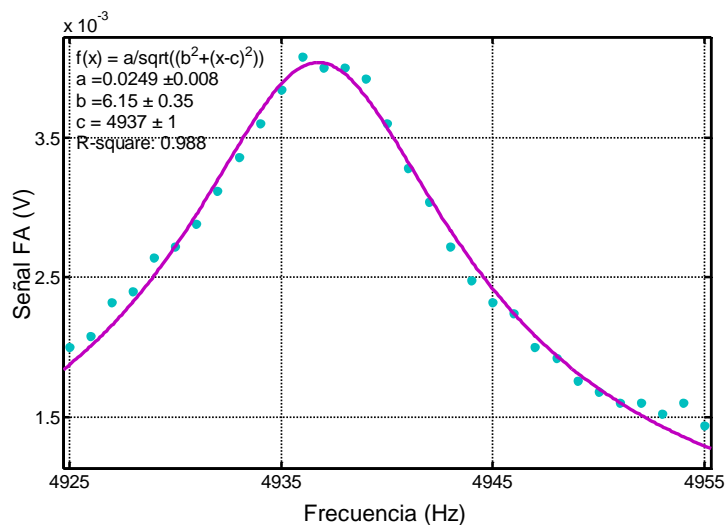


Figura 2.40: Barrido en frecuencia del modo radial y ajuste para obtener el factor de calidad.

Para el caso del modo radial se busca la posición del máximo de presión moviendo el micrófono a lo largo de la celda. En este caso se encuentra que el perfil de presión no responde a la función de Bessel esférica predicha por la teoría. En la figura 2.39 a) se observa el perfil de presión obtenido. Esta distribución anómala se debe a que la esfera no es perfecta. Esto se comprueba haciendo un modelado por elementos finitos de la celda (ver figura 2.39 b)). Si bien no se logra replicar exactamente la forma de onda, es posible observar que las imperfecciones propuestas (similares a las presentes en la celda) justifican en gran medida el

cambio en el perfil de presiones medido experimentalmente respecto del que se esperaría de una esfera perfecta. La falta de coincidencia con el modelado de la curva se debe principalmente a que el tubo que transporta el micrófono afecta el perfil del modo formado y su frecuencia propia.

Durante la experiencia realizada sin utilizar ningún tipo de amplificador o filtro se encontró que, el límite de detección es alrededor de 150 ppmV para el modo azimutal y 100 ppmV para el modo radial. El uso de detección sincrónica con un amplificador lock-in permitiría alcanzar un límite de detección mucho menor.

2.4.5 Excitación con LEDs: conclusiones parciales

Como se estudió en las secciones anteriores es posible la implementación de LEDs en sistemas FA para la caracterización de diferentes tipos de celdas. Sin embargo, la aplicación de este tipo de fuentes en monitoreo atmosférico está limitada debido a la reducida oferta de LEDs de alta potencia en infrarrojo, donde se encuentra la mayor parte de los gases de interés. En este trabajo se hizo uso de LEDs azules para detección de NO₂. Se estudiaron dos diseños de celdas FA que por su fácil construcción y dimensiones pueden ser de utilidad para el armado de equipos compactos para control ambiental. En ambos casos se encontró que los límites de detección son demasiado altos para hacer una aplicación directa pero es posible introducir mejoras modificando el sistema de adquisición e introduciendo un amplificador Lock-in o incluso implementando un lock-in por software en tiempo real con una PC. Además si se coloca mayor cantidad de LEDs, por ejemplo colocando dos fuentes en contrafase en los extremos de la celda cilíndrica para excitar el primer modo resonante, puede permitir incrementar la sensibilidad de la técnica. A partir de esto se concluye que los sistemas FA basados en LEDs de alta potencia tienen el potencial de generar equipos compactos y de bajo costo para ser empleados en el monitoreo de NO₂ en zonas de alto tránsito automovilístico, en escapes de vehículos a motor y en emisiones en zonas industriales.

2.5 Sistema fotoacústico indirecto para detección de depósitos de particulado fino

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 de los mismos sobre el clima 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 ⁸¹⁻⁸³. 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 ⁸³⁻⁸⁶. 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, los iones inorgánicos, el carbón, el agua y los metales pesados ⁸¹.

Existen múltiples técnicas para medir este particulado. Entre las más utilizadas se encuentran las de acumulación en filtros, las de detección remota (DOAS, LIDAR) y las técnicas in situ (basadas en dispersión, en cambio de índice de refracción o en incandescencia) ⁸⁷. 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 materia y es especialmente útil y robusta tanto en la medición de gases, como se mostró en secciones anteriores, como en particulado fino. En este último caso se han alcanzado límites de detección de décimas de microgramo por metro cúbico ⁸⁷⁻⁸⁹. El éxito de esta técnica depende, sin embargo, de la disponibilidad de una fuente láser sintonizable y de relativa alta potencia en la longitud de onda de absorción de la muestra a estudiar. En este sentido, el desarrollo de láseres de estado sólido 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. ^{90,91} Teniendo en cuenta todos los factores considerados anteriormente, en esta sección se mostrará la técnica fotoacústica (FA) excitada por un OPO, la cual puede proveer un método de análisis portable, cualitativo y cuantitativo de muestras de particulado fino atmosférico. En las siguientes secciones se mostrará el diseño de un sistema FA para medición de aerosoles depositados en sustratos y los primeros resultados obtenidos. ⁹²

2.5.1 Teoría fotoacústica indirecta

La detección de concentraciones de particulado depositado en un sustrato puede ser realizada mediante la técnica FA indirecta. La técnica es llamada así 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. Existen varios modelos de generación de señal FA indirecta. Una primera aproximación a la amplitud de la señal FA se puede calcular mediante el modelo RG¹⁵ (teoría de Rosencwaig-Gersho), cuyos resultados son consistentes con los dados por el modelo del pistón térmico elaborado por A. Tam⁹³. Si bien ambos modelos fueron formulados para un sistema unidimensional, dan cuenta de la mayoría de las características ópticas y térmicas del sistema. Acorde a esta teoría, al excitar una muestra cuyo coeficiente de absorción es α con una fuente de radiación modulada a frecuencia f , ésta le cede el calor absorbido a una capa de gas adyacente de espesor μ_g ($\mu_g < L$ con L longitud de la celda en dirección normal a la muestra). Debido al calentamiento periódico producido, dicha capa se expande y se contrae periódicamente actuando como un pistón acústico para el resto del gas en la celda. Esto genera una onda de presión acústica que se puede medir con un micrófono (ver figura 2.41). Dentro de las hipótesis del modelo se requiere que el sustrato sea transparente a la longitud de onda de la luz incidente para no generar un calentamiento no proveniente de la muestra. Además debe ser mal conductor de calor para garantizar que la energía absorbida se difunda hacia el gas.

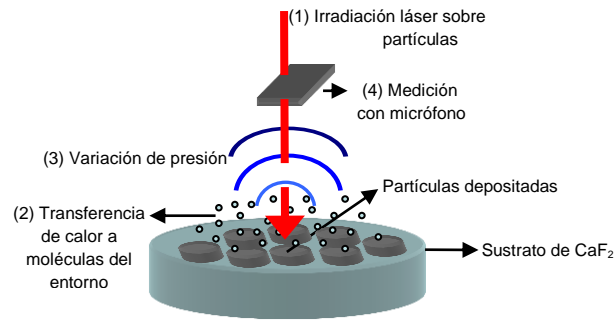


Figura 2.41: Las partículas depositadas en el sustrato absorben la luz incidente y transfieren la energía en forma de calor a las moléculas gaseosas del entorno generando una variación de presión que puede ser medida por un micrófono.

A partir de la teoría RG, se calcula la amplitud de la variación de presión A_{FA} producida por el pistón térmico, del siguiente modo:

$$A_{FA} = \frac{\gamma \mu_g P_0}{\sqrt{2L T_0}} \theta_0 \quad (2.63)$$

donde γ es la constante adiabática del gas, T_0 la temperatura absoluta, P_0 la presión ambiente y θ_0 es un número complejo que representa la variación térmica producida sobre la capa de gas adyacente a la muestra. Para determinar el valor de θ_0 se resuelve la ecuación de difusión térmica en la muestra teniendo en cuenta las características térmicas del gas, la muestra y el sustrato. Existen múltiples soluciones acorde la absorbancia de la muestra y la

penetración del calor dentro de la misma. En este trabajo solo se considerarán dos opciones posibles:

(1) La muestra es ópticamente transparente, es decir, su absorbancia es relativamente baja y permite linealizar la ley de Lambert-Beer ($e^{-\alpha l} \sim 1 - \alpha l$, con l el espesor de la muestra). Por otro lado se considera que la frecuencia de trabajo es suficientemente alta como para que la longitud de difusión térmica dentro de la muestra, $\mu_m = \sqrt{\frac{D_m}{\pi f}}$, con D_m el coeficiente de difusión de la muestra, sea inferior a l . En estas condiciones se dice que la muestra es “térmicamente gruesa”. Para este caso se obtiene la siguiente expresión para θ_0 :

$$\theta_0 = \frac{-i}{4\pi} \frac{I_0 \alpha}{\rho C_p f} \quad (2.64)$$

donde I_0 es la intensidad del láser y, ρ y C_p son la densidad y el calor específico de la muestra, respectivamente¹⁵. Dado que al igual que μ_m , μ_g tiene dependencia con la inversa de la raíz de la frecuencia, se encuentra que la amplitud de la variación de presión A_{FA} resulta proporcional a $f^{-3/2}$.

(2) La muestra es ópticamente opaca, es decir, la luz no puede atravesarla. Este es el caso de muestras con partículas de carbón. En este ejemplo la longitud de difusión térmica en la muestra suele ser mayor que l por lo que se la suele denominar “térmicamente delgada”. Para este caso θ_0 se obtiene del siguiente modo:

$$\theta_0 = \frac{1-i}{4} \frac{\mu_s}{\kappa_s} I_0 \quad (2.65)$$

con μ_s y κ_s la longitud de difusión térmica y la conductividad térmica del sustrato respectivamente. En este caso la variación de presión A_{FA} resulta proporcional a f^{-1} . Se puede observar que la señal depende de la intensidad de luz pero no de la absorbancia de la muestra.

Se encuentra que el tiempo de relajación térmica de una partícula de radio r se puede definir⁸⁷ del siguiente modo:

$$\tau = \frac{r^2 \rho C_p}{3 \kappa} \quad (2.66)$$

con κ la conductividad del aire. 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, que es consistente con la dependencia con la frecuencia encontrada

en 2.64 y 2.65 se puede inferir que la señal FA depende no solo de la masa iluminada, a través de α , sino también de las dimensiones de las partículas depositadas, a partir de f ^{15,87,93}.

2.5.2 Desarrollo experimental de sistema fotoacústico indirecto

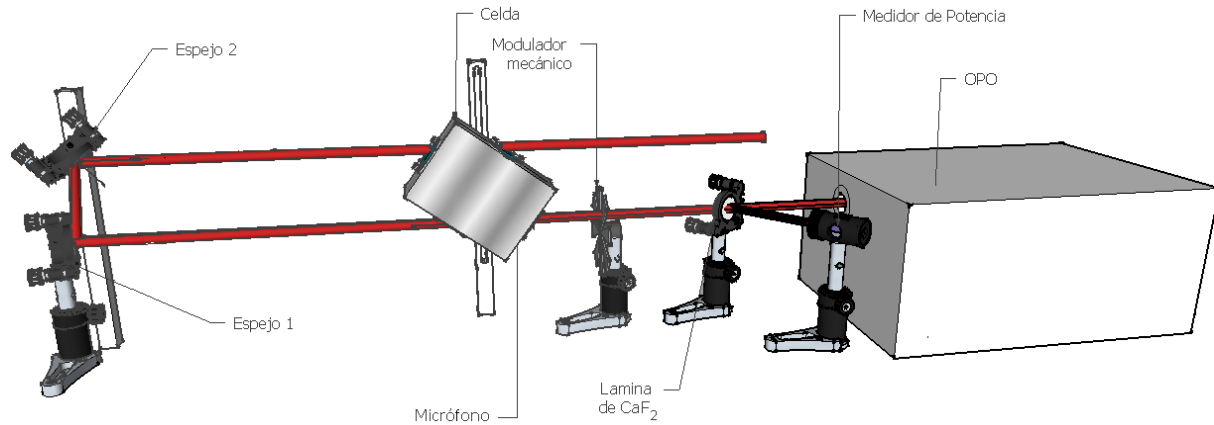


Figura 2.42: El haz del OPO modulado incide en la celda en forma simétrica, atravesando las dos ventanas de abajo y las dos de arriba, lo cual contribuye a reducir el ruido de fondo.

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 @3,3 μm , 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 (Standford 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 (ver figura 2.42).

La celda FA se modeló por un método matricial de línea de transmisión buscando el modo resonante de máxima amplitud^{35,39,94,95}. Para ello se consideró una fuente de calor puntual ubicada en un extremo del diseño. Si la sección rectangular es de dimensiones muy 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. Estos modos se denominarán (0,0,1), (0,0,2), etc acorde a la cantidad de nodos en la forma de la onda de

presión (ver figura 2.43). 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 (0,0,1) que posee máxima ganancia y baja frecuencia (1750 Hz en aire, ver fig. 2.43 a) y b)).

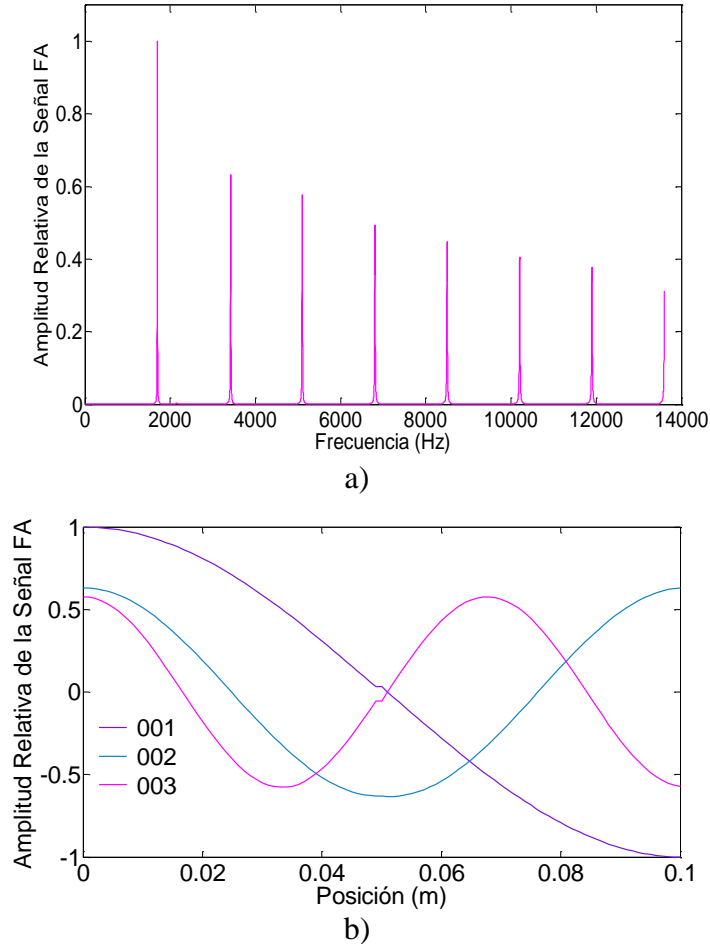


Figura 2.43: a) Frecuencias de los modos resonantes de la celda. El primer pico corresponde al modo (0,0,1), el segundo pico al (0,0,2) y así sucesivamente. b) La distribución de amplitud de señal FA según la posición para diferentes modos de resonancia de la celda.

La celda posee ventanas de entrada de CaF_2 ubicadas en el nodo de presión del modo (0,0,1). 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 (figura 2.44). 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 2.5.3).

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.

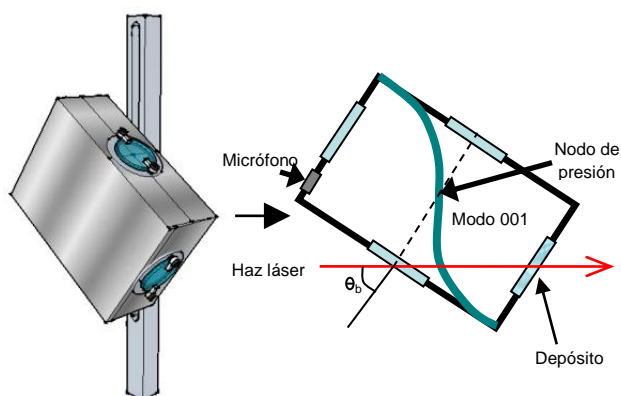


Figura 2.44: La celda diseñada permite la entrada del haz láser en ángulo de Brewster (θ_b) y a través de un nodo de presión del modo acústico excitado en la celda. Se puede observar que el calentamiento del sustrato con depósito y el de salida, enfrentados, están en contrafase y se anulan.

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 2.45 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 $47 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 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 $100 \mu\text{m}$. Estas dimensiones permiten 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 lo visto en la sección 2.5.1 se observa que cuanto más pequeñas son las partículas, mayor es la eficiencia de relajación térmica a una dada frecuencia. En particular, se estima que la frecuencia de resonancia de la cavidad resulta elevada para la medición de partículas cuyas dimensiones son superiores a $15 \mu\text{m}$.

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 la masa depositada, permitiría saber la concentración media de muestra sobre el sustrato. 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.

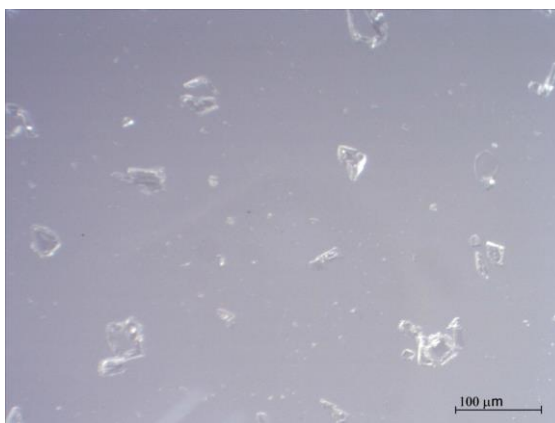


Figura 2.45: La foto, obtenida con una lupa, muestra el depósito realizado a partir de una solución de Nitrato de Potasio $0,096$ molal luego de una exposición al vapor de 5 minutos. El diámetro medio de los cristales es de $30 \mu\text{m}$ y su masa es, en promedio, $0,02 \mu\text{g}$.

Para realizar 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.

2.5.3 Caracterización de sistema fotoacústico indirecto

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 (ver figura 2.42), producía la reducción de la señal de ruido de fondo esperada. Esta 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 baja absorbancia en todo el rango de emisión del OPO. 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 se anula y solo se observa la señal introducida por la asimetría dada por depósito en una de las ventanas.

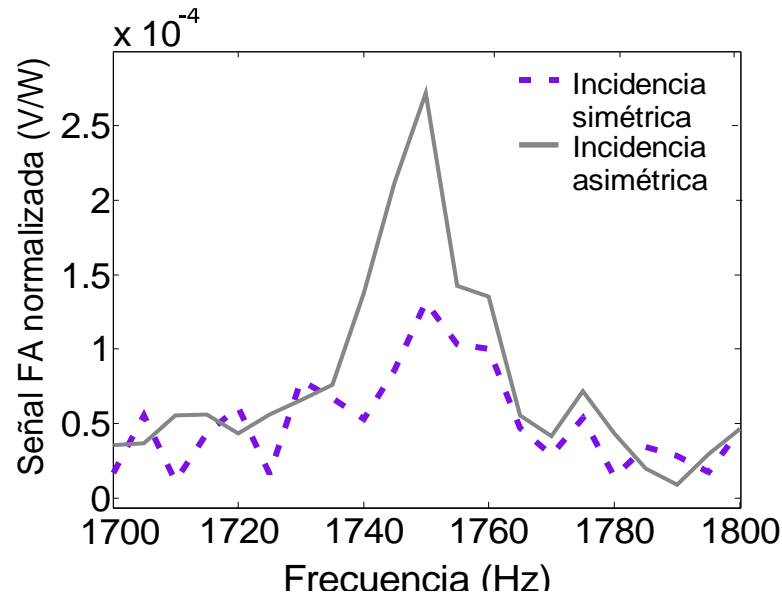


Figura 2.46: Trazo punteado: incidencia del haz por arriba y por abajo; trazo lleno: incidencia por abajo solamente

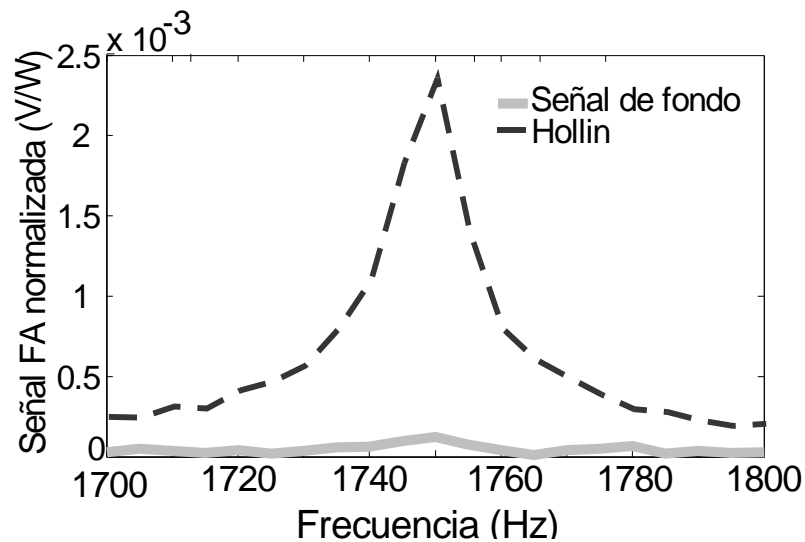


Figura 2.47: La señal obtenida del depósito de hollín se diferencia adecuadamente del fondo y permite obtener el factor de calidad de la celda diseñada.

En la figura 2.46 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 2.47 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 (0,0,1).

Finalmente se realizó una medición sobre un depósito de nitrato de potasio $47\mu\text{g}/\text{cm}^2$ como se observa en figura 2.48. La adquisición se hizo a la frecuencia de resonancia de la celda FA en un rango de longitudes de onda ($3,4\mu\text{m}$) donde se encuentra experimentalmente mayor absorción en la muestra de nitrato de potasio.

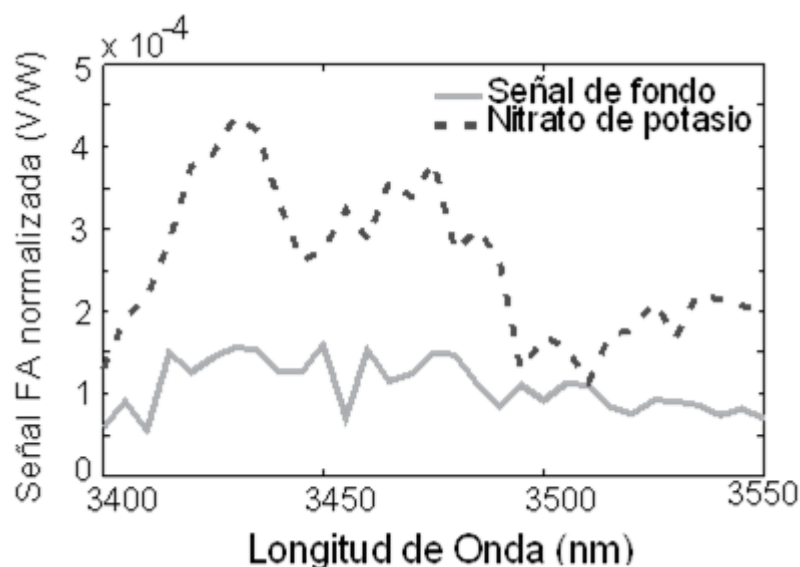


Figura 2.48: La señal de nitrato de potasio para una muestra de concentración $47\mu\text{g}/\text{cm}^2$ se diferencia del fondo en un factor cuatro lo cual indica que el sistema diseñado alcanza un límite de detección inferior.

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 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 (longitud de onda de excitación, 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 que, si se excita en un pico

de absorción de la muestra, el sistema puede ser selectivo 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 2.45. En ella se puede observar una distribución de tamaños amplio que tiene su promedio en 30 μm . Como se mencionó anteriormente, el tiempo requerido por la muestra para liberar el calor crece 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 15 μm , presentan en este 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.

2.5.4. Sistema fotoacústico indirecto: 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 μm separados entre sí por aproximadamente 100 μm . 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 balanza y se realizó una prueba por conteo manual para verificar la precisión del contador. Se realizó el montaje experimental de modo de disminuir la señal de fondo mediante un doble pasaje. Se hicieron 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. Esta parte de la experiencia no pudo ser realizada para este trabajo de tesis debido a la rotura del OPO.

Capítulo 3

Técnica De Lente Térmica Pulsada

La detección de trazas contaminantes en líquidos es de gran interés a nivel mundial ya que influye en todos los campos de investigación e industria. Hasta la actualidad, se han desarrollado múltiples sistemas con este fin pero sus costos y características no siempre son satisfactorios para su fácil aplicación. Como se mencionó en el capítulo 1, la técnica de LT es un método de alta sensibilidad, amplio rango dinámico y bajo límite de detección y posee el potencial de cumplir los requerimientos para monitoreo de trazas en agua. En las siguientes secciones se mostrará una experiencia LT con una fuente pulsada dada por una laser de colorante sintonizable aplicada a la detección de trazas de Cr(VI).

3.1 Lente térmica pulsada: teoría

Como se mencionó en el capítulo 1, la técnica de LT se basa en la excitación óptica de una muestra líquida con un compuesto absorbente disuelto. La relajación local no radiativa de esta solución da lugar a un gradiente de temperatura, y en consecuencia, una variación en el índice de refracción del medio. Este fenómeno tiene características ópticas similares a las de una lente cóncava o convexa dependiendo de las características térmicas del solvente utilizado en la muestra. Por este motivo, si se hace pasar un haz laser de prueba a través de la muestra excitada, se observa un desenfoque inversamente proporcional al foco ($f(t)$) de la lente que, a su vez, depende de la concentración de compuesto absorbente. El estudio de este fenómeno se realiza midiendo la variación en la distribución de intensidad del haz de prueba luego de atravesar la solución. Para ello se hace uso de un fotodiodo que permite medir la luz que atraviesa una pequeña abertura de radio fijo o *pinhole*. Al variar el enfoque del haz de prueba luego de atravesar la solución excitada, cambia la intensidad de luz que alcanza al fotodiodo y varía la corriente que este produce.^{2,30}

Para comprender este fenómeno en mayor profundidad se estudian los procesos ópticos y térmicos involucrados. En primera instancia se verá el proceso de difusión que da lugar a la formación de la LT. Para ello es necesario resolver la ecuación de difusión de calor considerando, previamente, algunas hipótesis sobre el sistema:

- 1- La muestra se considera infinita en el plano perpendicular a la propagación del haz de excitación. De esta forma, es posible considerar que el calor generado por el mismo difunde de manera radial. Esta aproximación será válida siempre que el tiempo de difusión a las paredes de la cubeta sea largo en comparación al tiempo en que se observa la LT. Es decir, las dimensiones de la cubeta deben ser mucho mayores a las dimensiones de la lente generada. Esta aproximación pierde validez al utilizar cubetas más pequeñas.
- 2- El total de la energía absorbida por la muestra se convierte en calor. Esta aproximación será válida siempre que no sucedan procesos fotoquímicos o fenómenos radiativos.
- 3- La concentración del compuesto permanece constante dentro de la cubeta y su distribución dentro de la misma es homogénea.
- 4- Las sustancias a medir se encuentran en baja concentración por lo que su coeficiente de absorción α es bajo y la energía absorbida es despreciable (muestra ópticamente delgada). Esta suposición se utiliza comúnmente en sistemas de baja absorbancia y resulta en errores menores del 1% para muestras con transmitancia mayor a 90%.²
- 5- Se desprecia la difusión térmica generada por las paredes de la cubeta al incidir el haz de excitación.
- 6- En este caso, dada la fuente de excitación que será utilizada, se considerará un perfil de haz de excitación tipo *top hat* cuya intensidad está dada por:

$$I(r, t) = E \text{Circ}(r/w_e)\Phi(t) \quad (3.1)$$

con E la energía por pulso entregada por el láser, $\Phi(t)$ el perfil temporal del pulso, w_e el radio del haz y

$$\text{Circ}(r/w_e) = \begin{cases} 1/\pi w_e^2 & \text{si } r \leq w_e \\ 0 & \text{si } r > w_e \end{cases} \quad (3.2)$$

Considerando las hipótesis mencionadas se resuelve la ecuación de difusión con un término fuente dado por 3.1 en un sistema de coordenadas centrado en la cubeta de muestra donde el haz se propaga en el eje z:

$$\frac{\partial \delta T(\vec{r}, t)}{\partial t} - D \nabla^2 \delta T(\vec{r}, t) = \frac{\alpha E}{C_p \rho \pi w_e^2} \text{Circ}\left(\frac{r}{w_e}\right) \Phi(t) \quad (3.3)$$

donde $\delta T(\vec{r}, t)$ es la variación de temperatura en la posición \vec{r} a tiempo t , y D , C_p y ρ son la difusividad térmica, la capacidad calorífica y la densidad del solvente, respectivamente. La solución a este problema se encuentra proponiendo una solución del tipo:

$$\delta T(\vec{r}, t) = \Phi(t) * \left(\frac{\alpha E}{\pi w_e^2} \text{Circ}(r/w_e) * \delta T_{\text{impulso}}(r, t) \right) \quad (3.4)$$

donde $\delta T_{\text{impulso}}(r, t)$ es la respuesta al impulso del sistema. Esta se obtiene resolviendo el problema para una fuente puntual. Para ello se hace una transformada de Fourier en las coordenadas espaciales y una transformada de Laplace en la coordenada temporal. Al despejar y antitransformar convenientemente se obtiene la siguiente expresión para el caso bidimensional²:

$$\delta T_{\text{impulso}}(r, t) = \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt}}}{4\pi C_p \rho D t} \quad (3.5)$$

Teniendo en cuenta que esta ecuación posee simetría radial a igual que $I(r, t)$ es posible hacer las convoluciones espaciales de 3.4 en coordenadas polares para obtener $\delta T(\vec{r}, t)$. En este caso es necesario utilizar la convolución bidimensional⁹⁶ del siguiente modo:

$$\mathcal{H}_0 \left(I(r, t) * \delta T_{\text{impulso}}(r, t) \right) = \mathcal{H}_0(I(r, t)) \mathcal{H}_0 \left(\delta T_{\text{impulso}}(r, t) \right) \quad (3.6)$$

donde \mathcal{H}_0 representa la transformada de Hankel de orden cero definida como:

$$\mathcal{H}_0(f(\rho'))(r) = \int_0^\infty f(\rho') J_0(r\rho') \rho' d\rho' \quad (3.7)$$

donde $f(\rho')$ es una función arbitraria y $J_0(r\rho')$ es la función de Bessel de primera especie de orden 0. Calculando las transformadas de Hankel en 3.6 y antitransformando se obtiene:

$$\delta T(r, t) = \Phi(t) * \left(\frac{\alpha E}{\pi C_p \rho w_e} \int_0^\infty J_1(\rho' w_e) J_0(r\rho') e^{-\rho'^2 D t} d\rho' \right) \quad (3.8)$$

Donde J_1 es la función de Bessel de primera especie de orden 1. Considerando $\Phi(t)$ un pulso dado por:

$$\Phi(t) = \delta(t) \quad (3.9)$$

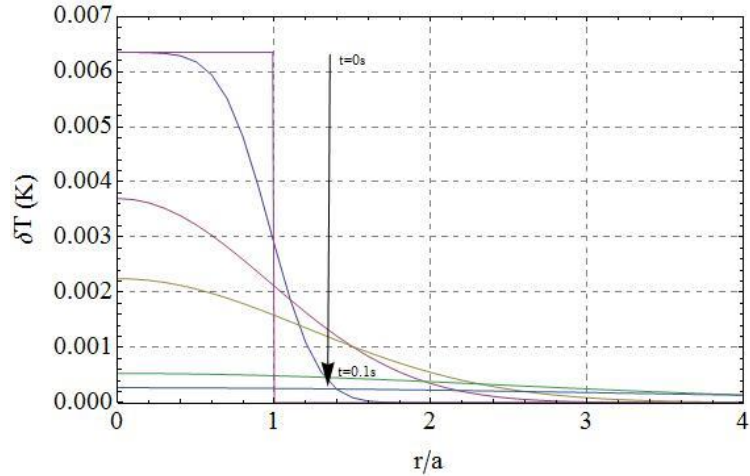
donde $\delta(t)$ es la delta de Dirac, y que la muestra se relaja completamente antes de ser excitada nuevamente, se puede resolver 3.8 para cada pulso del siguiente modo:

$$\delta T(r, t) = \frac{\alpha E}{\pi C_p \rho w_e} \int_0^\infty J_1(\rho' w_e) J_0(r\rho') e^{-\rho'^2 D t} d\rho' \quad t > 0 \quad (3.10)$$

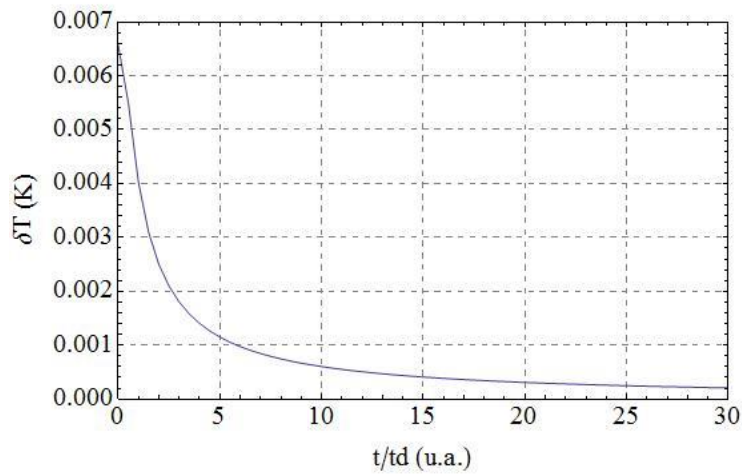
En la figura 3.1 se observa la evolución temporal y espacial de la temperatura para excitación pulsada con distribución espacial tipo *Top Hat*.

Como se mencionó anteriormente, el gradiente de temperatura generado en forma local supone una variación en el índice de refracción $n(\vec{r}, t)$ de la muestra y, consecuentemente, la

formación de la LT. La medición de su foco se realiza midiendo la variación en el perfil de intensidad de un haz de prueba que, luego de atravesar la muestra, atraviesa un *pinhole* e incide en un fotodiodo. Existen dos formas^{2,27, 97-101}, de obtener la señal LT a partir de 3.10. En la primera, más simple, se considera el cálculo directo del foco de la LT ($f(t)$) bajo dos aproximaciones, paraxial y de lente parabólica²:



a)



b)

Figura 3.1: Perfil de temperatura con excitación tipo *Top Hat*. a) Perfil espacial de temperatura. b) variación temporal de temperatura en el eje z adimensionalizado por el tiempo de difusión $td=w_e^2/(4D)$.

$$\frac{1}{f(t)} = - \left. \frac{dn}{dT} \right|_{T=T_M} \left. \frac{\partial^2 \delta T(r, t)}{\partial r^2} \right|_{r=0} l \quad (3.11)$$

donde $\left. \frac{dn}{dT} \right|_{T=T_M}$ es el coeficiente térmico del índice de refracción, T_M es la temperatura de la muestra y l el camino óptico dentro de la cubeta. A partir de esta relación se puede obtener un

resultado muy usado que establece la siguiente proporcionalidad entre la señal y la inversa del foco².

$$S(t) = -\frac{2z_1}{f(t)} \propto -\frac{dn}{dT}\Big|_{T=T_M} \frac{2z_1}{\pi C_p \rho w_e} \alpha l E \quad (3.12)$$

donde $S(t)$ corresponde a la señal de LT medida en el fotodiodo y z_1 es la distancia entre la posición de la cintura del haz de prueba y el centro de la cubeta que contiene la muestra. Si bien este método de cálculo es simple, permite establecer la proporcionalidad entre la señal y el coeficiente de absorción, resultado muy utilizado en aplicaciones de detección de trazas. Por este motivo el modelo de lente parabólica es considerada una buena aproximación al comportamiento general de la lente térmica. Sin embargo, es necesario hacer notar que el uso de la ecuación 3.12 requiere de múltiples aproximaciones²:

- La distancia (d) entre la cubeta y el fotodiodo debe ser mucho mayor que z_1 .
- Se debe trabajar en campo lejano de modo que $d \gg 1$.
- La distancia z_1 debe ser del orden de la distancia confocal del haz de prueba
- La LT debe tener un foco muy largo, en particular, se debe cumplir que $f(t) \gg z_1$,
- La aproximación parabólica de la lente exige utilizar un haz de prueba de cintura inferior a la del haz de excitación sobre la muestra.

Si bien es posible diseñar un montaje experimental que respete todas estas aproximaciones, éstas imponen fuertes limitaciones a la disposición, enfoque y características de los láseres a utilizar.

El método más general para calcular la señal LT es utilizando la integral de difracción de Fresnel para propagar el haz de prueba a través de la cubeta y hasta el *pinhole*. En este caso, dada la naturaleza aberrante de la LT, se la considera como un elemento óptico que genera una fase variable sobre el haz de prueba⁹⁶⁻⁹⁹. Esta fase $\Delta\phi(r, t)$ se define en función de la temperatura como:

$$\Delta\phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^l \frac{dn}{dT} \delta T(r, z, t) dz = \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{dn}{dT} \delta T(r, t) l \quad (3.13)$$

donde λ_p es la longitud de onda del haz de prueba. La segunda igualdad es válida en el caso en que el haz de excitación no varía su radio apreciablemente dentro de la celda por lo que la temperatura no depende de la coordenada normal al plano de la LT. En este caso la integral de Fresnel para obtener el campo complejo sobre el plano de detección $E_2(r, d, t)$ (ver figura 3.2) se calcula del siguiente modo:

$$E_2(r, d, t) = \frac{-i k}{d} \exp\left(-i k d - i \frac{k r^2}{2d}\right) \int_0^\infty \exp\left(-i \frac{k r_1^2}{2d}\right) J_0\left(\frac{k r_1 r}{d}\right) \exp(i \Delta\phi(r_1, t)) \times E_1(r_1, z_1) r_1 dr_1 \quad (3.14)$$

donde $E_1(r_1, z_1)$ es el campo complejo del haz de prueba antes de atravesar la LT, $k = \frac{2\pi}{\lambda_p}$ es el número de onda del haz de prueba y z_1 es la distancia entre la cintura del haz de prueba y la LT.

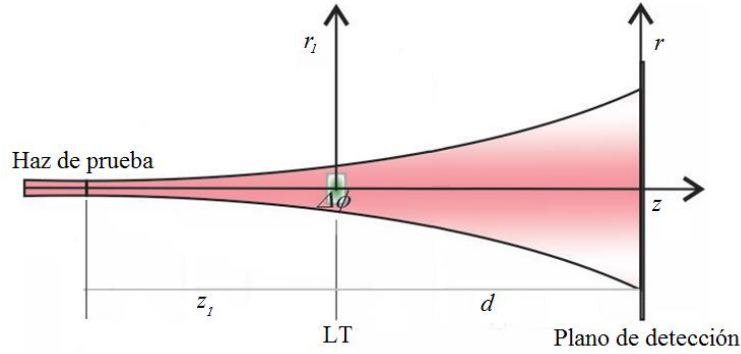


Figura 3.2: Esquema del recorrido del haz de prueba difractado por la LT.

Si el campo complejo del haz de prueba está dado por un perfil gaussiano, éste se puede escribir como^{2, 102}:

$$E_1(r_1, z_1) = E_0 \frac{w_{0p}}{w_p(z_1)} \exp\left(-\frac{r_1^2}{w_p(z_1)^2} - i k \frac{r_1^2}{2 R(z_1)} - i k z_1 - i \tan^{-1}\left(\frac{z_1}{z_{Rp}}\right)\right) \quad (3.15)$$

donde E_0 y w_{0p} son la amplitud del campo y la cintura del haz de prueba, respectivamente ,

$$w_p(z) = w_{0p} \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_{Rp}}\right)^2} \quad (3.16)$$

es su radio a lo largo del eje z , $z_{Rp} = \frac{\pi w_{0p}^2}{\lambda_p}$ es su distancia de Rayleigh y $R(z) = z \left(1 + \left(\frac{z_{Rp}}{z}\right)^2\right)$ es el radio de curvatura de la onda.

La señal LT para un sistema pulsado se calcula como la variación de intensidad del haz de prueba sobre el plano de detección del siguiente modo:

$$S_{LT}(t) = \frac{I(t) - I(t = \infty)}{I(t = \infty)} \quad (3.17)$$

donde la intensidad se define como $I(t) = E_2(r, d, t) E_2^*(r, d, t)$ con el asterisco indicando el campo conjugado. Para resolver la integral en 3.14 y calcular $S_{LT}(t)$, en el caso de baja

absorbancia se tiene que $\Delta\phi(r, t) \ll 1$ y se puede aproximar el término $\exp(i \Delta\phi(r_1, t)) \approx 1 + i \Delta\phi(r_1, t)$. Esto permite escribir la intensidad como:

$$I(t) = \left(\frac{E_0 k w_{0p}}{w_p(z_1) d} \right)^2 \left| \int_0^\infty \exp\left(-i \frac{kr_1^2}{2d}\right) J_0\left(\frac{k r_1 r}{d}\right) (1 + i \Delta\phi(r_1, t)) \exp\left(-\frac{r_1^2}{w_p(z_1)^2} - ik \frac{r_1^2}{2R(z_1)}\right) r dr_1 \right|^2 \quad (3.18)$$

Finalmente, para obtener $S_{LT}(t)$ se considera que los términos que dependen del cuadrado de $\Delta\phi(r_1, t)$ serán de segundo orden y se desprecian. De este modo se obtiene:

$$S_{LT}(t) = 2Re \left(\int_0^\infty \int_0^\infty \exp\left(-i \frac{kr_1'^2}{2d}\right) J_0\left(\frac{k r_1' r}{d}\right) \exp\left(-\frac{r_1'^2}{w_p(z_1)^2} - ik \frac{r_1'^2}{2R(z_1)}\right) \times \exp\left(i \frac{kr_1^2}{2d}\right) J_0\left(\frac{k r_1 r}{d}\right) (i \Delta\phi(r_1, t)) \exp\left(-\frac{r_1^2}{w_p(z_1)^2} + ik \frac{r_1^2}{2R(z_1)}\right) r_1 r_1' dr_1 dr_1' \right) / \left| \int_0^\infty \exp\left(-i \frac{kr_1^2}{2d}\right) J_0\left(\frac{k r_1 r}{d}\right) \exp\left(-\frac{r_1^2}{w_p(z_1)^2} - ik \frac{r_1^2}{2R(z_1)}\right) r_1 dr_1 \right|^2 \quad (3.19)$$

Esta ecuación muestra nuevamente la proporcionalidad entre la señal LT y la absorbancia para el caso de $\Delta\phi(r, t) \ll 1$, debido a que la fase es proporcional a α . Además, se encuentra que esta señal es dependiente de la energía del láser de excitación y nuevamente aparece una dependencia con la distancia entre la cintura del haz de prueba y la lente térmica (z_1) aunque no es lineal como en 3.12.

La solución descrita, que hace uso de las integrales de difracción es llamado modelo aberrante y predice que la señal se maximiza para $z_1 = z_{Rp} \sqrt{3}^{30}$. Este resultado se suele utilizar en la mayoría de las experiencias LT y se considera en esta experiencia. Sin embargo, en caso de trabajar con sistemas altamente enfocados, no es necesariamente válido⁹⁷.

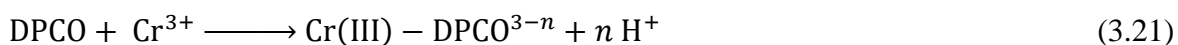
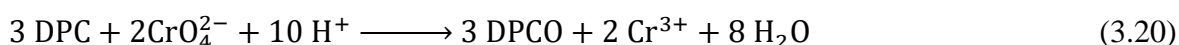
3.2 Cromo hexavalente

En zonas con intensivo uso industrial resulta indispensable el estudio de las aguas de pozo ya que existen múltiples contaminantes que podrían filtrarse en el agua de consumo y traer consecuencias devastadoras. Una de las sustancias más peligrosas que podría superar el umbral de contaminación permitido es el cromo hexavalente. Este es un metal pesado, de transición, y muy soluble en agua que se encuentra naturalmente en rocas, tierra, polvo y

gases volcánicos, y puede presentarse en diversos estados de oxidación. Su estado de oxidación más alto es el +6, denominado cromo hexavalente. Los estados de oxidación +4 y +5 son poco frecuentes, mientras que los estados más estables son +2 y +3. Mientras que las formas +3 (trivalentes) predominan en organismos vivos siendo útiles para procesos biológicos, el cromo hexavalente es una forma producida normalmente por procesos industriales. En particular, el Cr(VI) es utilizado en la industria en procesos de cromado, fabricación de pigmentos, curtido del cuero y conservación de la madera, entre otros^{103,104}. Los compuestos con este elemento en estado de oxidación +6 son tóxicos si son ingeridos, siendo la dosis letal de unos pocos gramos. En niveles no letales, es cancerígeno. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda desde 1958 una concentración máxima de 0,05 mg/litro en el agua de consumo doméstico.¹⁰⁵

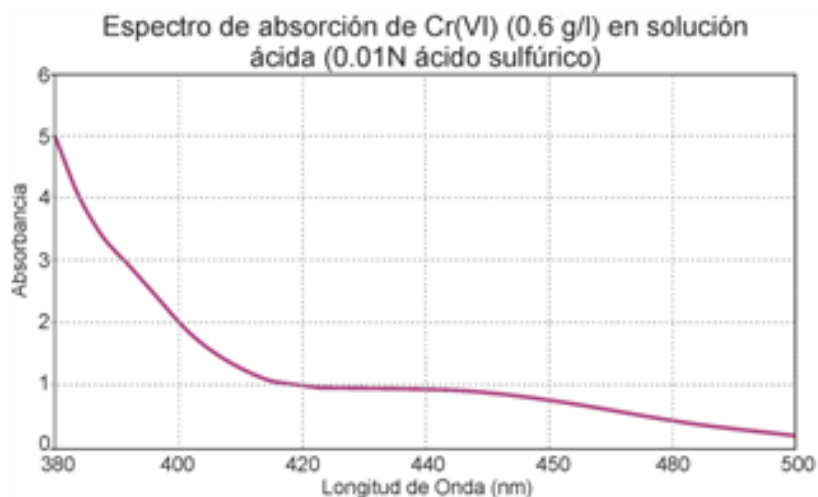
3.2.1 Reacción con DPC

Dado el interés de monitorear Cr(VI) en agua, en esta experiencia se eligió estudiar el sistema de LT pulsado en muestras con trazas de este metal. Debido a la baja absorbancia que presentan los compuestos de cromo hexavalente en agua en el espectro visible, se puede disminuir el límite de detección realizando la medición sobre un complejo de cromo hexavalente y difenilcarbocida (en adelante DPC)¹⁰³. Esta mejora en la detección se debe a que, en medio ácido, el DPC genera un complejo color violeta con el Cr(VI). Esto produce un cambio en el espectro de absorción de la solución corriéndolo hacia el verde y aumentando casi 100 veces su absorbancia con un pico en 540nm (ver figura 3.3). La reacción es muy sensible, dado que puede ocurrir incluso en trazas, y se da del siguiente modo:

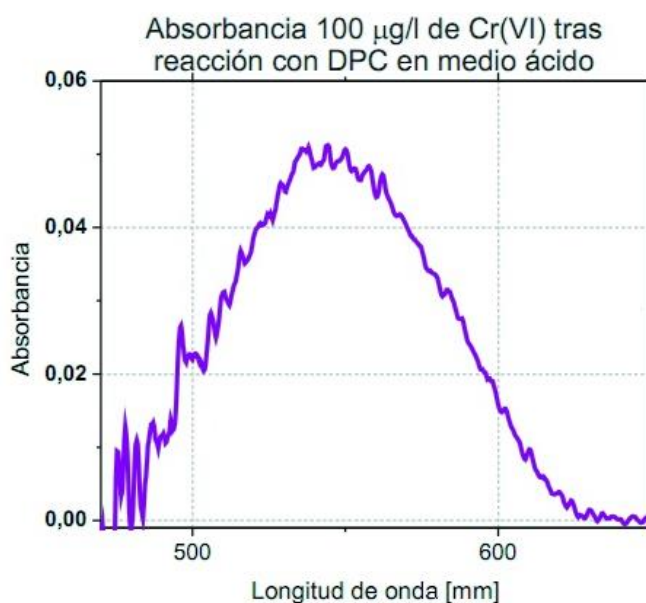


Donde DPCO es difenilcarbazona y Cr(III) – DPCO³⁻ⁿ es el complejo formado considerando *n* protones (*n* no es conocido) intervinientes en la reacción¹⁰⁴. El método de la difenilcarbocida es casi específico para el cromo (VI). Existen interferencias con hierro, Vanadio, Molibdeno, Cobre y mercurio pero solo si están presentes a una concentración mucho más alta que el propio cromo^{105,106}.

Para maximizar la sensibilidad del sistema LT, es necesario que el láser de excitación emita a una longitud de onda cercana al máximo del complejo (540 nm). Por este motivo se eligió un láser pulsado de colorante. Estos poseen la ventaja de tener un amplio espectro de emisión que puede ser sintonizado en la región de interés mediante una red de difracción.



a)



b)

Figura 3.3: a) Espectro de absorción del cromo hexavalente en medio ácido. Se observa un aumento de la absorbancia hacia el UV. b) Espectro de absorción de cromo hexavalente con DPC. Se observa un máximo en aproximadamente 540 nm.

3.2.2 Preparado de soluciones

Para poder discriminar la concentración de cromo hexavalente en una muestra arbitraria de agua, es necesario calibrar el sistema con soluciones patrón conocidas. Para ello, se partió de tres soluciones madre y, a partir de éstas, se prepararon diluciones con distintas concentraciones de Cr(VI):

- 0,2829gr de dicromato de potasio (Standard P. A.) en 100 ml de agua deionizada. (1g/l Cr(VI))

- 0,0625gr de DPC (Standard P. A) disueltos en 25ml de acetona (Merck P.A.). (2,5 g/l)
- solución de ácido nítrico (Cicarelli 65% P.A.) 1N en 100ml de agua deionizada (utilizada para regular el PH de la muestra)

Para alcanzar concentraciones menores de Cr(VI) se diluyo 1ml de la solución concentrada de Cr(VI) en un litro de agua deionizada quedando formada así la dilución de 1mg/l utilizada para hacer las muestras a medir.

Si bien la reacción Cr(VI)-DPC es conocida^{107,108}, se buscó determinar experimentalmente como afecta el pH de la solución en la generación del complejo. Para ello se prepararon soluciones en matraces aforados de 10ml con igual concentración de Cr(VI)(1 mg/l 20%) y DPC (2,5g/l 8%) en todas ellas pero variando la cantidad de solución ácida, es decir, el pH de la muestra. También se prepararon muestras con los mismos pH pero sin Cr(VI) para medir la absorción no proveniente del complejo El pH de cada muestra se mide con un pH-metro Hanna "Checker" HI98103, que mide en un rango de 0,00 a 14,00 y que se debe calibrar previamente utilizando dos soluciones *buffer* de referencia en cada uso. La transmitancia de las muestras con y sin Cr(VI) para diferentes pH se mide con un espectrómetro (Avantes AvaSpec 3648) con una lámpara halógena (AvaLight-HAL-S-Mini).

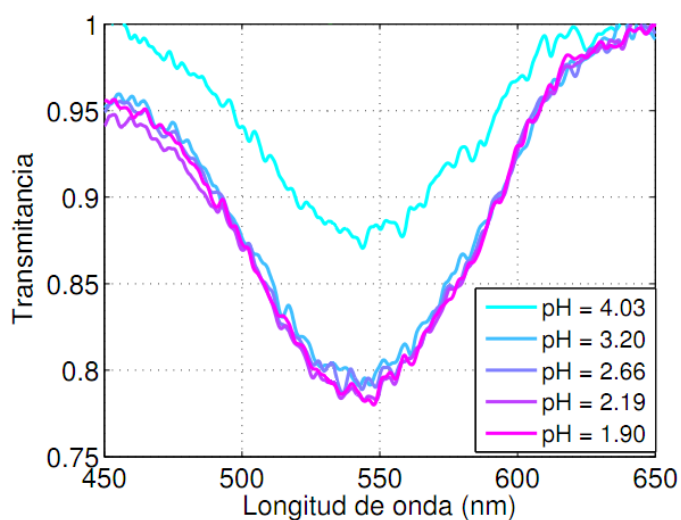


Figura 3.4: Transmitancia en función de longitud de onda para soluciones de Cr(VI)-DPC a distintos pH, medida con espectrómetro

En la figura 3.4 se observa la transmitancia para las diferentes muestras. Se puede notar que al disminuir el pH debajo de cierto valor, cercano a 3, la transmitancia continúa disminuyendo pero muy levemente. De aquí se concluye que, por un lado, es conveniente la utilización de bajos pH para asegurar la reacción, por el otro, un leve error en la concentración

de ácido en la solución, para un pH suficientemente bajo, no genera una variación significativa en la transmitancia de la muestra.

A partir de las soluciones madre mencionadas anteriormente se prepararon muestras con diferentes concentraciones de Cr(VI) para hacer una calibración. Cada una de ellas se prepara en un matraz aforado de 10ml y se colocan 7,2 ml de solución ácida y 0,8 ml de dilución de DPC. Los 2ml restantes resultan de una combinación de la solución de dicromato de potasio y agua deionizada logrando así variar la concentración de modo deseado. Una vez preparadas, las soluciones de prueba heredan las propiedades fotosensibles del DPC, motivo por el cual las mediciones deben realizarse el mismo día que se preparan.

Para pesar los compuestos mencionados se dispuso de una balanza digital (Mettler PC 440). Los solventes fueron medidos utilizando micropipetas automáticas, probetas y matrices aforados. Todo el material de vidrio utilizado se lavó antes de cada uso dejando reposar los elementos en una solución al 2% de detergente alcalino (Cicarelli) durante 24hs. Pasado este tiempo el material se enjuagó numerosas veces con agua deionizada y etanol (Cicarrelli P.A.). Finalmente los elementos se secaron utilizando un horno cerrado a 60°C evitando que el material se contaminara con impurezas del aire.

3.3 Lente térmica pulsada: experimento

En las siguientes secciones se describe el dispositivo LT pulsado que será utilizado en la medición de muestras de Cr(VI). Este dispositivo consta de un láser de colorante bombeado por uno de nitrógeno, ambos desarrollados en el laboratorio. Por este motivo se hace una caracterización buscando mejorar la energía emitida por pulso.

3.3.1 Láser de colorante

Para llevar adelante la experiencia LT pulsada se hizo uso de un láser de colorante o *dye*, bombeado por láser de nitrógeno, armado y caracterizado en el laboratorio. A diferencia de otras fuentes láser utilizadas convencionalmente, este láser posee un medio activo líquido. Este consiste en una sustancia orgánica que absorbe radiación UV o visible y se encuentra disuelta en un solvente también orgánico como alcohol etílico o metílico. Los colorantes utilizados en estos dispositivos se caracterizan por estar compuestos por un gran número de cadenas de moléculas poliatómicas con múltiples estados vibracionales, consecuencia de sus

grados de libertad internos¹⁰⁹. En la figura 3.5 se observa un esquema de niveles típico para una solución de colorante para láser.

Cuando se excita una molécula de colorante con la energía adecuada (ver figura 3.5) ésta pasa de un estado electrónico fundamental singlete S_0 a algún nivel vibracional dentro de un estado singlete excitado. Luego de una relajación interna, la molécula decae en un tiempo muy corto (aproximadamente 100 fs) al nivel vibracional más bajo de S_1 y, a continuación, puede relajarse a través de dos caminos. Uno de ellos es la relajación por decaimiento no radiativo al triplete T_1 la cual no genera emisión de luz. El segundo camino consiste en el decaimiento radiativo a alguno de los niveles vibracionales del estado S_0 dando lugar a la aparición de fluorescencia en una amplia región del espectro.¹⁰⁹ De este modo, al excitar el colorante con una fuente UV o visible, éste emite en un amplio rango continuo de longitudes de onda dado por la relajación radiativa producto de la diferencia entre los niveles vibracionales de S_1 y S_0 .

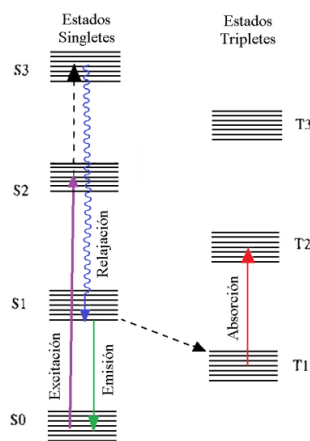


Figura 3.5: Esquema de niveles de energía usual para una solución de colorante para láser. Se observan los estados singlete y triplete separados en columnas. La emisión radiativa que da lugar al láser se da entre el primer singlete excitado (S_1) y el singlete fundamental (S_0).¹¹⁰

El espectro de emisión de diferentes soluciones colorantes puede observarse en la figura 3.6¹¹⁰. Se encuentra que el espectro de la cumarina 540A es muy adecuado para utilizar la técnica TLS y hacer estudio de trazas del complejo Cr(VI)- DPC, cuya absorción es máxima en 540nm. En este trabajo se utiliza una solución de cumarina 540A en etanol. El espectro de absorción de este colorante posee varios picos distribuidos entre el azul (500 nm) y el UV (200nm). Por este motivo es posible utilizar un láser UV para obtener emisión en la región de interés (500nm-570nm). Para la experiencia LT diseñada, el bombeo del colorante se realiza con un láser de nitrógeno cuya emisión es en 337 nm.

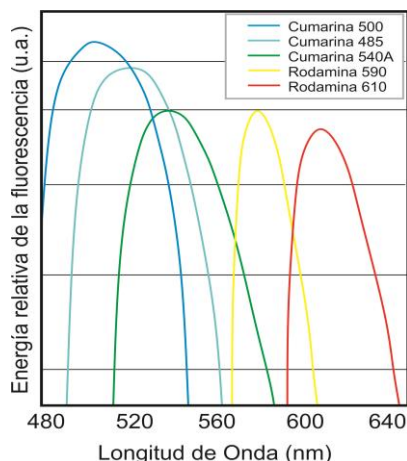


Figura 3.6: Espectro de emisión de diferentes colorantes para láser. Se observa que el pico de emisión de la cumarina 540A es adecuado para efectuar la experiencia de lente térmica y detectar cromo hexavalente en complejo con DPC.

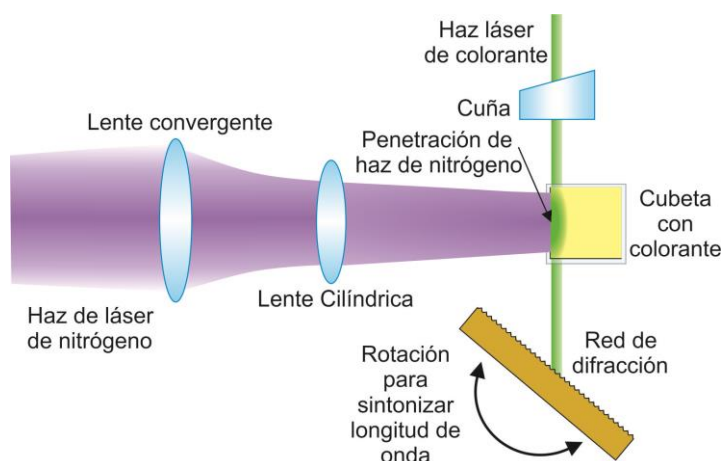


Figura 3.7: Esquema de láser colorante

En la figura 3.7 se muestra un esquema del láser de colorante. Se observa que el medio activo, en este caso, está contenido en una cubeta de cuarzo cuyas cuatro caras están pulidas permitiendo excitación UV transversal. El láser de nitrógeno, utilizado para excitar el colorante, emite radiación en pulsos cuyo ancho es del orden de nanosegundos. Debido a que los tiempos de relajación de la cumarina son más lentos que la excitación, se logra inversión de población. De este modo el colorante actúa como un medio activo que permite la amplificación de los fotones emitidos espontáneamente dentro de la propia cubeta.¹⁰⁹

En general, un láser cuyo medio activo es de baja ganancia requiere el uso de una cavidad resonante estable para que la luz haga múltiples pasajes por la misma y se amplifique eficientemente. Sin embargo, en un láser de colorante bombeado por un láser de nitrógeno, la duración de un pulso de bombeo, y, en consecuencia, la inversión de población, es de algunos pocos nanosegundos y de muy alta ganancia. Considerando esto la cantidad de pasajes con

realimentación eficiente que puede hacer la luz a través de la cavidad, está condicionada por su longitud, la corta duración de la inversión de población y la ganancia del medio activo. Tomando esto en cuenta, no es necesario disponer de un espejo de alta reflectividad a la salida de la cavidad como se hace usualmente porque bastan solo dos pasajes para maximizar la ganancia. En este trabajo se colocó la cubeta entre una cuña, que actúa como espejo de salida, y una red de difracción (1200 líneas/mm) montada en Littrow sobre una plataforma rotante con tornillo micrométrico, conformando así una cavidad láser de 10 cm. Se utilizó una cuña en lugar de una ventana o espejo para evitar que se formen simultáneamente dos cavidades con ambas caras de la óptica colocada y, de esta manera, evitar que se pierda parte de la ganancia. Para identificar la longitud de onda de emisión se utilizó un espectrómetro (Avantes modelo Avaspect 3648) acoplado a fibra óptica.

Como puede observarse en la figura 3.7 se utilizaron dos lentes de cuarzo entre el haz de bombeo y el medio activo colorante. Con este sistema óptico, el haz del láser de nitrógeno es conformado y enfocado sobre la cubeta con el ancho apropiado para cubrir los 10 mm de ancho de la misma y, además, lograr una penetración que permita una inversión de población sobre una fina línea en el colorante. En este volumen excitado se produce la fluorescencia que es parcialmente encerrada dentro de la cavidad óptica descrita y da lugar al haz del láser de colorante.

Debido a efectos indeseados de calentamiento y acumulación de moléculas en estado triplete en el medio activo, es conveniente utilizar recirculación de colorante. Por ello, se incorporó un sistema de flujo que permite un recambio constante de colorante dentro de la cubeta. Éste consiste en una cubeta de cuarzo para flujo y un reservorio de colorante conectados mediante mangueras de teflón a una microbomba de acople magnético (Acomag modelo MICRO). La microbomba fue alimentada con una fuente de tensión continua de 10V regulable de modo de poder variar la velocidad de flujo del sistema. Se encontró que la utilización de altos caudales en el flujo de colorante genera burbujas de aire sobre el colorante y esto interfiere con su correcta excitación. Para garantizar un flujo laminar se reguló la velocidad de la microbomba al mínimo (menor a 50 ml/min).

La solución de colorante utilizada consistió en 0,185 gr de cumarina 540A, disuelta en 5ml de metanol (99,8% Cicarelli P.A.) y 45ml de etanol (99,5% Cicarelli P.A.). De este modo se obtiene una solución ligeramente más concentrada que la recomendada usualmente para el colorante utilizado¹¹¹. Dado que el perfil espacial del haz depende fuertemente de la penetración del láser de bombeo en la solución y, ésta última, depende de la concentración de cumarina, es necesario determinar la dilución óptima experimentalmente. Por este motivo se

partió de la solución mencionada anteriormente y se diluyó con etanol hasta encontrar la penetración óptima dentro de la cubeta.

3.3.2 Láser de nitrógeno y caracterización

Como se mencionó en la sección anterior, el láser de colorante se bombea por un láser de nitrógeno. Este funciona en base a una descarga rápida de alta tensión entre dos electrodos, a través de los cuales fluye nitrógeno a baja presión (ver figura 3.8). Dado que es un sistema operado en modo super-radiante¹¹² por poseer muy alta ganancia, se utiliza solo un pasaje por la cavidad óptica, la cual está formada por un espejo plano dieléctrico totalmente reflector en un extremo y una ventana (cuarzo) en el otro.¹¹³

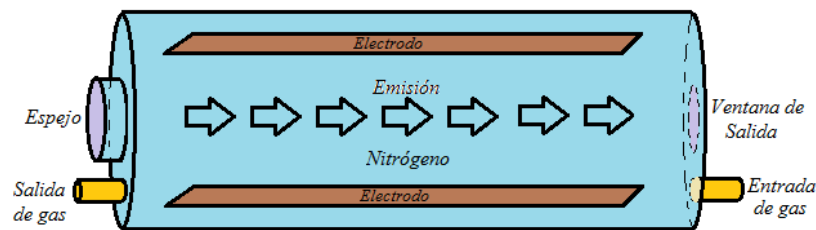


Figura 3.8: Láser de Nitrógeno. La descarga generada sobre el gas entre los dos electrodos da lugar a una inversión de población que da lugar a la emisión láser.

Debido a que es un láser que funciona por impacto electrónico, su funcionamiento depende de la descarga generada: los electrones acelerados por ésta, impactan contra moléculas de nitrógeno ubicadas entre los electrodos y, debido a la alta energía de los electrones, las moléculas de nitrógeno son excitadas. Por lo tanto, pueden decaer radiativa o colisionalmente. Para baja presión de nitrógeno es más probable la primera opción. Sin embargo, hay que considerar que al disminuir la presión también se reduce la emisión radiativa por lo que se encuentra un compromiso respecto a cuanto nitrógeno utilizar para optimizar el sistema.

Otro factor de interés es que las moléculas que decayeron radiativamente quedan excitadas en un nivel meta-estable, es decir, que permanecen excitadas una gran cantidad de tiempo y no regresan al estado fundamental. Al no relajarse completamente, estas moléculas no pueden emitir nuevamente por algunas centésimas de segundo por lo cual es necesario renovar el nitrógeno dentro de la cavidad para poder trabajar a frecuencias mayores sin reducir la ganancia del sistema. Por este motivo, es necesario utilizar el láser haciendo fluir el nitrógeno gaseoso a través de la cavidad.

El láser de nitrógeno a utilizar en esta experiencia fue construido enteramente en el laboratorio y para su uso fue de utilidad caracterizarlo para determinar condiciones óptimas de trabajo. Para medir la energía por pulso, se utilizó un detector piroeléctrico (Ophir Optroniks LTD modelo 1z02245b) y un osciloscopio (Agilent HP modelo 54616B) a la salida del láser de nitrógeno y se variaron los diferentes parámetros del sistema buscando mejorar la emisión. Se estudió la energía del láser para distintas tensiones de alimentación, distintas frecuencias de pulsado y diferentes valores de presión de nitrógeno en flujo. Acorde a lo mencionado anteriormente se hizo fluir el gas dentro de la cavidad. Para ello se utilizó una bomba mecánica (Cindelvac modelo s60), bombeando a un caudal menor que 30 L/min, y se registró la presión de gas con un manómetro (Edwards High Vacuum LTD, modelo Speedivac).

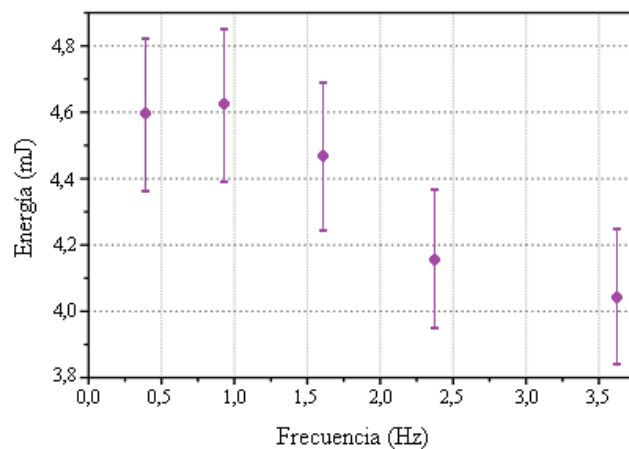


Figura 3.9: Eenergía del láser de nitrógeno vs. frecuencia de repetición. Se fijó la tensión a 20KV y la presión a 0,103 atm. El error en frecuencia resulta inferior al 1%.

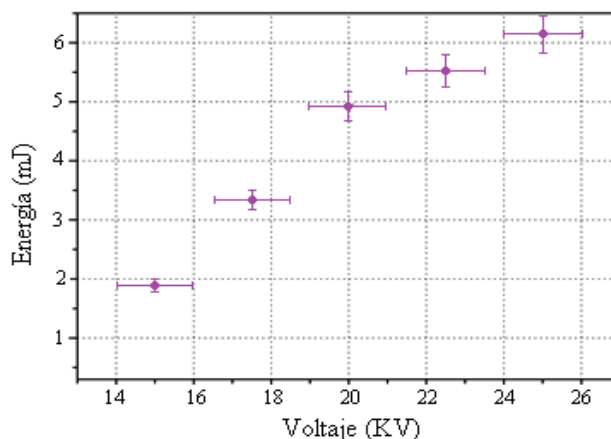


Figura 3.10: Energía del láser de nitrógeno vs. tensión de alimentación. Se utilizó una frecuencia de repetición de 1Hz y una presión de 0,12 atm en flujo de nitrógeno.

En la figura 3.9 puede observarse la respuesta del láser de nitrógeno para diferentes frecuencias de repetición. En este caso se utilizó una alimentación fija de 20KV y una presión

fija de nitrógeno de 0,103 atm en flujo. Se observa que para frecuencias superiores a 2Hz la energía del láser decrece. Esto es consistente con lo considerado anteriormente ya que a mayor frecuencia menos tiempo tiene el sistema para renovar el nitrógeno dentro de la cavidad. Se establece que 1 Hz es una frecuencia adecuada de trabajo.

En la figura 3.10 se muestra la respuesta del láser de nitrógeno para diferentes valores de tensión de alimentación. En este caso se fija la frecuencia de repetición en 1Hz y la presión a 0,112 atm en flujo. Puede notarse que la ganancia del láser aumenta con la tensión de entrada, alcanzando aproximadamente 6mJ a 25KV. Esta respuesta es también esperable dado que, dentro del rango de tensiones estudiados, a mayor temperatura electrónica (la energía media que tienen los electrones que chocan contra las moléculas de nitrógeno para excitarlas) más probable es excitar los niveles del nitrógeno que dan lugar a la inversión de población.

En la figura 3.11 se observa la respuesta del láser para diferentes presiones de nitrógeno en flujo dentro de la cavidad óptica. En este caso se trabajó con una frecuencia de repetición de 1Hz y una tensión 25KV. Se observa un aumento de la energía por pulso atribuible a que, al aumentar la presión del sistema, se incrementa la cantidad de moléculas que entran en inversión de población. Se eligió trabajar con una presión de 0,118 atm para mantener un control adecuado sobre las condiciones de trabajo sin un consumo excesivo del gas.

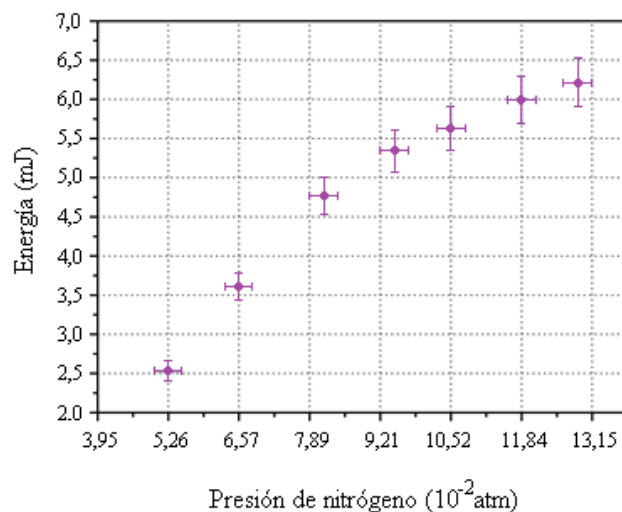


Figura 3.11: Energía del láser de nitrógeno vs. presión en el reservorio de gas nitrógeno, en flujo. Se realizó la caracterización con una frecuencia de repetición de 1Hz y una tensión de alimentación de 25KV

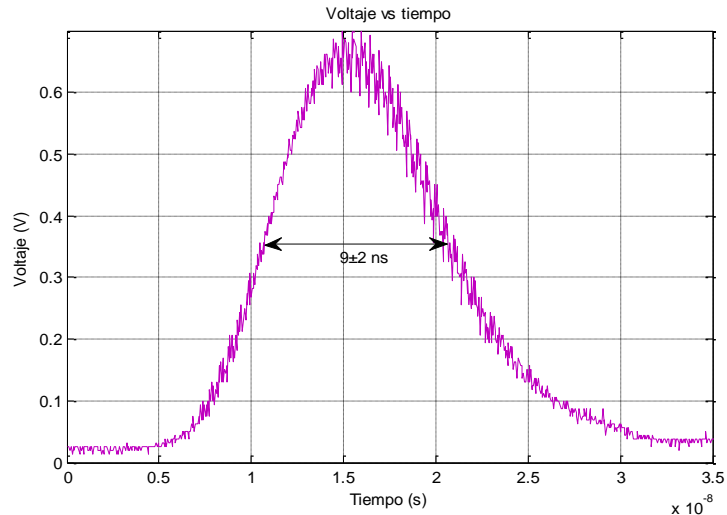


Figura 3.12: Perfil temporal de haz de bombeo. Se utiliza una frecuencia de repetición de 1Hz, una presión de nitrógeno de 0,118 atm en flujo y una tensión de 25KV.

Para completar la caracterización del sistema se midió el ancho temporal del pulso del haz de bombeo. En este caso se trabajó a una frecuencia de repetición de 1Hz, una presión de flujo de nitrógeno de 0,118 atm y una tensión de alimentación de 25KV. Para medir la tensión en función del tiempo se utilizó un fotodiodo (Newport modelo 818-BB-21), con tiempos de trepada y caída inferiores a 1ns. Por este motivo se estima el error de la medición en 2ns. En la figura 3.12 puede verse el perfil temporal del pulso del láser de nitrógeno.

Acorde a lo mencionado anteriormente se determinó, a partir de la figura 3.12, que el pulso láser posee un ancho temporal de 9 ± 2 ns. Este ancho permite bombear el láser de colorante bajo las condiciones anteriormente mencionadas generando pulsos de nanosegundos de longitud de onda sintonizable. Comparando estos tiempos con los característicos de los sistemas de LT, que son de milisegundos, la excitación puede considerarse como una delta de Dirac en el tiempo como se aproximó en la sección 3.1.

A partir de la caracterización realizada se obtiene que para una frecuencia de repetición de 1Hz, 0,118 atm de presión de nitrógeno en flujo y 25KV de tensión puede obtenerse una energía por pulso de 6 mJ para bombear el láser de colorante. El adecuado enfoque del haz del láser de nitrógeno dentro de la cubeta con cumarina 540A permite obtener pulsos de 500 μ J en 540 nm adecuados para excitar la solución de Cr(IV)-DPC.

3.3.3 Dispositivo experimental

En la figura 3.13 se puede observar el montaje experimental utilizado. Como se mencionó anteriormente para excitar la muestra de Cr(VI)-DPC se utiliza un láser de colorante

bombeado con un láser de nitrógeno sintonizado en 540 nm. Dado que el haz láser se genera en una cavidad inestable con ópticas planas en los extremos, el perfil espacial obtenido no es gaussiano como en otros láseres. Teniendo en cuenta que la experiencia LT requiere de un haz de excitación adecuadamente colimado y enfocado, a la salida del láser se coloca un diafragma que además de conformar el haz, permite eliminar haces espurios generados por reflexiones no deseadas dentro de la cavidad. A continuación del diafragma se colocan dos espejos planos para facilitar la alineación del sistema. Y, finalmente, para enfocar el haz sobre la cubeta de muestra se utiliza una lente convergente (foco: 20 cm).

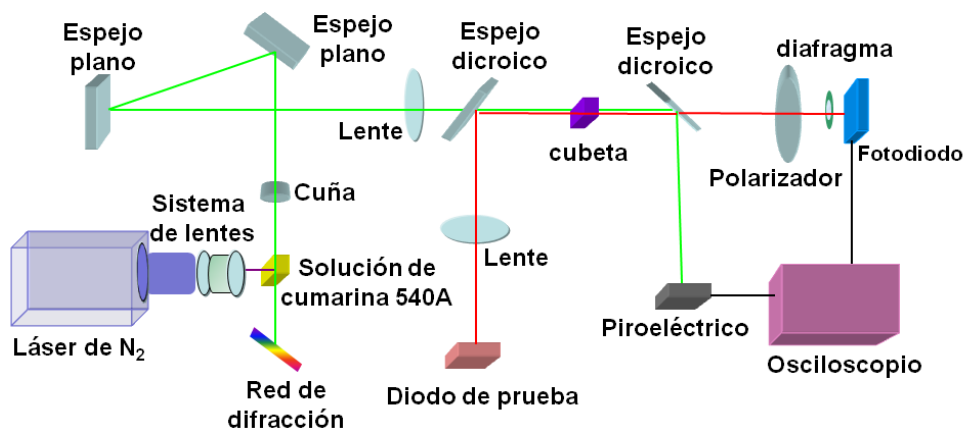


Figura 3.13: Montaje utilizado para lente térmica pulsada

Como se mencionó en secciones anteriores, la detección del efecto de LT en la muestra se realiza introduciendo un haz de prueba. En este caso, se utilizó un diodo rojo (Thorlabs, 2 mW @635nm) el cual también se enfoca sobre la cubeta haciendo uso de una lente convergente (foco: 18cm). Para alinear el haz de prueba y el de excitación en forma colineal se dispone de un espejo dicróico a 45° respecto a ambos láseres (ver figura 3.13). Una vez que ambos haces atraviesan la cubeta, es necesario separarlos para medir el haz de prueba. Esto se lleva a cabo utilizando un espejo dicróico que refleja el láser de excitación y transmite el diodo rojo. La detección de la variación de la señal se realizan con un diafragma y un fotodiodo de fabricación propia (1 mm² de área de colección, 1 ns de tiempo de trepada y caída). La digitalización de la señal se hizo con un osciloscopio Agilent HP modelo 54616B conectado a la PC a través de una interface IEEE-488. Dado que se observó que el fotodiodo puede saturar para señales altas, se colocó un polarizador rotante que se fijó en una posición que reduce la potencia del haz rojo y evita este problema.

Finalmente, para medir la energía del láser de colorante en cada disparo se utilizó un piroeléctrico (Gentec modelo ED200-LA) adquiriendo la luz reflejada en el segunda espejo dicroico mencionado.

Tomando como aproximación que el haz de prueba tiene un perfil gaussiano se aplicó el método de la cuchilla para determinar su cintura a largo del camino óptico y establecer con precisión la posición del foco. Con el fin de agilizar el método de medición, se utilizaron las hojas de un modulador mecánico (Terahertz Technologies Inc., modelo C-995) a 10Hz a modo de cuchilla y se utilizó un fotodiodo para hacer las mediciones. El *chopper* se colocó sobre un posicionador con tornillo micrométrico permitiendo desplazarlo a lo largo del recorrido del haz. De este modo, para cada posición del modulador, se midió una curva como la que se observa en la figura 3.14. Es necesario considerar que dado que la medición se hace en función del tiempo, es necesario pasarla a escala espacial. Para ello se multiplica, en cada caso, por la velocidad tangencial de la hoja del modulador en la posición de incidencia del haz (en este caso 2,4 cm respecto al centro de la hoja). Una vez hecho esto, cada curva se ajustó con la siguiente ecuación:

$$P(x') = \frac{2P}{\pi w_p^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{x'} \exp\left(-\frac{2(x^2 + y^2)}{w_p^2}\right) dx dy = \frac{P}{2} \left(1 + \operatorname{Erf}\left(\frac{\sqrt{2} x'}{w_p}\right)\right) \quad (3.22)$$

donde P es la potencia del láser, w_p es la cintura del haz y Erf(x) es la función error. Esta curva se obtiene de calcular la potencia del haz de prueba, considerado gaussiano, luego de interponer en forma transversal la hoja de una cuchilla hasta la posición x' . Moviendo el *chopper* a lo largo del camino del haz de prueba se puede obtener la cintura del haz para cada posición obteniendo la curva de la figura 3.15. En ella se ajusta la curva de la ecuación 3.16 para obtener z_{Rp} y w_{0p} .

Según lo obtenido en la figura 3.15 se encuentra el radio mínimo de $60\mu\text{m}$ a 18,2 cm respecto a la lente. Una vez conocida esta posición, es posible mover la lente utilizando un posicionador micrométrico para garantizar una distancia óptima entre el centro de la cubeta y el foco del haz de prueba ($z_1 = \pm z_{Rp}\sqrt{3}$). Por otro lado, se acomodó el foco del haz de excitación de modo que coincida sobre el centro de la cubeta. Esto último debió hacerse de forma experimental maximizando la señal al mover la cubeta con un posicionado micrométrico alrededor del foco esperado acorde a la lente de enfoque utilizada. El motivo por el cual no fue posible realizar la determinación de la posición del foco es que el haz de

colorante no posee un perfil gaussiano y los métodos tradicionales para medir el radio del haz hacen uso de esta hipótesis.

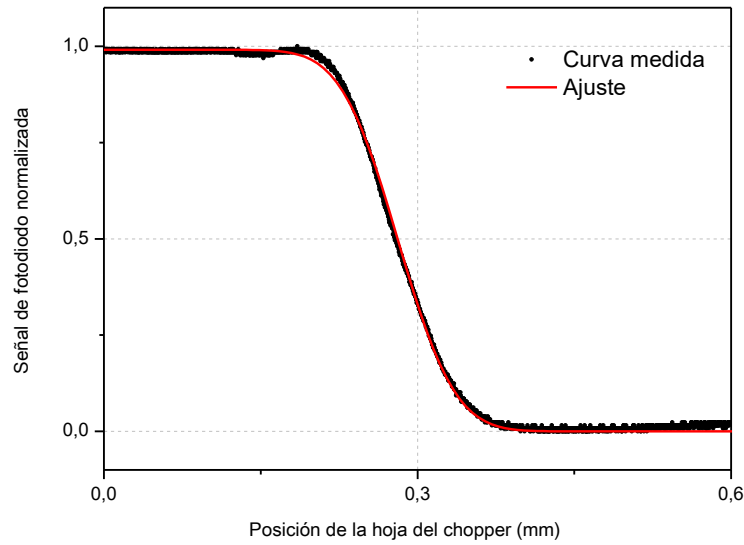


Figura 3.14: Curva obtenida con el fotodiodo al pasar la hoja del chopper bloqueando el haz de prueba. La señal obtenida fue normalizada a una escala [0,1] para facilitar el posterior ajuste con una expresión similar a la ecuación 3.22 pero corrida en ambos ejes.

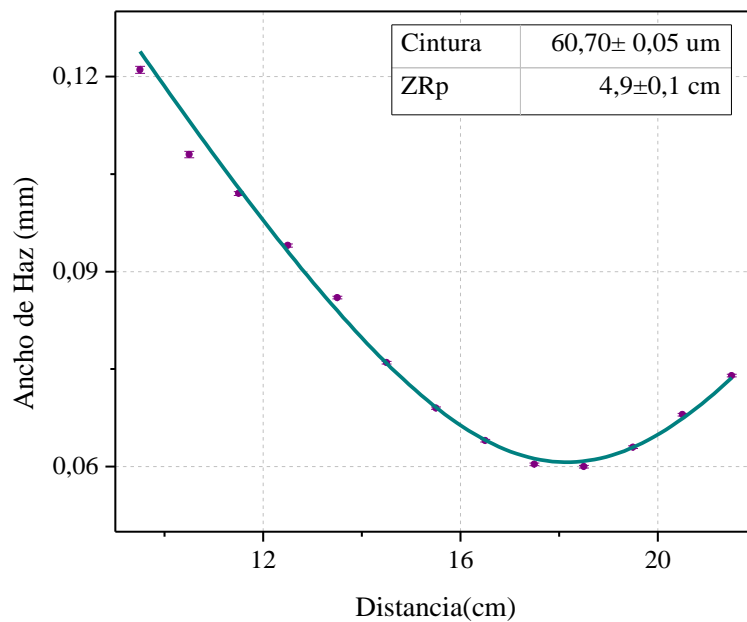


Figura 3.15: Cintura del haz de prueba a diferentes distancias respecto a la lente. El haz se enfoca aproximadamente a 18,2 cm con un radio de 60 μm .

3.4 Lente térmica pulsada: resultados

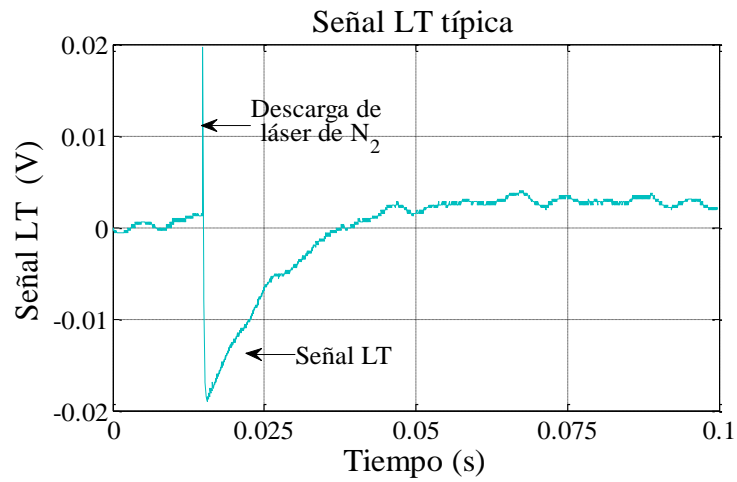
Utilizando el sistema LT descrito en las secciones anteriores se realizaron mediciones en distintas soluciones variando la concentración de cromo. En la figura 3.16 a) se observa una señal típica obtenida a partir de una muestra con Cr(VI)-DPC. El primer pico que se puede observar en la figura se debe al ruido que produce el láser de nitrógeno que bombea el de colorante cuando ocurre la descarga eléctrica que origina la emisión del pulso. La señal LT se produce cuando el haz de prueba atraviesa la lente térmica formada en la muestra por la excitación y se desenfoca reduciendo la densidad de luz incidente sobre el fotodiodo. Este fenómeno produce una disminución de la señal como se observa en la figura. El leve incremento de la señal hacia el final se debe al fenómeno de deflexión del haz de prueba². Si bien este fenómeno es despreciable frente a la señal LT, es necesario reducirlo al mínimo ya que aporta una señal espuria. Para reducir este valor fue necesario optimizar la alineación y reducir el tamaño de la apertura del diafragma ubicado delante del fotodiodo a valores inferiores a 1mm.

Tabla 3.1. Valores experimentales y constantes físicas utilizadas en el modelo

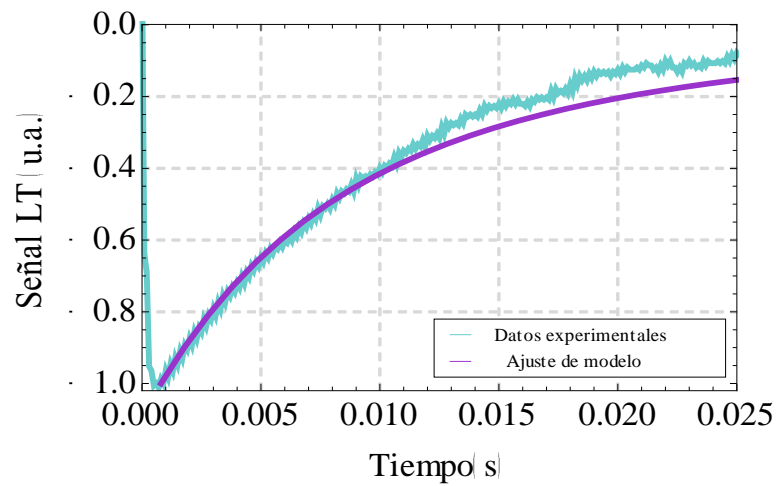
Const.	valor	Const.	valor	Const.	valor
dn/dT	$-0,91 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	ρ	1 g/cm^3	λ_e	540 nm
k	$0,00596 \text{ K W cm}^{-1}$ (agua)	E	500 μJ (540 nm)	λ_p	635 nm
D	$0,00143 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (agua)	l	1 cm	α	$0,0008 \text{ cm}^{-1}$
C_p	$4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$	z_l	4,9 cm	w_{0p}	60 μm
h	$8 \cdot 10^{-4} \text{ W cm}^{-2} \text{ K}$	d	100 cm	w_{0e}	75 μm (540 nm)

Como se observa en la figura 3.16 b) el modelo teórico se puede ajustar a los datos experimentales. De ello es posible extraer una estimación del radio del haz de excitación sobre la cubeta que no pudo obtenerse por métodos convencionales ($75 \pm 5 \mu\text{m}$). El ajuste realizado no coincide perfectamente con la señal al aproximarse a cero debido probablemente a efectos de deflexión o ruido introducido por vibraciones del sistema.

Una vez optimizada la alineación del sistema y reducida la señal de deflexión se procedió a hacer una calibración del sistema con las muestras preparadas como se indicó en la sección anterior. La figura 3.17 muestra la calibración obtenida resultando un límite de detección de 0,004 mg/L definido como 3 veces la desviación estándar dividido la pendiente de la recta ajustada.



a)



b)

Figura 3.16: a) Señal LT típica. b) Ajuste teórico de la ecuación 3.19 a la señal LT (Ver constantes físicas en tabla 3.1)

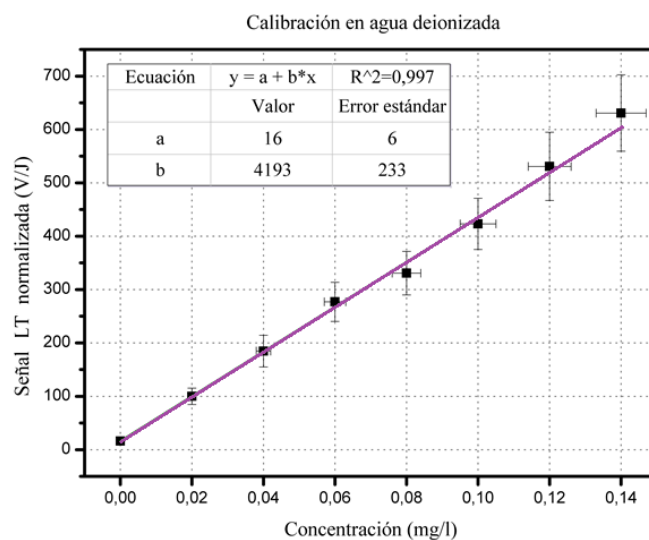


Figura 3.17: Calibración del sistema LT para muestras de Cr(VI)-DPC en medio ácido.

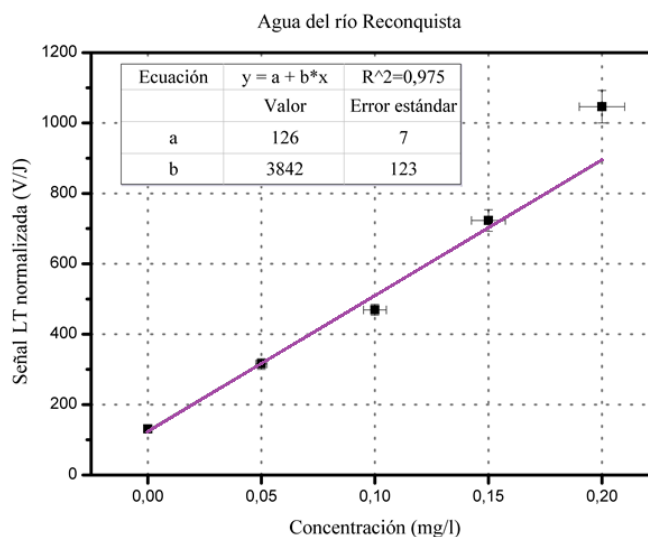


Figura 3.18: Mediciones LT realizadas utilizando agua del río Reconquista en lugar de agua deionizada en función de la concentración de cromo agregado. El ajuste de una recta permite una mejor determinación de la ordenada al origen (ausencia de cromo agregado) que permite calcular la concentración de Cr(VI) en el agua del río.

Siendo los resultados obtenidos adecuados para monitoreo, se procedió a hacer pruebas sobre muestras del río Reconquista y de agua de la canilla en CITEDEF. La figura 3.18 muestra la señal LT adquirida en función de la concentración de Cr(VI) agregado para muestras similares a las de la calibración. El agua deionizada fue reemplazada por agua del río previamente filtrada para eliminar particulado fino en suspensión. En primer lugar, es posible notar un ligero cambio en la sensibilidad del método, representado por la pendiente del ajuste, respecto a la calibración de la figura 3.17. Esto se debe a la alta dependencia del método LT respecto a leves variaciones en la alineación haciendo necesario hacer un nuevo ajuste lineal a cada conjunto de datos para cada muestra de agua. En la figura también se puede observar un aumento en la ordenada al origen de la recta respecto al caso de agua deionizada. Este podría deberse a la presencia de Cr(VI) en el río lo cual formaría el complejo con DPC dando lugar a un aumento parejo de la señal en todas las muestras. Es importante comprobar que este incremento no se debe a otras sustancias absorbentes que puedan estar diluídas en el agua. Por este motivo se realizó una medición del agua del río filtrada sin incluir DPC y se obtuvo la señal proveniente del agua del río en ausencia de la reacción de Cr(VI)-DPC. Aquí es importante remarcar que el DPC podría reaccionar formando un complejo con otros metales (Mercurio, hierro, cobre etc) pero la absorbancia de estos complejos es 100 veces menor que en el caso del cromo^{106,114} por lo que se considera que si, en orden de magnitud, las concentraciones de todos los metales pesados presentes son

similares, las señal aportada por estos, daría lugar a 1% de error en la determinación de la concentración de cromo. Considerando esto y restando la señal aportada por el fondo (en ausencia de DPC), se obtuvo una concentración de $(0,016 \pm 0,003)$ mg/l de Cr(VI) en el agua del río Reconquista, siendo este valor inferior al indicado como seguro por la OMS (0,05 mg/l).

La figura 3.19 muestra un nuevo conjunto de muestras en las que se reemplazó el agua deionizada por agua de la canilla obtenida en CITEDEF. En este caso la señal de la ordenada al origen (en ausencia de Cr(VI) agregado) es similar al caso del agua deionizada por lo que se puede concluir que la concentración de Cr(VI) en este caso es inferior a la que puede ser detectada por el sistema diseñado en este trabajo.

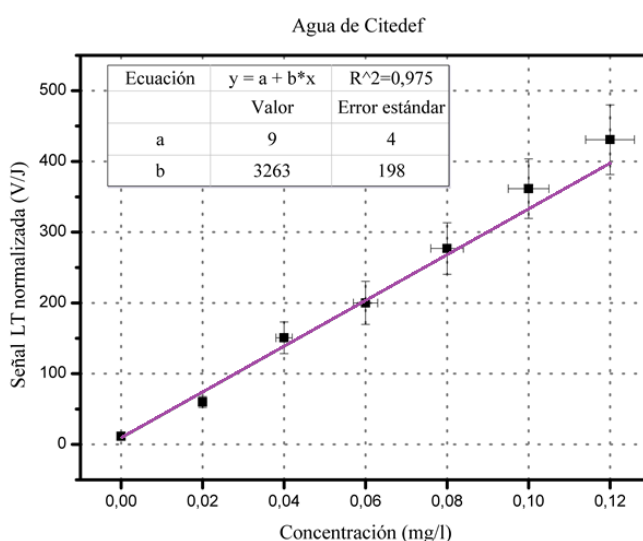


Figura 3.19: Mediciones LT realizadas utilizando agua de la canilla en lugar de agua deionizada en función de la concentración de cromo agregado.

3.5 Lente térmica pulsada: conclusiones

En este trabajo se diseñó y caracterizó un sistema LT en montaje *collinear dual-beam mismatched* en base a un láser pulsado de colorante (cumarina 540A) sintonizado en 540 nm para detección de Cr(VI) en agua. Dado que el Cr(VI) tiene su pico de máxima absorbancia en el UV, para realizar las mediciones se utilizó DPC con el fin de incrementar y correr el pico de absorbancia hacia el visible. La formación de este complejo permite, además, diferenciar el Cr(VI), que es tóxico y cancerígeno, de otros estados de oxidación que no son dañinos.

Se optimizó el sistema TLS moviendo la posición de los focos del haz de excitación y de prueba hasta alcanzar máxima señal. Para esta disposición se realizó una calibración del sistema obteniendo un límite de detección de 0,004 mg/l, adecuado para monitoreo de

toxicidad acorde a los valores propuestos por la OMS. Utilizando el sistema propuesto se midieron muestras de agua del río Reconquista y de agua de la canilla obtenida en CITEDEF determinando en ambos casos que la concentración de Cr(VI) es inferior a la considerada tóxica por la OMS. Debido a la gran utilidad de un sistema de detección de trazas, es de interés que éste sistema permita alta sensibilidad y bajo límite de detección de Cr(VI) pero simultáneamente permita portabilidad y estabilidad. Si bien el montaje LT pulsado propuesto cumple con los requerimientos de sensibilidad, con la ventaja además de ser sintonizable, es de interés reducir su tamaño por lo que, en el próximo capítulo, se mostrará el desarrollo de un nuevo sistema basado en láseres pequeños y fibra óptica.

Capítulo 4

Técnica De Lente Térmica Modulada

Con el objetivo de construir un sistema compacto y portátil, en este capítulo se muestra el desarrollo de un sistema LT con excitación modulada basada en punteros láser. Con este objetivo se estudiará su potencialidad aplicándola a la detección de Cr(VI) y trazas de colorantes en soluciones acuosas. Se mostrará la implementación de un sistema que hace uso de dos fuentes de excitación y se analizará la linealidad del sistema. Finalmente, se mostrará la implementación de un sistema de análisis de inyección en flujo permitiendo agilizar el proceso de medición.

4.1 Lente térmica modulada

En las siguientes secciones se describe el desarrollo de un dispositivo de lente térmica compacto basado en un puntero láser modulado. Para ello, en primera instancia, se describe la teoría utilizada considerando convección en las paredes transversales a la incidencia de los haces. Esta teoría no es la más utilizada pero, más allá de su nivel de complejidad, permite, como se verá en las siguientes secciones, resolver analíticamente buena parte de las integrales planteadas lo cual reduce el tiempo de cálculo computacional de las simulaciones. Esto permite modelar la dependencia de la señal con diferentes variables para luego hacer comprobaciones experimentales. En segunda instancia se describen las características del experimento y mejoras introducidas. Por ejemplo, se utiliza una fibra óptica a modo de *pinhole* para facilitar la alineación entre el centro del haz de prueba, la abertura y el detector. Además su uso puede ayudar a reducir las dimensiones del sistema. Otra mejora es el uso de un amplificador *lock-in* para hacer detección sincrónica lo cual mejora el límite de detección. Finalmente, se muestran los experimentos realizados demostrando la capacidad del sistema para hacer monitoreo de Cr(VI) con un límite de detección inferior al obtenido con el sistema pulsado.

4.1.1 Lente térmica modulada: teoría

A diferencia del sistema pulsado descrito en el capítulo anterior, en la experiencia de LT modulada se utiliza un láser cuyo perfil puede ser aproximado por uno gaussiano. Por este

motivo, aquí se elabora brevemente la teoría para este caso. La variación de temperatura se obtiene nuevamente resolviendo la ecuación de difusión. Se mantienen las primeras 3 hipótesis mencionadas en la sección 3.1 mientras que el término de excitación se reemplaza por un perfil gaussiano:

$$I(r) = \frac{2 P e^{-2\frac{r^2}{w_e(z)^2}}}{\pi w_e(z)^2} f(t) \quad (4.1)$$

P es la potencia media del láser de excitación, $f(t)$ define la variación temporal y $w_e(z)$ es el radio del haz de excitación a lo largo del eje z y se define como:

$$w_e(z) = w_{0e} \sqrt{1 + \left(\frac{z - l/2}{z_{Re}}\right)^2} \quad (4.2)$$

con $z_{Re} = \frac{\pi w_{0e}^2}{\lambda_e}$ su distancia de Rayleigh, w_{0e} el mínimo valor que toma el radio (cintura), λ_e la longitud de onda del haz de excitación y $l/2$ es la posición del centro de la cubeta donde se encuentra el origen del sistema de coordenadas. La dependencia en z se incluye debido a que, en este caso, las lentes a utilizar en la experiencia son de foco suficientemente corto como para que no sea posible aproximar que el radio del haz permanece constante dentro de la cubeta.

Para modelar un sistema con características más cercanas al experimento a realizar, se considera, además, que la intensidad del láser varía al atravesar la muestra debido a la absorción. Para ello se debe considerar la ley de Lambert-Beer en el término de excitación de la ecuación de difusión. De este modo, la ecuación a resolver en este caso es:

$$\frac{\partial \delta T(\vec{r}, t)}{\partial t} - D \nabla^2 \delta T(\vec{r}, t) = \frac{g(\vec{r}, t)}{C_p \rho} = \frac{\alpha e^{-\alpha z} 2 P e^{-2\frac{r^2}{w_e(z)^2}}}{C_p \rho \pi w_e(z)^2} f(t) \quad (4.3)$$

donde $g(\vec{r}, t)$ es la densidad de potencia absorbida por el medio. Para el caso de excitación modulada con una onda cuadrada $f(t)$ se define como:

$$f(t) = \begin{cases} 1 & 2nt_0 < t < (2n+1)t_0 \\ 0 & (2n+1)t_0 < t < (2n+2)t_0 \end{cases} \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (4.4)$$

con $2t_0$ el período de la excitación. En este caso las condiciones de contorno consideran la convección generada en las paredes transversales al eje de excitación de la cubeta. Se desprecia este efecto sobre las caras paralelas al eje de excitación debido a que la distancia a las mismas es mucho mayor que el radio del haz láser a lo largo de la cubeta. De este modo las condiciones de contorno en el eje de emisión láser z quedan definidas como¹¹⁴:

$$\left. \frac{\partial \delta T(\vec{r}, t)}{\partial z} \right|_{z=0,l} = -\frac{h}{\kappa} \delta T(\vec{r}, t)|_{z=0,l} \quad t > 0 \quad (4.5)$$

donde 0 y l son las posiciones donde se encuentran las paredes de la cubeta, κ es la conductividad térmica y h es el coeficiente de transferencia de calor por convección. La solución a este problema se puede obtener utilizando la función de Green adecuada a las condiciones de contorno y luego incorporando el término fuente por integración del siguiente modo:

$$\delta T(\vec{r}, t) = \frac{1}{C_p \rho} \int_{Vol} \int_0^t G(\vec{r}, t|\vec{r}', \tau) g(\vec{r}', \tau) dV' d\tau \quad (4.6)$$

con $G(\vec{r}, t|\vec{r}', \tau)$ la función de Green y Vol el volumen de la región de interés. Para obtener $G(\vec{r}, t|\vec{r}', \tau)$ es necesario resolver la ecuación de difusión homogénea considerando las condiciones de contorno 4.5 y que $\delta T(\vec{r}, t)$ tiende a 0 en el infinito. En función de esto se plantea que la solución es separable en coordenadas polares y que, por su simetría, no depende de la coordenada azimutal, es decir que se puede expresar como un producto del tipo $R_0(r)Z(z)\Phi(t)$. Por la geometría propuesta y las condiciones de contorno mencionadas se utilizan las siguientes funciones ^{115,116}

$$\begin{aligned} R_0(r) &= J_0(\beta r) \\ Z(z) &= A \cos(\eta z) + B \text{sen}(\eta z) \end{aligned} \quad (4.7)$$

donde las constantes A, B, η y β se definen por condiciones de contorno y $J_0(\beta r)$ es la función de Bessel de primera especie de orden 0. Aplicando 4.5 se determina que: ⁹⁷

$$Z(z) = \eta_p \cos(\eta_p z) + \frac{h}{\kappa} \text{sen}(\eta_p z) \quad (4.8)$$

con η_p definida por una ecuación trascendente como:

$$\tan(\eta_p l) = \frac{2 \eta_p \frac{h}{\kappa}}{\eta_p^2 - \frac{h^2}{\kappa^2}} \quad (4.9)$$

La normalización de esta función está dada por:

$$N(\eta_p) = \frac{1}{2} \left(\eta_p^2 + \frac{h^2}{\kappa^2} \right) l + \frac{h}{\kappa} \quad (4.10)$$

Para obtener la parte temporal $\Phi(t)$ se reemplaza $R_0(r)Z(z)\Phi(t)$ en la ecuación de difusión homogénea y se obtiene:

$$\Phi(t) = e^{-D(\beta^2 + \eta_p^2)t} \quad (4.11)$$

A partir de las *autofunciones* obtenidas se puede definir la función de Green como la superposición lineal de todas las soluciones teniendo en cuenta que β puede tomar todos los valores reales mayores o iguales a 0.

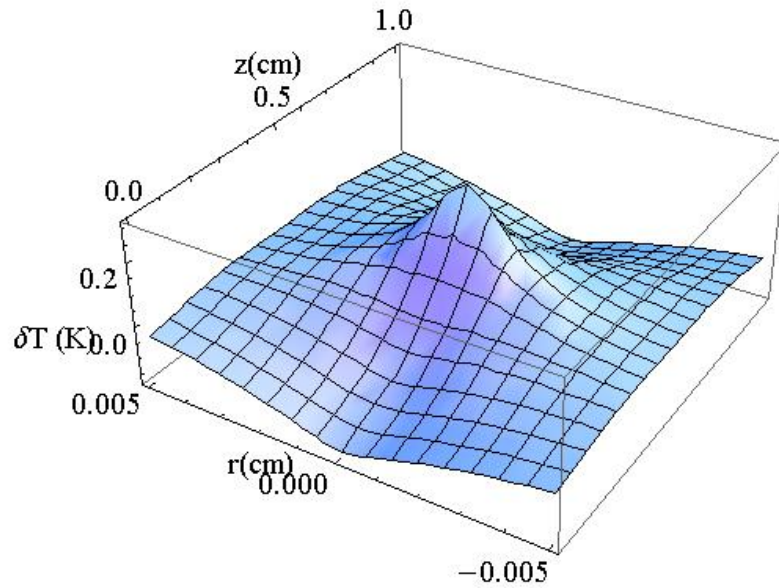
$$G(\vec{r}, t | \vec{r}', \tau) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(\eta_p \cos(\eta_p z) + \frac{h}{\kappa} \text{sen}(\eta_p z))}{N(\eta_p)} (\eta_p \cos(\eta_p z') + \frac{h}{\kappa} \text{sen}(\eta_p z')) \times \int_0^{\infty} J_0(\beta r) J_0(\beta r') \beta e^{-D(\beta^2 + \eta_p^2)(t-\tau)} d\beta \quad (4.12)$$

Utilizando la información dada en 4.12, 4.3, 4.4 y 4.6 y resolviendo algunas de las integrales analíticamente se puede obtener la solución al problema dada por:

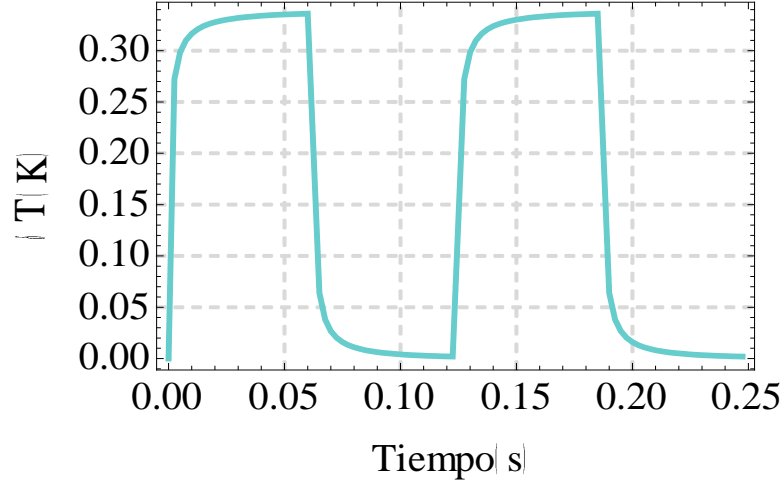
$$\begin{aligned} \delta T(r, z, t) &= \frac{4P\alpha}{C_p\rho} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(\eta_p \cos(\eta_p z) + \frac{h}{\kappa} \text{sen}(\eta_p z))}{N(\eta_p)} \int_0^l dz' (\eta_p \cos(\eta_p z') + \frac{h}{\kappa} \text{sen}(\eta_p z')) e^{-\alpha z'} \\ &\times \int_0^{t_1} d\tau e^{-D\eta_p^2(t-\tau)} \frac{e^{-2\frac{r^2}{8D(t-\tau) + w_e(z')^2}}}{8D(t-\tau) + w_e(z')^2} \end{aligned} \quad (4.13)$$

con el límite de integración definido como

$$t_1 = \begin{cases} t & 2nt_0 < t < (2n+1)t_0 \\ t_0 & (2n+1)t_0 < t < (2n+2)t_0 \end{cases} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.14)$$



a)



b)

Figura 4.1: a) Perfil espacial de temperatura sobre la cubeta a $t=0,0625$ seg. b) Perfil temporal de temperatura en la posición $z=0,5\text{cm}$ y $r=0\text{cm}$.

En la figura 4.1 se observa la variación espacial y temporal de la temperatura, calculada para un haz de excitación modulado con una onda cuadrada a una frecuencia de 8Hz. Las constantes utilizadas se pueden encontrar en la tabla 4.1. Se observa una leve asimetría de la distribución de temperatura en el eje z . Esto se debe al término exponencial correspondiente a la absorción del medio.

Haciendo incidir un haz de prueba a través de la lente generada y haciendo uso de las mismas consideraciones mencionadas en la sección 3.1 se puede resolver la señal LT. En particular, para este caso, se puede resolver la integral de Fresnel teniendo en cuenta las ecuaciones 3.13 y 3.18 pudiendo, para baja absorbancia, obtener la intensidad del haz sobre el plano de detección como:

$$\begin{aligned}
 I(r, d, t) = & \left(\frac{E_0 k w_{0p}}{d w_p(z_1)} \right)^2 \left[\frac{e^{\frac{ikr^2}{2d^2 \left(\frac{2}{ik w_p(z_1)^2} + \frac{1}{R(z_1)} + \frac{1}{d} \right)}}}{\left(\frac{2}{w_p(z_1)^2} + \frac{ik}{R(z_1)} + \frac{ik}{d} \right)} + \frac{dn}{dT} \frac{4P\alpha}{C_p \rho} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(\text{sen}(\eta_p l) - \frac{h}{\kappa \eta_p} (\text{cos}(\eta_p l) - 1))}{N(\eta_p)} \right] \times \\
 & \int_0^{t_1} d\tau \int_0^l dz' \frac{e^{\frac{ikr^2}{2d^2 \left(\frac{2}{ik w_p(z_1)^2} + \frac{1}{R(z_1)} + \frac{1}{d} + \frac{4}{ik(8D(t-\tau) + w_e(z')^2)} \right)}}}{\left(\frac{2}{ik w_p(z_1)^2} + \frac{1}{R(z_1)} + \frac{1}{d} + \frac{4}{ik(8D(t-\tau) + w_e(z')^2)} \right) (8D(t-\tau) + w_e(z')^2)} \times \\
 & e^{-D \eta_p^2 (t-\tau)} \left(\eta_p \text{cos}(\eta_p z') + \frac{h}{\kappa} \text{sen}(\eta_p z') \right) e^{-\alpha z'} \Bigg|^2 \quad (4.15)
 \end{aligned}$$

con el límite de integración temporal definido como en 4.4. La señal en el caso de excitación modulada se calcula como²:

$$S(t) = \frac{I(0, d, t) - I(0, d, 0)}{I(0, d, 0)} \quad (4.16)$$

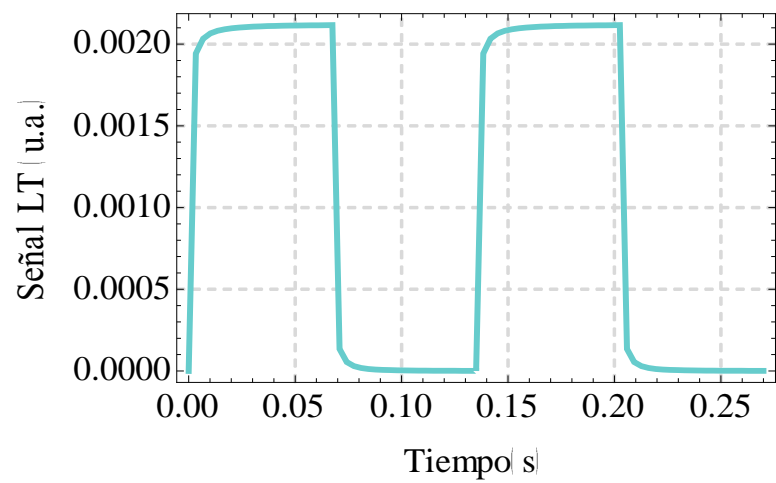
Tabla 4.1. Valores experimentales y constantes físicas utilizadas en el modelo

Const.	valor	Const.	valor	Const.	valor
dn/dT	$-0,91 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	k	$0,00596 \text{ K W cm}^{-1}$ (agua)	λ_e	532 nm
D	$0,00143 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (agua)	ρ	1 g/ cm^3	λ_p	635 nm
C_P	$4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$	l	1 cm	α	0.04 cm^{-1}
P	30mW (532 nm)	z_l	-302 μm	w_{0p}	5.9 μm
h	$8 \cdot 10^{-4} \text{ W cm}^{-2} \text{ K}$	d	2 cm	w_{0e}	7,9 μm

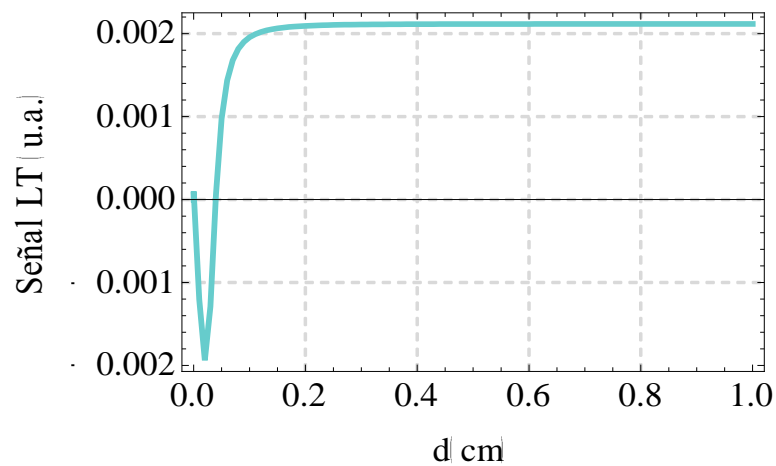
En la figura 4.2 a) se puede observar la señal LT obtenida al reemplazar 4.15 en 4.16. Las constantes utilizadas para el modelo se encuentran en la tabla 4.1 y la excitación se realiza modulada a 8 Hz. En este caso se encuentra que la señal es positiva debido a que el haz de prueba se enfoca después de la cubeta. Las figuras 4.2 b), c) y d) muestran la amplitud de la señal LT en función de diferentes parámetros del sistema. En cada una de ellas se varían d , z_l y el radio del *pinhole* manteniendo los demás parámetros fijos. Acorde a 4.2 b) a partir de 0,3 cm el incremento de d no genera un aumento de la señal. Esto permite elegir un valor de d pequeño haciendo posible elegir una distancia corta para hacer un diseño compacto. La señal negativa inicial se debe a que el plano de detección se ubica entre la cubeta y el radio mínimo del haz de prueba. Si el detector, que mira sólo el centro del haz, se coloca en esta región, le llega menos luz debido a que la LT divergente hace que el haz de prueba se enfoque más adelante. Este resultado es consistente con el dado por Bialkwski et al².

La figura 4.2 c) muestra que bajo las condiciones del experimento a realizar, un *pinhole* pequeño delante del detector permite mejorar la señal. Para hacer este cálculo, se integra la intensidad del haz de prueba sobre el plano de detección para diferentes diámetros y se calcula su variación respecto a $t=0$. Cabe destacar que los resultados dados por este cálculo teórico están limitados por la sensibilidad del detector utilizado. Esto se debe a que, al reducir la apertura del *pinhole*, la cantidad de luz que alcanza el fotodiodo es más baja y esto puede deteriorar la relación señal a ruido. Por otro lado, las aperturas de bajo diámetro son más difíciles de alinear y son más sensibles a vibraciones y a variaciones debido a inestabilidades

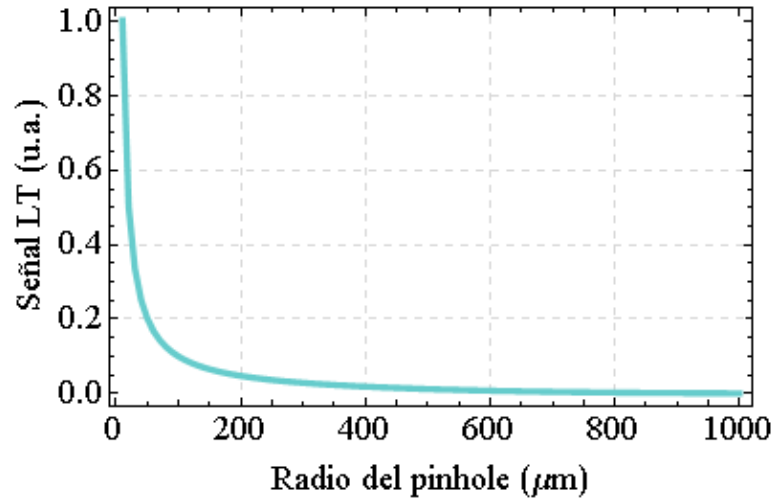
del haz de prueba lo cual también va en detrimento del límite de detección¹⁰¹. Dado el tiempo de trabajo computacional que exigen estos cálculos en el modelado, para el resto de las simulaciones se evalúa la intensidad sobre el plano de detección en $r=0$ como se definió en 4.16. Finalmente en la figura 4.2 d) se encuentra que, a diferencia de lo predicho por la teoría de difracción aplicada a sistemas de grandes dimensiones⁹⁷, la señal aumenta su valor absoluto con la distancia z_l entre el foco del haz de prueba y la cubeta. Por otro lado, se encuentra que al incrementar la absorbancia, los términos de orden cuadrático en α toman importancia y la señal ya no se anula en $z_1 = 0$. Este último resultado es propio de la teoría de difracción y fue también observado por Liu et al⁹⁷.



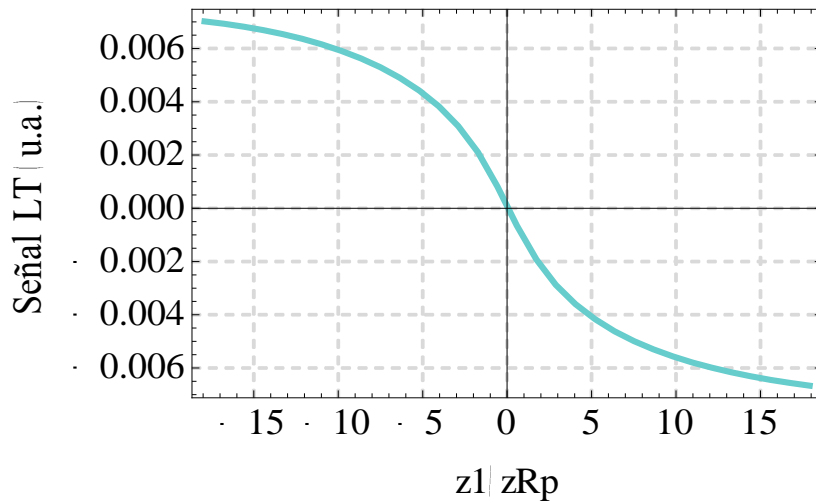
a)



b)



c)



d)

Figura 4.2: a) Señal LT modelada acorde a datos en 4.1 para una frecuencia de excitación de 8Hz. b) Señal LT en función de la distancia de la cubeta al detector. c) Señal LT en función del radio del *pinhole* utilizado delante de detector d) Señal LT en función de la distancia del foco del haz de prueba al centro de la cubeta.

Es necesario mencionar que acorde al método de adquisición utilizado, la señal LT puede definirse de modo distinto². En particular, cuando las mediciones se hacen con amplificador *lock-in*, la señal se define como la resta:

$$S(t) = |I(0, d, t) - I(0, d, 0)| \quad (4.17)$$

y se considera que la intensidad del haz de prueba permanece constante durante la medición.

4.1.2 Lente térmica modulada: experimento

Como se mencionó anteriormente, es de interés el desarrollo de un sistema LT portátil y económico que sea sensible, de amplio rango dinámico y posea un bajo límite de detección. Por este motivo se investigó el reemplazo de los láseres de excitación convencionales entre los que predominan los láseres sintonizables (argón y kriptón o colorantes líquidos) y otros láseres gaseosos (He-Ne, He-Cd, N₂)¹¹⁷, por fuentes de menor costo y tamaño. Es por esto que el láser de excitación que se propone utilizar es un puntero verde compacto convencional (Nd:YAG doblado en frecuencia), cuya ventaja reside en que puede ser adquirido en una casa de electrónica local y a bajo precio. Como la técnica requiere de un haz modulado o pulsado, se desarrolló un circuito modulador para poder excitar las muestras. De este modo, se lograron reducir considerablemente las dimensiones del sistema permitiendo no solo mejorar la portabilidad, sino también facilitar la alineación del prototipo. Por otro lado, el uso de una fuente de luz modulada, permite hacer detección sincrónica a la frecuencia de excitación mediante un amplificador *lock-in*. Esto da lugar a una mejora en la relación señal a ruido y, en consecuencia, permite disminuir el límite de detección del sistema.

4.1.2.1 Puntero láser modulado

Los láseres de estado sólido que emiten en 532 nm están usualmente formados por láseres de Nd:YAG bombeados por un diodo de 808nm y doblados con un cristal birrefringente¹⁰⁹. En el caso de los punteros láser comerciales de baja potencia, se utilizan un cristal KTP para generación de segundo armónico. La desventaja de estos radica en su potencia de emisión inestable y en la imposibilidad de utilizarlos para emitir en forma continua por tiempos prolongados sin dañar sus componentes internos por problemas de disipación térmica. Por este motivo, la utilización de un modulador mecánico no puede ser considerada en este caso. Una forma de utilizar este tipo de láseres como haz de excitación es modular la emisión por medios electrónicos asegurando que el tiempo de encendido sea menor o igual al 50% del período de modulación. Esta forma de encendido asegura la adecuada disipación de calor del sistema y evita que este se dañe al usarlo durante mucho tiempo. Si se elige una frecuencia adecuada es posible lograr que el láser alcance un equilibrio térmico que le permita funcionar de modo que su potencia media varíe en el tiempo menos de un 3%.

Para el circuito de modulación se utilizó una compuerta MOSFET IRF-840 y un regulador de tensión LM 317. El circuito total puede observarse en la figura 4.3. La tensión de

alimentación para el láser se regula a partir del LM 317 utilizando una resistencia variable (R2) y una fija (R1) del siguiente modo:

$$V_{out} = 1,25V \left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right) \quad (4.18)$$

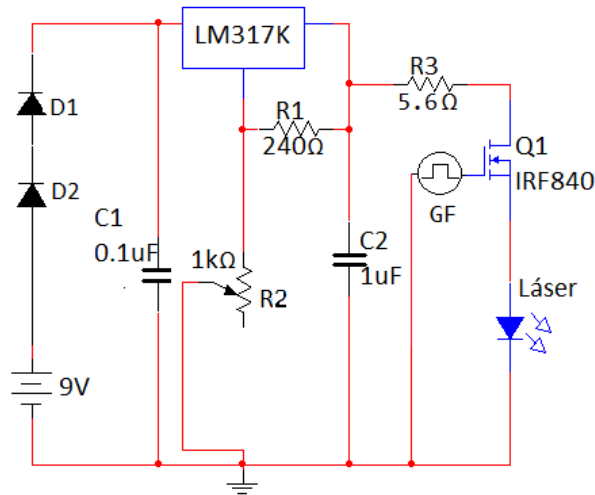
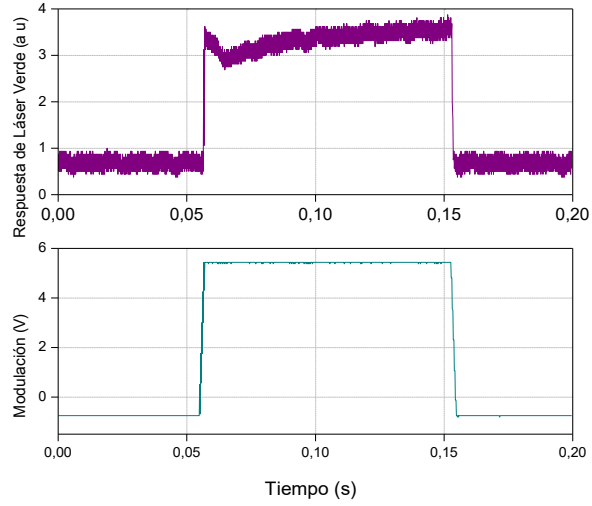


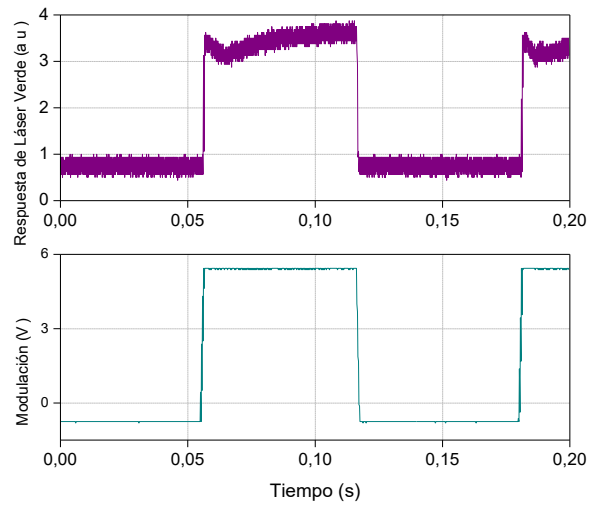
Figura 4.3: Circuito de modulación del puntero láser. D1-D2, diodos 1N4002G; C1-C2, capacitores; R1, resistencia variable; R2-R3, resistencias; LM317K, Regulador de tensión; Q1, compuerta MOSFET IRF-840; XFG1, GF, generador de funciones

Por otro lado la compuerta MOSFET se hace funcionar en saturación alimentándola con una señal de un generador de funciones con una forma de onda tipo trapecio (*duty cycle* 50%, 10 Vpp). Se definió la función con un programa hecho en MATLAB y se transmitió a un generador de funciones (Stanford DS340) a través de una PC. La utilización de una señal tipo trapecio permite que no se dañe el puntero láser por exposición a variaciones de corriente abruptas. En las figuras 4.4 a), b) y c) se observan la función de modulación y la forma temporal de la salida del puntero láser medidas con un fotodiodo para diferentes frecuencias.

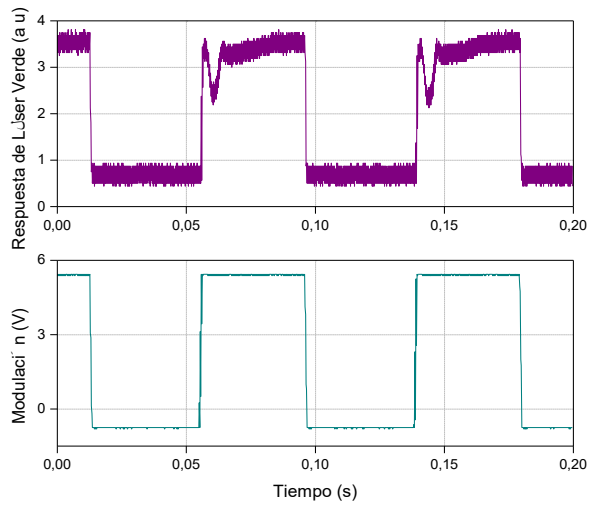
En las figuras 4.4 se puede observar que al disminuir la frecuencia, el puntero láser emite una señal más parecida a la utilizada para modular. Esto se debe a que posiblemente, para frecuencias mayores a 10 Hz, la pendiente del trapecio resulta muy abrupta y la respuesta del láser no es suficientemente rápida. Dado que para excitar el sistema es conveniente utilizar frecuencias relativamente bajas para garantizar que la LT se desarrolle completamente en el tiempo, se decide utilizar 8Hz para la excitación. Utilizando esta frecuencia se determina el tiempo de estabilización térmica del sistema monitoreando la potencia media del láser con un medidor Gentec-EO (ver figura 4.5).



a)



b)



c)

Figura 4.4: Forma de onda de modulación y señal adquirida con un fotodiodo para frecuencias: a) 5Hz, b)8Hz y c)12Hz

En la figura 4.5 se puede observar que se alcanza un estacionario después de 25 minutos de medición. La evolución que se observa se debe a que el sistema no posee ningún medio de disipación forzada. Por este motivo, el láser comienza a calentarse gradualmente y luego de un tiempo alcanza un estado estacionario en el que el calor disipado es igual al calor generado y la temperatura permanece constante. La desventaja de este sistema es que si la temperatura ambiente varía apreciablemente el tiempo de termalización y la potencia finales pueden variar. Teniendo en cuenta este factor, para eliminar la dependencia del sistema LT con la potencia láser, se normaliza cada señal por su potencia media.

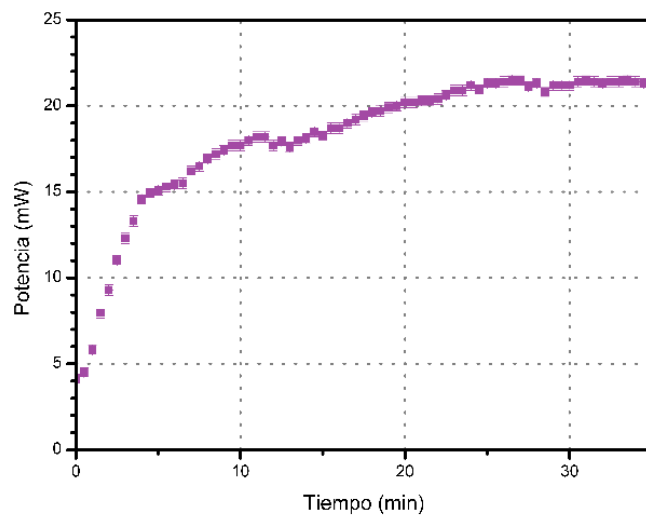


Figura 4.5: Evolución de la potencia media en el tiempo modulando a una frecuencia de 8Hz.

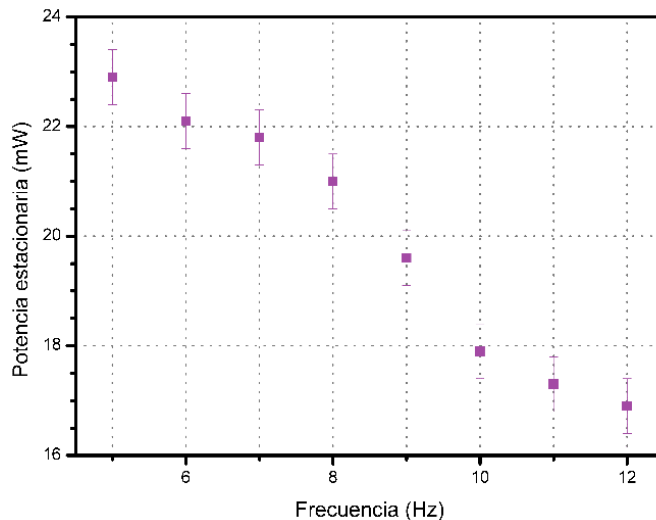


Figura 4.6: Potencia media de puntero en función de la frecuencia de modulación.

Finalmente se estudia la potencia media alcanzada en el estacionario según la frecuencia de excitación. Se puede observar en la figura 4.6 que, a mayor frecuencia, menor es la potencia media alcanzada. Esto puede deberse a que el tiempo de disipación entre períodos de encendido del láser se acortan y esto provoca que el sistema trabaje en una temperatura media

mayor a la óptima. Se encuentra que es conveniente modular a frecuencias más bajas si se desea obtener mayor potencia.

4.1.2.2 Montaje experimental del sistema de lente térmica modulado

Como se mencionó en la sección 3.2.1 el complejo Cr(VI)-DPC posee un espectro de absorción cuyo máximo ronda los 540nm. Sin embargo, el ancho de dicho espectro permite su excitación eficiente a otras longitudes de onda cercanas. Por este motivo, se encuentra la posibilidad de utilizar el puntero modulado mencionado en la sección anterior para su excitación.

Para montar la experiencia en este caso se buscó reducir al mínimo las dimensiones del sistema haciéndolo más estable y potencialmente portátil. El montaje diseñado se dispuso como en la figura 4.7. El puntero modulado a 8 Hz se colocó alineado con la cubeta de muestra (Helma 1cm de camino óptico, volumen 3ml). Haciendo uso de un espejo dicroico a 45°, se alineó el haz de prueba (Thorlabs 635nm, 3 mW) en forma colineal al haz de excitación. Antes de alcanzar la cubeta se colocó una lente de foco corto cuya aberración cromática permite distanciar las posiciones del haz de prueba y excitación para lograr una alineación tipo *dual beam mode mismatched*. La cubeta se colocó en un banco en forma de “U” usualmente utilizado para acoplar luz a fibra óptica.

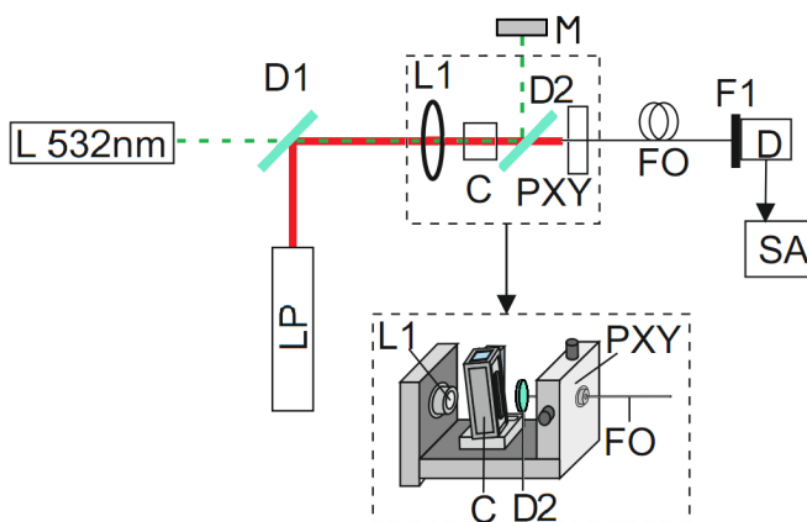
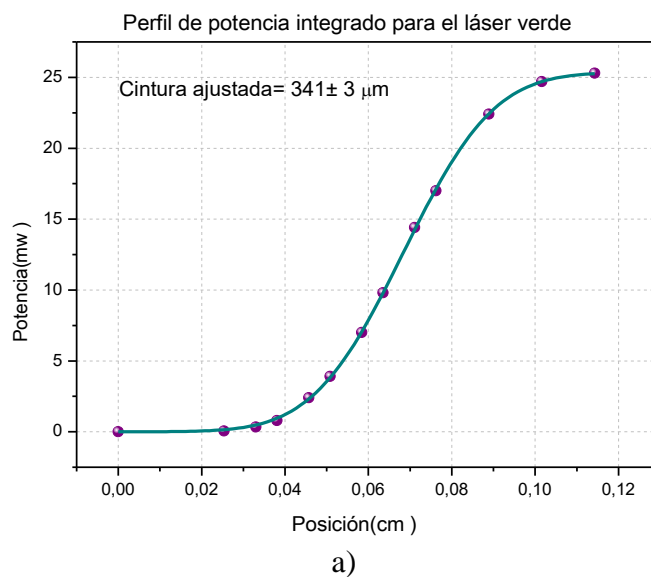


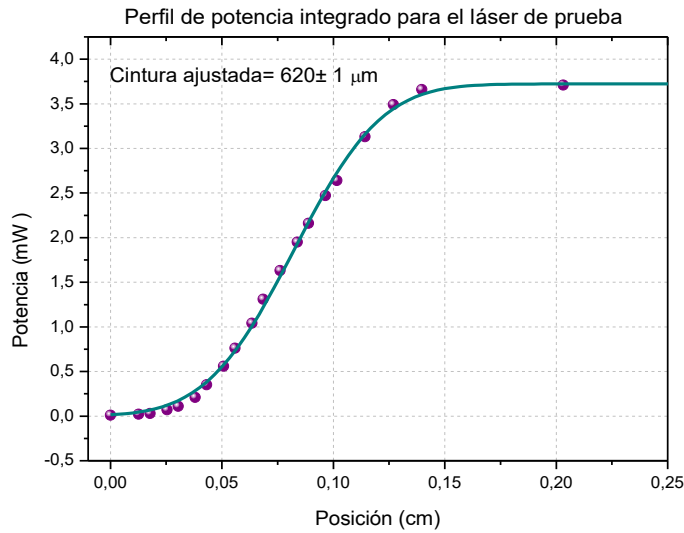
Figura 4.7: Esquema del montaje del dispositivo de LT. El sistema LT posee: L532nm: el láser de 532nm, D1 y D2: espejos dicroicos; D: fotodiodo; FO: fibra óptica; SA: sistema de adquisición; L1: lente; LP: láser de prueba de 635nm; F1: filtro pasabanda angosto; M: medidor de potencia; PXY: posicionador xy; y C: la cubeta donde se coloca la muestra.

A continuación de la cubeta se coloca un espejo dicróico que refleja el haz verde sobre el medidor de potencia permitiendo un monitoreo permanente del mismo. El haz rojo atraviesa dicho espejo e incide sobre una fibra óptica colocada en un posicionador *xy*. Este montaje permite utilizar la fibra óptica a modo de *pinhole* permitiendo, a su vez, captar la luz y conducirla hasta el fotodiodo. Delante del fotodiodo se coloca un filtro pasabanda (Edmund Optics 636nm CWL) que elimina cualquier rastro del haz de excitación. Finalmente la señal LT se monitorea con osciloscopio (Agilent HP modelo 54616B) y se adquiere sincrónicamente con un amplificador *lock-in* (Stanford modelo SR830) que utiliza como referencia la onda producida por el generador de funciones utilizada para modular el haz de excitación.

La adecuada elección de la lente a utilizar para enfocar el haz de excitación y de prueba sobre la cubeta puede permitir un fuerte incremento de la sensibilidad. Por este motivo, se procedió a estudiar diferentes lentes según su material y su foco.

En primera instancia, para modelar el sistema, se requiere conocer el radio de los haces de prueba y excitación antes de incidir en la lente. Para ello se utilizó el método de la cuchilla mencionado anteriormente. Las figuras 4.8 a) y b) muestran las curvas obtenidas para el láser de excitación y el de prueba respectivamente. A partir de ellas se determinó que los haces poseen radios de $(341 \pm 3) \mu\text{m}$ y $(620 \pm 1) \mu\text{m}$. Estos resultados permiten calcular la señal LT teórica para lentes de diferentes materiales presentes en el laboratorio. Dado que cada material presenta diferente dispersión cromática, es decir, un índice de refracción que varía de modo diferente con la longitud de onda, en cada caso la distancia entre los focos de los haces excitación y prueba se modifica.





b)

Figura 4.8: Perfil de intensidad de láseres de a) excitación y b) prueba cada material.

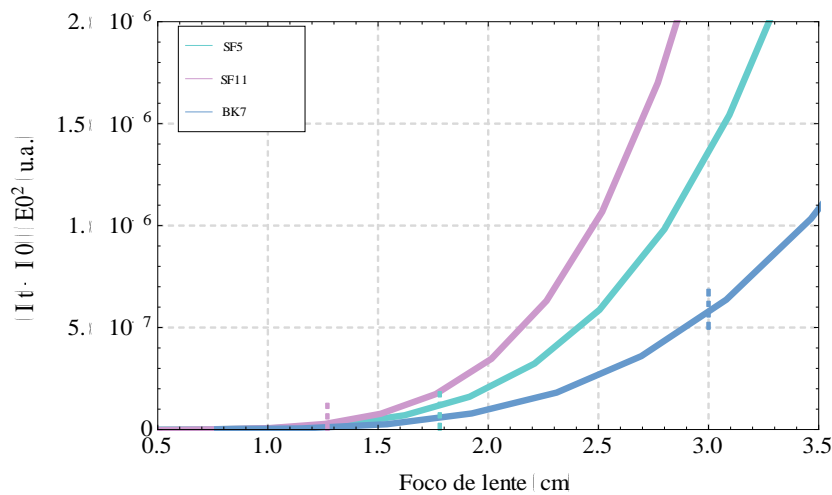


Figura 4.9: Estudio de sistema LT con lente única. Se observa que la adecuada elección de la lente, teniendo en cuenta su material y su foco, puede permitir mejorar la señal LT. Las líneas punteadas verticales indican las lentes disponibles en el laboratorio.

La figura 4.9 muestra la señal LT calculada según la ecuación 4.15 al utilizar lentes de diferentes focos y con distintos vidrios ópticos (BK7, SF5 y SF11). En cada caso se tiene en cuenta la variación de los radios de los haces de prueba y excitación, la modificación de la distancia entre los focos (z_l). Como se observa en las figuras, en todos los casos las señales esperadas son positivas debido a que la aberración cromática da lugar a un valor de z_l menor a 0. La modificación del foco de las lentes cambia la intensidad de luz que ingresa a la fibra óptica modificando la señal (definida como en 4.17). Durante el experimento la distancia d se

varió para compensar parcialmente este cambio. En la figura 4.9 se utilizaron los valores de d que se aplicaron en el experimento (ver tabla 4.2).

Considerando la figura 4.9 se puede deducir que la adecuada elección de la lente permitiría mejorar la sensibilidad del sistema. Para verificar el funcionamiento del modelo, se hicieron pruebas con tres lentes de los materiales mencionados disponibles en el laboratorio. Las figuras 4.10 a) b) y c) muestran simulaciones de las posiciones de enfoque de ambos haces en cada caso. En todos los casos se observa que el haz rojo de prueba se enfoca después del haz de excitación debido a la aberración cromática.

De lo observado en 4.9 y 4.10, se encuentra que la lente de BK7, cuyo foco es aproximadamente de 3 cm, podría permitir alcanzar mayor sensibilidad, seguida por la de SF5, de foco 1,8 cm y la de SF11 cuyo su foco de 1,27 cm es muy corto.

Cabe destacar que todos estos resultados son específicos para los radios de haces encontrados anteriormente en las figuras 4.8 a) y b). En caso de modificarse, por ejemplo disminuyendo el radio del haz de excitación, los valores de foco óptimos hallados serán otros.

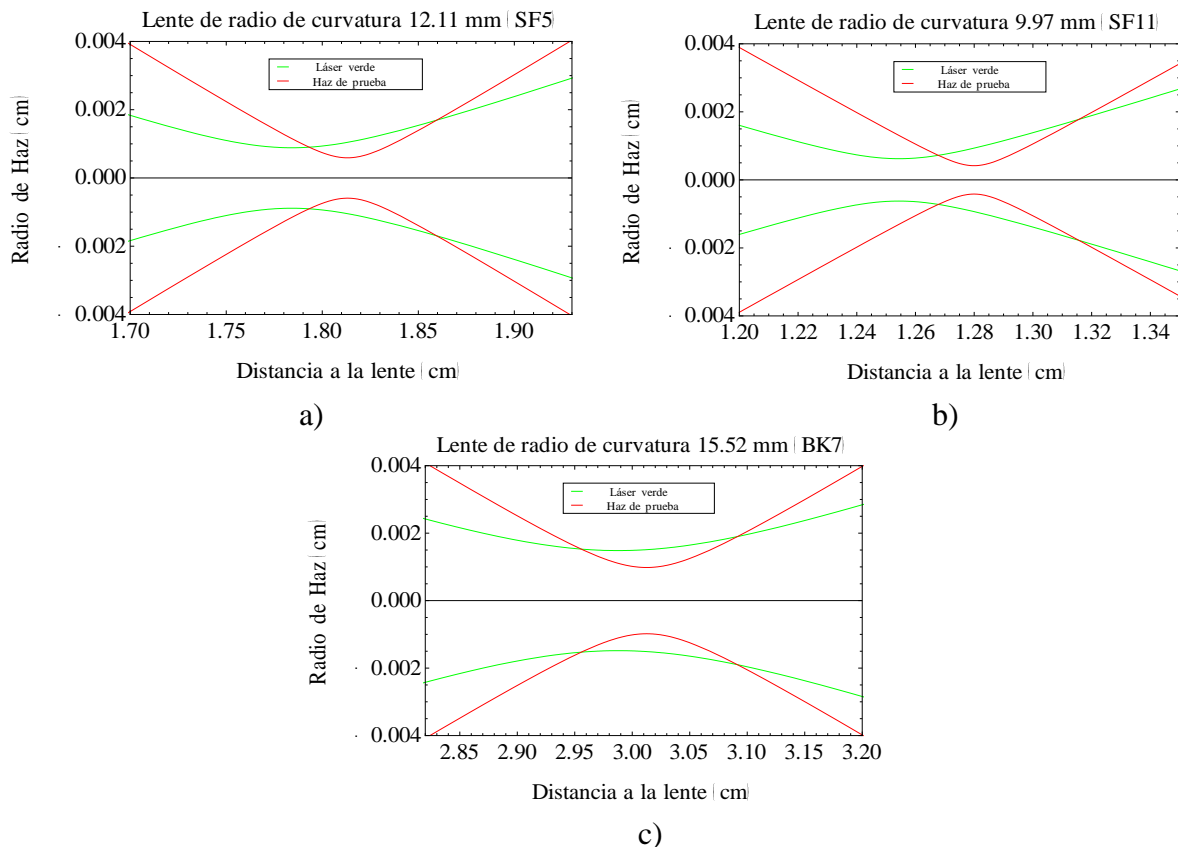


Figura 4.10: Distribución de focos de láseres de prueba y excitación para lentes de a) SF5, b) SF11 y c) BK7 con diferentes radios de curvatura.

4.1.3 Lente térmica modulada: resultados

En la figura 4.11 se observa la señal LT obtenida al utilizar una onda cuadrada de 8 Hz para modular el láser de excitación. La forma de la señal no responde estrictamente a lo previsto por la teoría debido a que la forma temporal del haz láser no sigue en forma idéntica la onda cuadrada utilizada para modularlo.

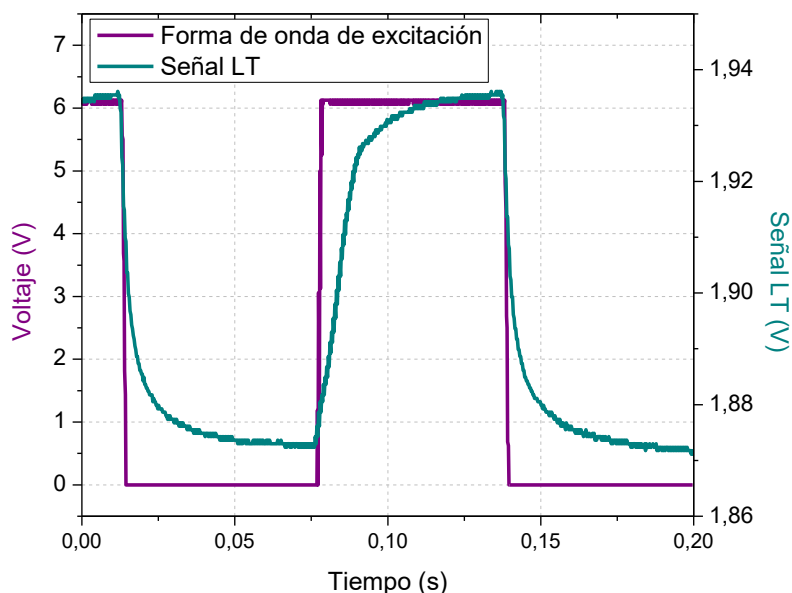


Figura 4.11: Señal LT obtenida al modular el puntero verde con una onda cuadrada a 8Hz.

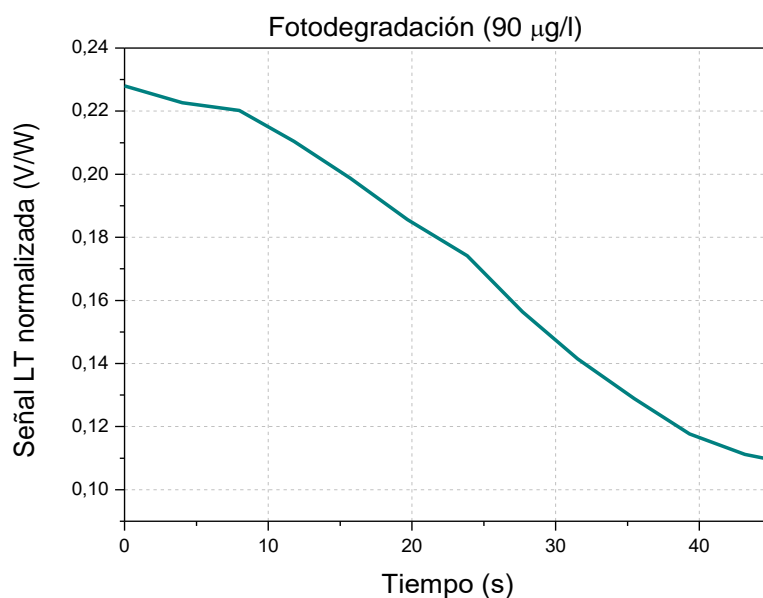
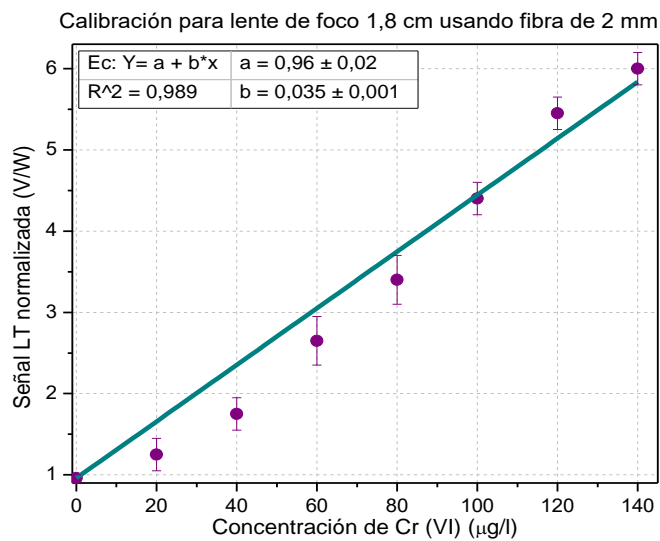
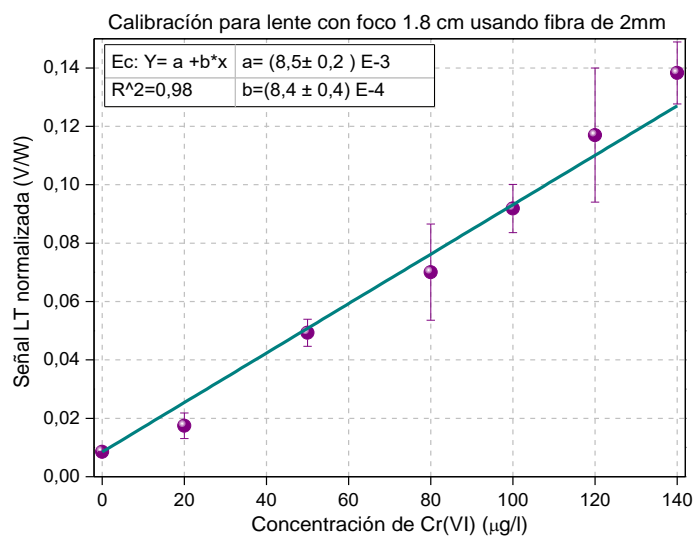


Figura 4.12: Amplitud de señal LT obtenida para una muestra de $90 \mu\text{g/l}$ de Cr(VI) en complejo con DPC midiendo con amplificador *lock-in* con tiempo de integración de 1s. Existe una clara disminución de la señal en el tiempo producto de la fotodegradación de la muestra.

Una de las dificultades que se encuentra al medir la solución Cr(VI)-DPC se relaciona con que este compuesto es fotosensible. En consecuencia, se observa una rápida reducción en la señal LT debido a una reacción fotoquímica producida al exponer la muestra a alta densidad de potencia¹¹⁸. En efecto, este proceso se muestra en la figura 4.12 al introducir en el sistema una cubeta con 90 µg/l de Cr(VI). Considerando que en los primeros 10 segundos la señal LT varía menos de un 6%, para cada muestra, se mide por este período de tiempo y se promedia. Para determinar la señal LT y su error para una dada concentración de Cr(VI) este procedimiento se repite para tres soluciones preparadas de modo idéntico y su error se obtiene de la desviación estandar entre las señales de estas tres muestras. Midiendo la amplitud de la señal para diferentes concentraciones se puede obtener una calibración del sistema.



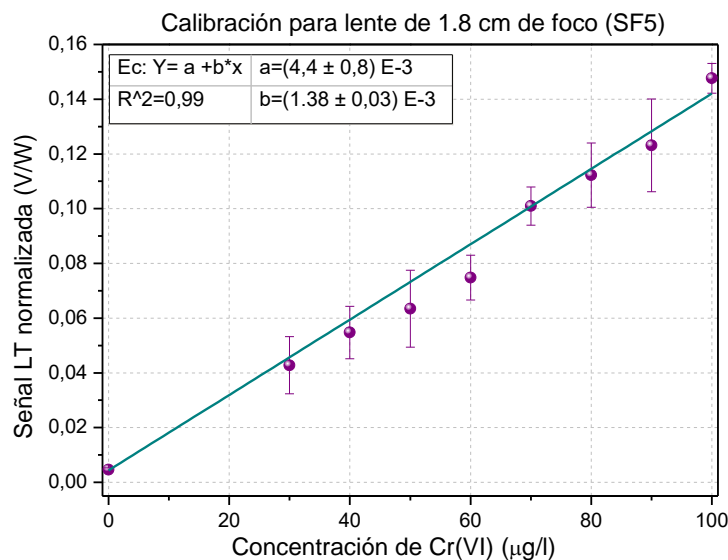
a)



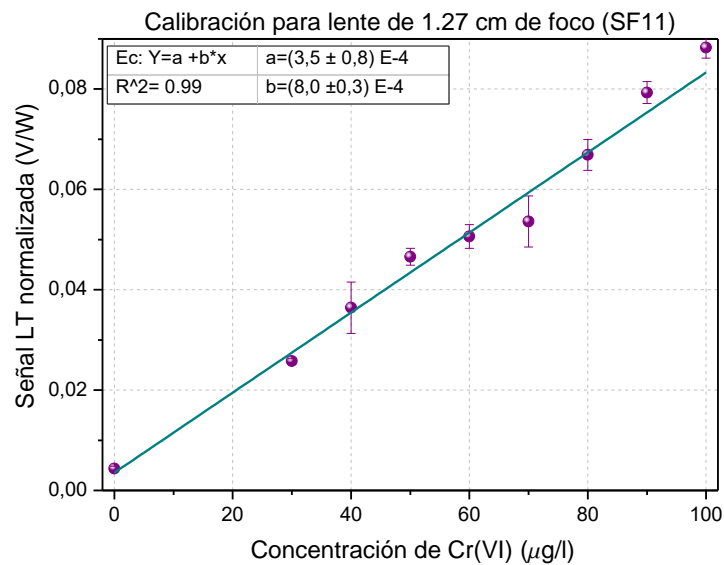
b)

Figura 4.13: Calibración del sistema LT para lente de SF5 y fibra con núcleo de 2 mm realizada con a) osciloscopio y b) lock-in

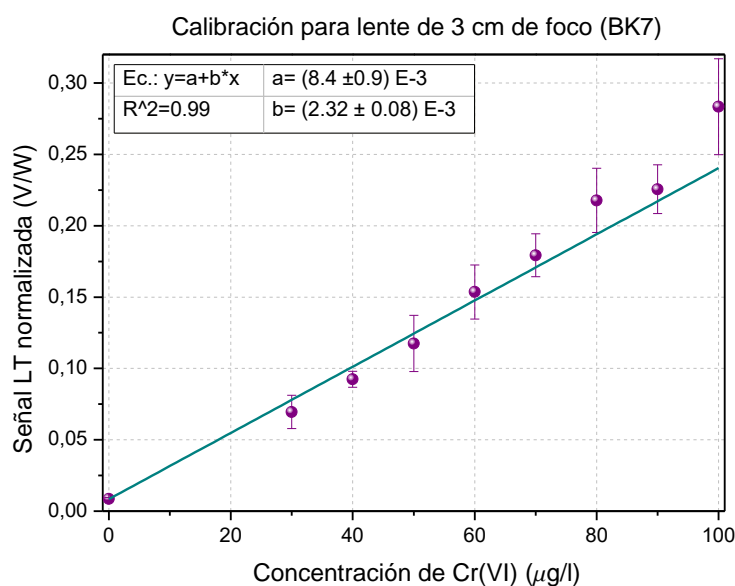
En primera instancia se probó la lente de SF5 ($f = 1,8 \text{ cm}$) haciendo uso del osciloscopio. Se utilizó una fibra óptica de 2 mm a 15 cm de distancia de la cubeta a modo de pinhole. La figura 4.13 a) muestra la calibración realizada. El límite de detección encontrado fue de $3,0 \pm 0,3 \mu\text{g/l}$. Este valor es mejor que el encontrado en el sistema de detección pulsado mencionado en secciones anteriores siendo adecuado para monitoreo de aguas. Para verificar que el sistema mejora su límite de detección con el uso de un Lock-in se repitió la calibración haciendo uso de este en iguales condiciones experimentales. Este permite obtener directamente la amplitud de la señal LT en función del tiempo como en la ecuación 4.17. La calibración se encuentra en la figura 4.13 b). El límite de detección en este caso resultó ser de $0,7 \pm 0,1 \mu\text{g/l}$ que, como se había previsto, es menor que el obtenido mediante el osciloscopio.



a)



b)



c)

Figura 4.14: Calibración del sistema LT para lentes de a)SF5, b) SF11 y c)BK7. La sensibilidad del sistema LT, dada por la pendiente de la recta ajustada en cada caso, es consistente con las predicciones teóricas.

Con el objetivo de que el sistema sea más compacto se pasó a utilizar una fibra de 60 μm de diámetro a corta distancia de la cubeta y se probaron distintas lentes. Las figuras 4.14 a), b) y c) muestran las calibraciones realizadas con Cr(VI)-DPC para las lentes mencionadas en la sección anterior. Se observa que al utilizar el sistema con la lente de BK7, el dispositivo resulta más sensible, y con menor límite de detección lo cual es consistente con lo predicho por la teoría. En este caso se utilizaron distancias de aproximadamente 2, 2,5 y 3 cm entre el centro de la cubeta y la fibra óptica según la lente (ver tabla 4.2). En todos los casos los límites de detección encontrados fueron mejores a los hallados con el sistema LT pulsado comprobando que es posible el diseño de un sistema LT compacto útil para monitoreo de aguas.

Tabla 4.2. Condiciones experimentales y límite de detección obtenido

Lente	Fibra óptica (μm)	d (cm)	Adquisición	Límite de detección ($\mu\text{g/l}$)
SF5	2000	15	Osciloscopio	$3,0 \pm 0,1$
SF5	2000	15	lock-in	$0,70 \pm 0,05$
SF5	60	2,5	lock-in	$1,5 \pm 0,1$
SF11	60	2	lock-in	$1,6 \pm 0,1$
BK7	60	3	lock-in	$1,2 \pm 0,1$

4.2 Experiencia de lente térmica modulada: mejoras y sistema multi-longitud de onda

Como se mencionó anteriormente, el sistema LT con una única lente y fibra óptica, permite obtener límites de detección adecuados para monitoreo de aguas. Sin embargo, el sistema mostrado depende de equipos de laboratorio de gran porte que deben ser reemplazados si se desea construir un equipo portátil. En este sentido, se reemplazó el generador de funciones por un circuito simple basado en un contador binario CD4060B como se observa en la figura 4.15. El capacitor a continuación del contador binario suaviza la trepada de la onda cuadrada generada para evitar dañar el láser.

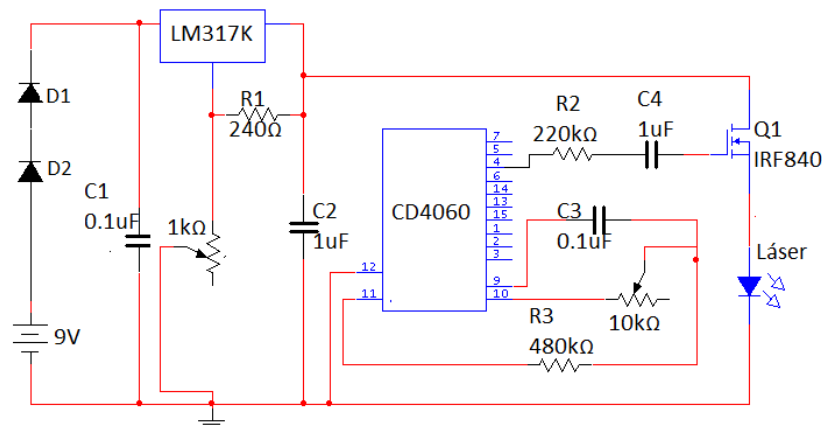


Figura 4.15: Circuito de modulación del puntero láser. D1-D2, diodos 1N4002G; C1-C4, capacitores; R1-R3, resistencias; LM317K, Regulador de tensión; Q1, compuerta MOSFET IRF-840; CD4060, contador binario. Tanto el contador binario como el regulador se conectan a resistencias variables para controlar la frecuencia de modulación y la tensión de alimentación del láser, respectivamente,

Con el objetivo de reemplazar el sistema de adquisición y digitalización (amplificador *lock-in* u osciloscopio) se incorporó una placa microcontroladora Arduino Mega 2560. Esta posee entradas analógicas que permiten digitalizar tensiones entre 0 y 5 V. Como dichas entradas son de 10 bits, la resolución en tensión resulta de 4,88 mV, lo cual es insuficiente para adquirir señales en el dispositivo LT diseñado. Debido a ello, se incorporó a la Arduino un conversor analógico-digital externo ADS1115 de 16 bit, que permite hacer adquisiciones con mayor resolución y posee un amplificador de ganancia programable. De este modo, considerando que el bit 16 indica el signo de a señal, se obtiene un sistema de 15 bit cuya resolución de $\sim 0,15$ mV que es solo el doble de la mínima obtenida en un osciloscopio convencional (en escala de 2mV). La placa Arduino presenta, sin embargo, algunas desventajas. Entre ellas su velocidad de muestreo es baja (<500 Sa/s), su memoria interna es

pequeña (256 Kb) y el tiempo de transferencia a la PC es por un puerto USB y resulta lento para mediciones largas (>1 seg por conjunto de 1024 números de 15 bit).

Para sobrellevar, en primera instancia, estas limitaciones se desarrolló un algoritmo de promediación interna que encuentra el nivel de disparo en forma automática para que cada adquisición esté en fase con la anterior, al igual que en un osciloscopio. La figura 4.16 muestra una señal LT excitada a aproximadamente 4 Hz, promediada 8 veces y adquirida mediante el Arduino. En este caso la velocidad de muestreo utilizada fue de 111 Sa/s que es, *a priori*, suficiente para detectar señales de frecuencias bajas típicas de las experiencias de LT.

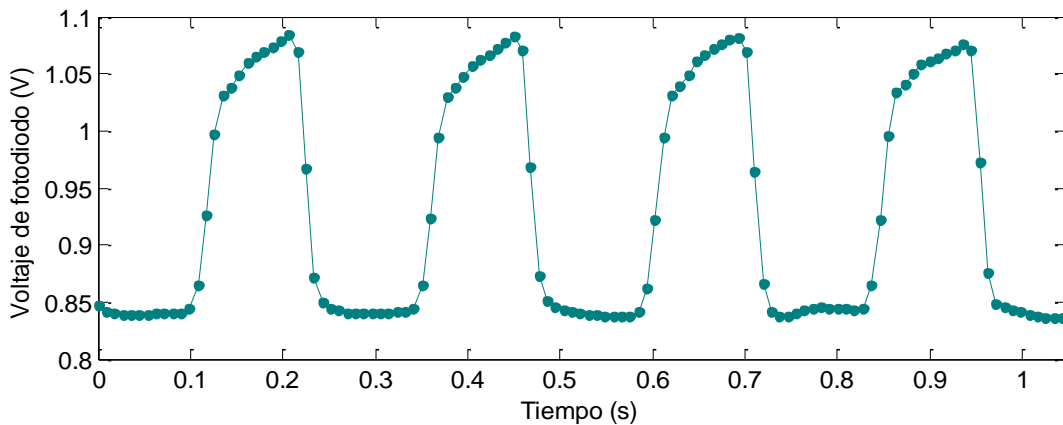


Figura 4.16: Señal LT adquirida mediante Arduino MEGA 2560 promediada 8 veces.

El problema de esta metodología de medición es que solo es útil en caso de que la señal tenga un período fácil de identificar y que su amplitud varíe poco. Esto se debe a que, en cualquier otro caso, es muy compleja la programación de un disparo apropiado para la promediación. Por este motivo, se ideó una metodología para transferir señales del Arduino a la PC a mayor velocidad moviendo paquetes de datos de menor tamaño pero haciendo breves pausas intermedias en que solo se pierde un dato que puede ser interpolado. Simultáneamente se subió la frecuencia de adquisición para reducir la pérdida de información temporal. La figura 4.17 muestra la señal LT obtenida en este caso para una velocidad de muestreo de 500 Sa/s y una frecuencia de modulación 4,4 Hz. Para evitar la saturación de la placa Arduino, la cual posee un rango de 0 a 5V, se agregó un sistema de control de tensión al diodo de prueba permitiendo controlar su potencia, y en consecuencia, la amplitud de señal detectada por el fotodiodo.

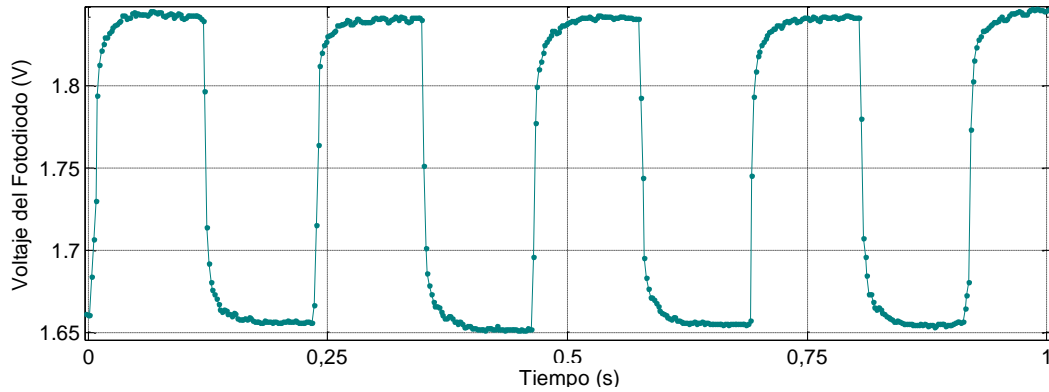


Figura 4.17: Señal LT adquirida mediante Arduino MEGA 2560 a mayor frecuencia de muestreo.

Para hacer este montaje se utilizó la lente de 1,78 cm de SF5 a $d=2$ cm ya que, si bien no da una señal óptima, permite armar el sistema en menores dimensiones sin saturar el fotodiodo. A su vez se utiliza una fibra de $100\ \mu\text{m}$ de radio ya que se comprobó que el sistema resulta menos sensible a vibraciones y el modelo prevé mayor señal para fibras de mayor tamaño a igual intensidad de entrada ($I(0)$). (ver figura 4.18).

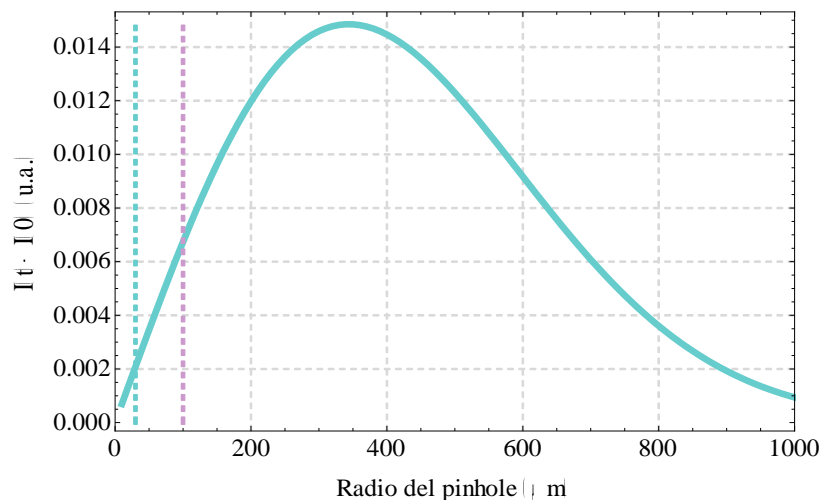


Figura 4.18: Variación de la amplitud de señal en función del radio de pinole (suponiendo que $I(0)$ se mantiene constante). Las líneas verticales representan la fibra de $60\ \mu\text{m}$ y $200\ \mu\text{m}$ de diámetro utilizadas

Una de las ventajas que posee el sistema pulsado en base a láser de colorante es la posibilidad de sintonizarlo para medir en otras longitudes de onda. Los sistemas LT sintonizables ofrecen la posibilidad de identificar compuestos midiendo la relación entre las señales LT para diferentes longitudes de onda aportando selectividad al sistema. Sin embargo, muchas aplicaciones, entre ellas las mediciones en flujo, no permiten aprovechar la

selectividad provista por sistemas sintonizables dado que no es posible excitar la muestra en muchas longitudes de onda en forma simultánea¹¹⁹. Por este motivo, algunos autores diseñaron sistemas multi-longitud de onda que permiten la excitación simultánea en dos o más longitudes de onda basados en láseres de Argón multilinea.¹¹⁹⁻¹²¹ Estos pueden también permitir la corrección en tiempo real de la absorción de fondo para muestras que absorben en una única longitud de onda.

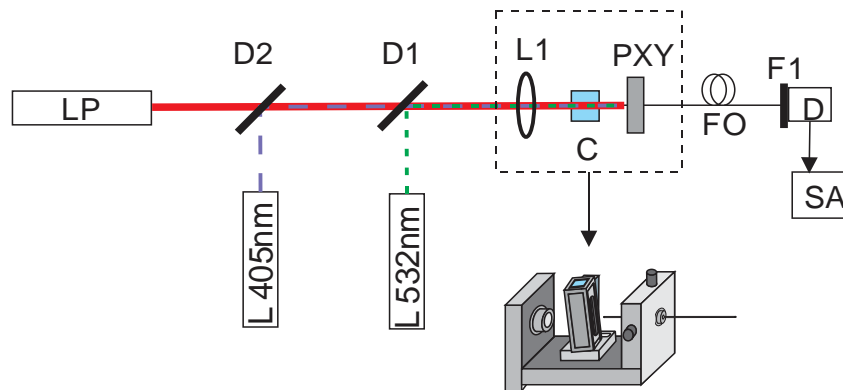
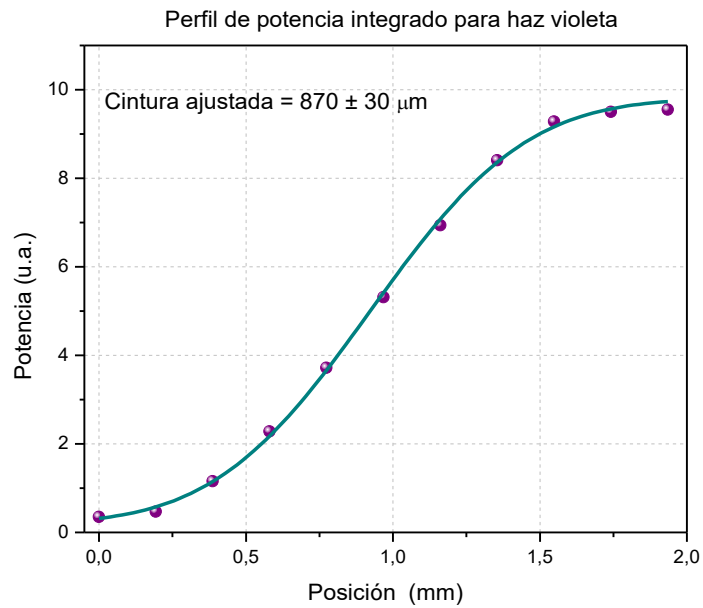


Figura 4.19: Esquema del montaje del dispositivo de LT multi-longitud de onda. El sistema LT posee: L532nm: el láser de 532nm, L405nm: el láser de 405 nm, D1 y D2: espejos dichroicos; D: fotodiodo; FO: fibra óptica; SA: sistema de adquisición; L1: lente; LP: láser de prueba de 635nm; F1: filtro pasabanda angosto; PXY: posicionador xy; y C: la cubeta donde se coloca la muestra

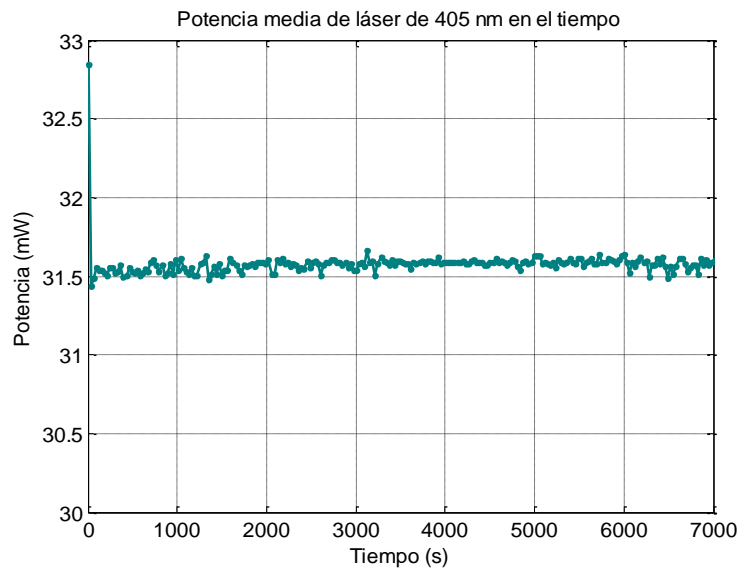
Por los motivos mencionados, en esta etapa, se agregó al montaje un puntero láser violeta (60mW @405 nm M-T50 II) como segundo haz de excitación. Para ello, se alineó colinealmente con los otros haces mediante un espejo dichroico (ver figura 4.19). La modulación temporal de este puntero se realizó con un circuito análogo al armado para el láser verde pero graduado a 4Hz.

El perfil espacial del haz violeta fue analizado análogamente a los otros haces, resultando un radio de haz de $870 \pm 30 \mu\text{m}$ (ver figura 4.20 a)). Por otro lado, se estudió la evolución temporal de la emisión, y se encontró que la potencia media fluctúa menos a un 1% en el tiempo al modular a 4,4 Hz (ver figura 4.20 b)).

Debido al tiempo de vida limitado de los punteros, fue necesario cambiar el láser verde por uno nuevo similar al anterior (70 mW@532 nm Tinhofire). Al caracterizarlo se encontró que su potencia se comportaba en forma similar al anterior pero el radio del haz a la salida del láser, resultó ser de $636 \pm 10 \mu\text{m}$. En este caso el láser se moduló a aproximadamente 7 Hz. El uso de bajas frecuencias en ambos láseres garantiza el adecuado desarrollo de la lente térmica permitiendo que la señal LT alcance su máximo en cada oscilación.



a)



b)

Figura 4.20: Caracterización de láser de 405 nm. En a) se observa el ajuste realizado para determinar el radio del haz. En b) se observa la potencia media del láser violeta en función del tiempo con una variación inferior al 1% en 2 horas.

La figura 4.21 a) muestra la posición de los focos de los tres láseres para la lente elegida teniendo en cuenta los radios de haz medidos. Se encuentra que debido a la aberración cromática el haz violeta enfoca a 1 mm del haz rojo ($z_1 \sim -6,3 z_{Rp}$) mientras que el haz verde enfoca a 0,3 mm ($z_1 \sim -1,7 z_{Rp}$). Si se estudia la señal LT en función de la distancia entre los focos del haz de prueba y de excitación para ambos láseres, se obtiene un gráfico análogo al de la figura 4.2 d) (ver figura 4.21 b)). Para los valores de z_1 mencionados, la figura 4.21 b)

muestra que el láser violeta permitiría obtener señales más altas que el verde a igual absorbancia del compuesto bajo estudio.

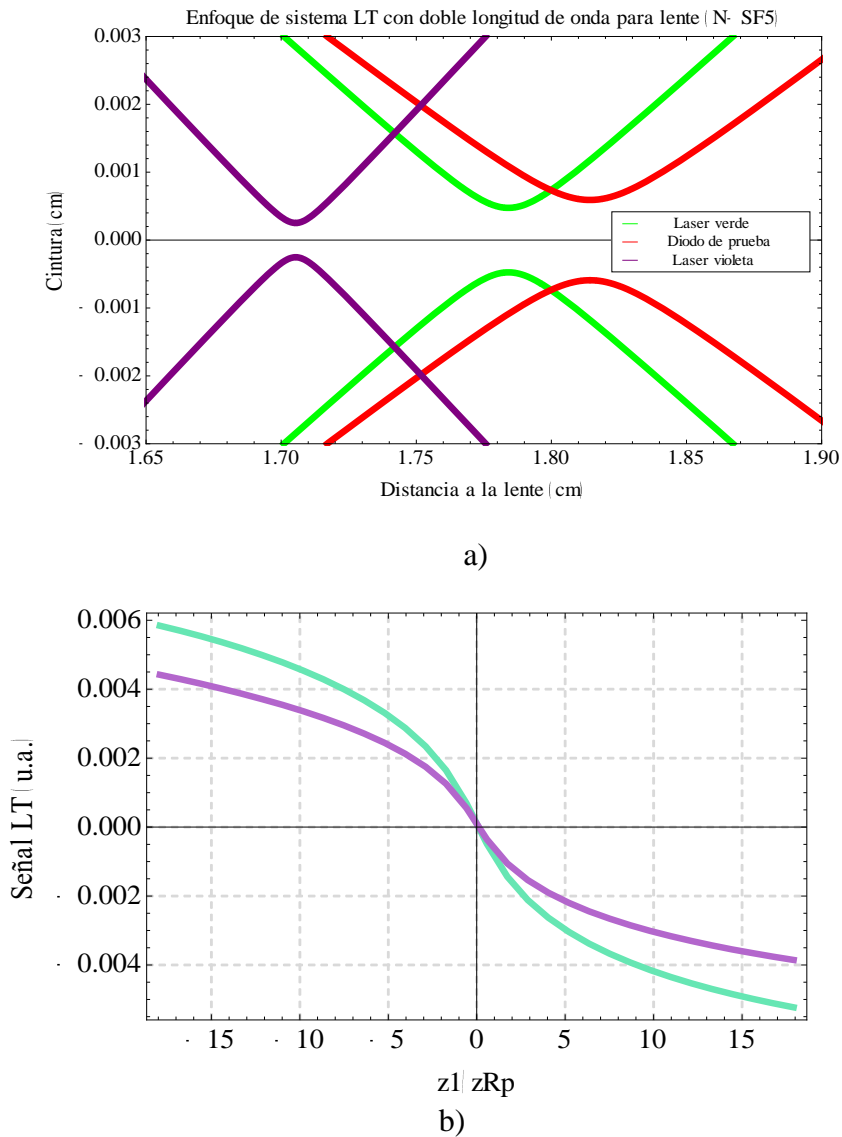


Figura 4.21: a) Posición de los focos de los diferentes haces al ser enfocados por la lente de SF5. b) Señal LT para el láser verde (línea verde) y el láser violeta (línea violeta) en función de z_1 .

Para hacer pruebas sobre el sistema de doble longitud de onda se utilizó un colorante de baja toxicidad llamado Acid Orange II (CAS no. 633-96-5) diluido en agua. Este colorante fue elegido por absorber en ambas longitudes de onda (coeficiente de extinción de $40,2 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 405 nm y $36,3 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 532 nm) como se observa en la figura 4.22.

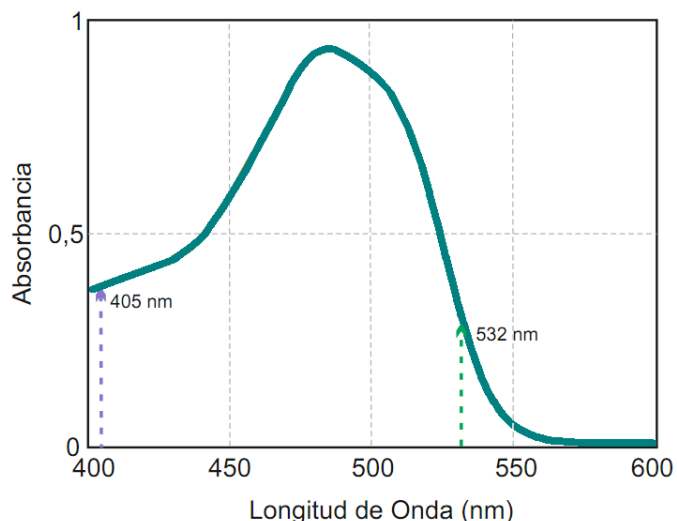


Figura 4.22: Espectro de absorbancia del colorante Acid Orange II

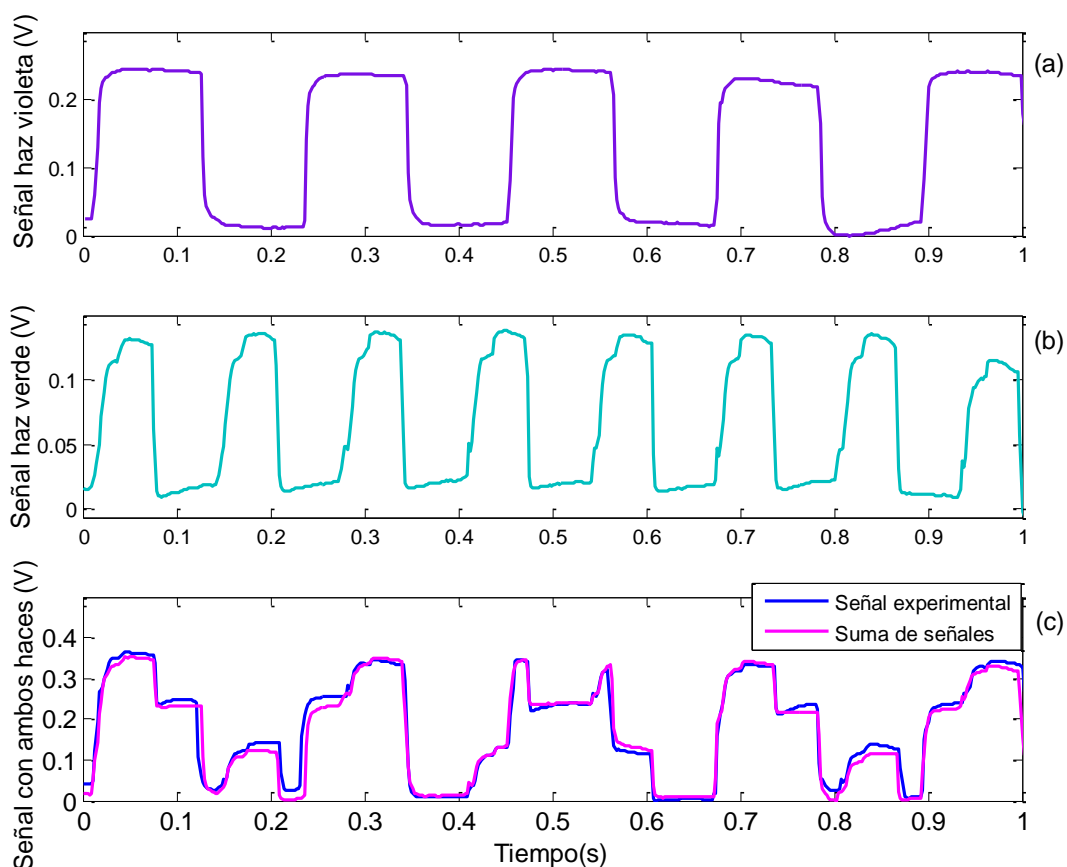


Figura 4.23: a) Señal obtenida al excitar con láser violeta a 4.4Hz, b) señal obtenida al excitar con láser verde a 7,5 Hz ,c) Señal obtenida al excitar simultáneamente con ambos láseres en forma simultánea. Se observa la suma de las señales a) y b) superpuesta sobre la obtenida experimentalmente. En todos los casos se restó la señal de offset para facilitar la superposición.

Las figuras 4.23 a) y b) muestran la señal obtenida mediante cada láser de excitación en forma independiente y la obtenida con el sistema de doble longitud de onda (c)). Se puede ver que la señal obtenida es igual a la suma de las otras dos. Por este motivo, como se estudiará en la siguiente sección, para bajas concentraciones, se considera que ambos láseres contribuyen a la señal en forma independiente. A partir de esto es posible obtener un valor proporcional a la amplitud de cada señal independiente a partir de la transformada rápida de Fourier (FFT) de la señal obtenida. La figura 4.24 muestra la FFT obtenida sobre la señal generada al excitar con dos longitudes de onda. Se observan las frecuencias de modulación fundamentales y los múltiplos. De este modo para agilizar el procesamiento de las señales se asigna la amplitud de FFT obtenida para 4,4 Hz y 7,5 hz a las señales provenientes de los láseres violeta y el verde, respectivamente.

En la siguiente sección se mostrará el análisis teórico del uso de dos láseres de excitación simultáneamente y sus limitaciones.

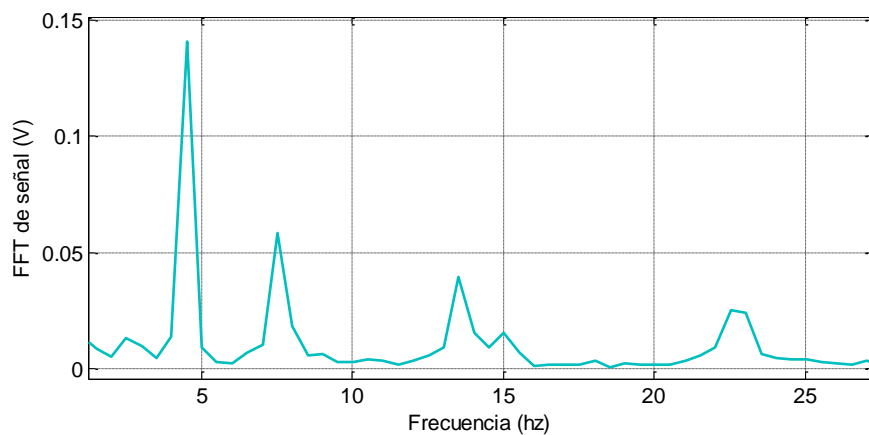


Figura 4.24: Transformada de Fourier de Señal experimental mostrada en 4.23c). Los dos primeros picos corresponden a la amplitud de las componentes de Fourier fundamentales de cada frecuencia de excitación (4,4 Hz y 7,5 Hz).

4.2.1 Experiencia de lente térmica modulada multi-longitud de onda: Teoría

En esta sección se considerará la formación de dos lentes térmicas generadas dentro de la cubeta al excitar la muestra utilizando dos láseres fuertemente enfocados cuyos focos se separan por aberración cromática.

En este caso el campo complejo de entrada ($E_1(r_1, 0)$) es como en la ecuación 3.15 evaluado en $-z_l$ (distancia entre los focos del haz violeta y el haz rojo). El campo sobre el plano de detección resulta ser:

$$E_3(r_3, d_1 + d_2, t) = \int_0^{\infty} r_1 h(r_1, r_3, t) E_1(r_1, 0) dr_1 \quad (4.19)$$

donde $E_3(r_3, d_1 + d_2, t)$ corresponde al campo complejo de salida del haz de prueba y $h(r_1, r_3, t)$ es la función de transferencia dada por :

$$h(r_1, r_3, t) = \frac{-k^2}{d_1 d_2} \exp \left\{ -i \frac{kr_1^2}{2d_1} - i \frac{kr_3^2}{2d_2} - ik(d_1 + d_2) + i\Delta\phi_1(r_1, t) \right\} \times \int_0^{\infty} \exp\{i \Delta\phi_2(r_2, t)\} \exp \left\{ -i \frac{kr_2^2}{2} \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right) \right\} J_0 \left(\frac{k r_1 r_2}{d_1} \right) J_0 \left(\frac{k r_2 r_3}{d_2} \right) r_2 dr_2 \quad (4.20)$$

donde d_1 es la distancia entre las lentes térmicas y d_2 es la distancia de la segunda lente al plano de detección, y $\Delta\phi_1(r_1, t)$ y $\Delta\phi_2(r_2, t)$ son las diferencias de fase inducidas por la primera y segunda lente, respectivamente (ver figura 4.25).

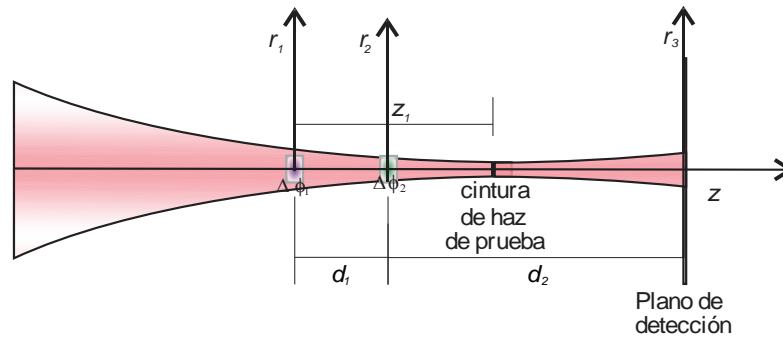


Figura 4.25: Esquema de excitación. Las dos lentes térmicas representadas por la diferencia de fase $\Delta\phi_1$ y $\Delta\phi_2$ están separadas por la distancia d_1 dada por la aberración cromática de la lente de excitación.

La validez de la aproximación de Fresnel está limitada por la distancia entre las lentes térmicas (d_1). En este caso se considerará aceptable el error cometido con esta aproximación siempre que d_1 sea al menos un orden de magnitud mayor que las lentes formadas. Esta hipótesis se cumple si los haces se enfocan con lentes de foco muy corto como en la experiencia descrita en la sección anterior, donde $d_1 = 787 \mu\text{m}$ y los haces de excitación, de 4 y $2,5 \mu\text{m}$, generan lentes que se extienden pocas decenas de μm (ver figura 4.1 a)).

Nuevamente la diferencia de fase aportada por cada lente está dada por la ecuación 3.13 siendo $\Delta\phi_1(r_1, t)$ y $\Delta\phi_2(r_2, t)$ generadas por los haces violeta y verde, respectivamente. Como se mencionó en la sección anterior es posible, desde un punto de vista experimental, expresar la señal obtenida en presencia de ambos láseres de excitación como la suma de las señales de cada láser por separado. Es de interés estudiar bajo qué circunstancias esta aproximación resulta válida.

En primera instancia, para análisis de trazas, se puede aproximar $\text{Exp}\{i \Delta\phi(r, t)\} \sim (1 + i \Delta\phi(r, t))^{98,99}$. Si éste es el caso, la función de transferencia se puede reescribir de modo de tener 4 términos: uno independiente de la fase, dos linealmente dependientes con $\Delta\phi_1(r_1, t)$ y $\Delta\phi_2(r_2, t)$ y otro dependiente del producto $\Delta\phi_1(r_1, t)\Delta\phi_2(r_2, t)$. Como se trabaja con trazas es esperable que la fase inducida por cada lente térmica sea baja. Por este motivo este último término puede ser despreciado para la mayoría de las experiencias ⁹⁸.

La señal LT se obtiene como en 4.16, tomando el módulo cuadrado del campo para obtener la intensidad, evaluándolo en el centro del haz y calculando la variación de intensidad relativa. De este modo se puede obtener la señal LT como:

$$S_{LT}(t) = \left\{ 2 \text{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(r_1, r_2) \overline{f(r'_1, r'_2)} i (\Delta\phi_1(r'_1, t) + \Delta\phi_2(r'_2, t)) dr_1 dr_2 dr'_1 dr'_2 \right\} \right. \\ \left. + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(r_1, r_2) \overline{f(r'_1, r'_2)} (\Delta\phi_1(r'_1, t) \Delta\phi_1(r_1, t) + \Delta\phi_2(r'_2, t) \Delta\phi_2(r_2, t)) dr_1 dr_2 dr'_1 dr'_2 \right. \\ \left. + O(\Delta\phi_1(r_1, t)\Delta\phi_2(r_2, t)) \right\} \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(r_1, r_2) \overline{f(r'_1, r'_2)} dr_1 dr_2 dr'_1 dr'_2} \quad (4.21)$$

donde

$$f(r_1, r_2) = -\frac{k^2}{d_1 d_2} \exp \left\{ -i \frac{kr_2^2}{2} \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right) - i \frac{kr_1^2}{2d_1} \right\} J_0 \left(\frac{kr_1 r_2}{d_1} \right) J_0 \left(\frac{kr_2 r_3}{d_2} \right) E_1(r_1, 0) r_1 r_2 \quad (4.22)$$

y $\overline{f(r_1, r_2)}$ es el complejo conjugado de $f(r_1, r_2)$. De la ecuación 4.21 se evidencia que la señal de lente térmica podrá expresarse como la suma de las contribuciones de ambas fases en forma independiente siempre que los términos cruzados (dependientes del producto $\Delta\phi_1(r_1, t)\Delta\phi_2(r_2, t)$) sean despreciables.

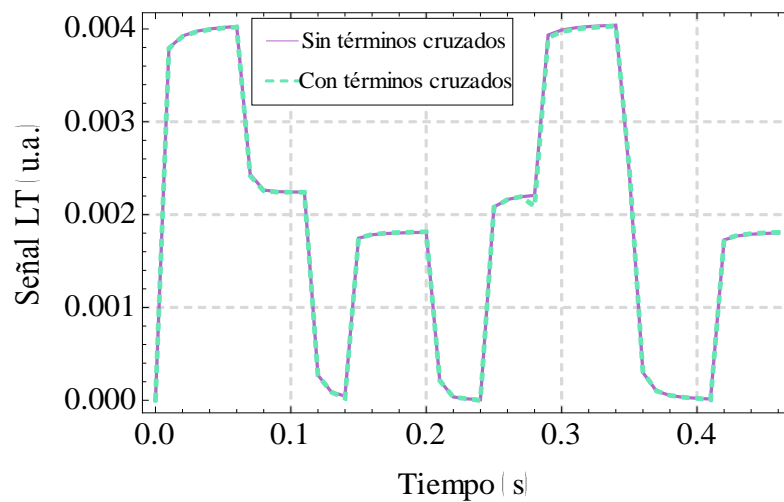
Tabla 4.3: Datos utilizados para simulación

Constante	valor	Constante	valor
λ_e	405nm / 532 nm	w_{0p}	7,3 μm
λ_p	635 nm	w_{0e}	2,5 μm (405 nm) / 4 μm (532 nm)
α_{405}^*	0,0462 cm^{-1}	d_1	787 μm
α_{532}^*	0,0417 cm^{-1}	d_2	2 cm
l	1 cm	z_l	0,1089 cm

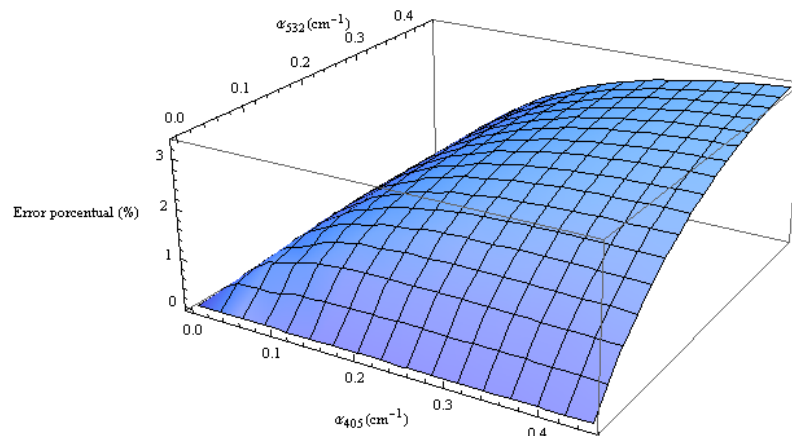
* Corresponde a solución acuosa 3.3 μM de acid orange II a 405 y 532 nm respectivamente.

En la figura 4.26 a) se observa la señal modelada para los parámetros de la tabla 4.3 en función del tiempo. Se muestra la diferencia entre la señal modelada con los términos cruzados y sin ellos. Se observa que para la concentración elegida (ver tabla 4.3), la diferencia entre ambos casos es inferior al 1%.

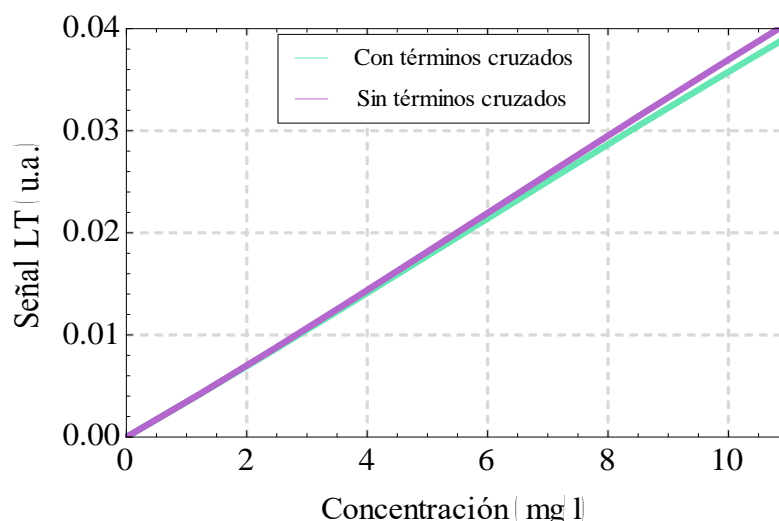
La figura 4.26 b) muestra como varía el error cometido al despreciar los cruzados en función de la absorbancia en cada longitud de onda. Se observa que a mayor concentración, mayor es el error cometido al considerar la señal LT total como la suma de las componentes individuales. Por este motivo, se establece que la aproximación será válida para coeficientes de absorción menores a $0,2 \text{ cm}^{-1}$. La figura 4.26 c) muestra la simulación de la señal LT esperada en función de la concentración de Acid Orange II. Se observa que la diferencia entre las señales con y sin los términos cruzados se incrementa al aumentar la concentración y que la diferencia se hace notable pasados los 4 mg/l.



a)



b)



c)

Figura 4.26: a) Simulación de señal LT en función del tiempo mostrando la diferencia entre utilizar o no los términos $\Delta\phi_1(r_1, t)\Delta\phi_2(r_2, t)$. b) Error porcentual que se obtiene al no considerar los términos con el producto $\Delta\phi_1(r_1, t)\Delta\phi_2(r_2, t)$ en función de las absorbancias en ambas longitudes de onda. c) Señal LT en función de la concentración de Acid Orange II considerando o no los términos con el producto $\Delta\phi_1(r_1, t)\Delta\phi_2(r_2, t)$.

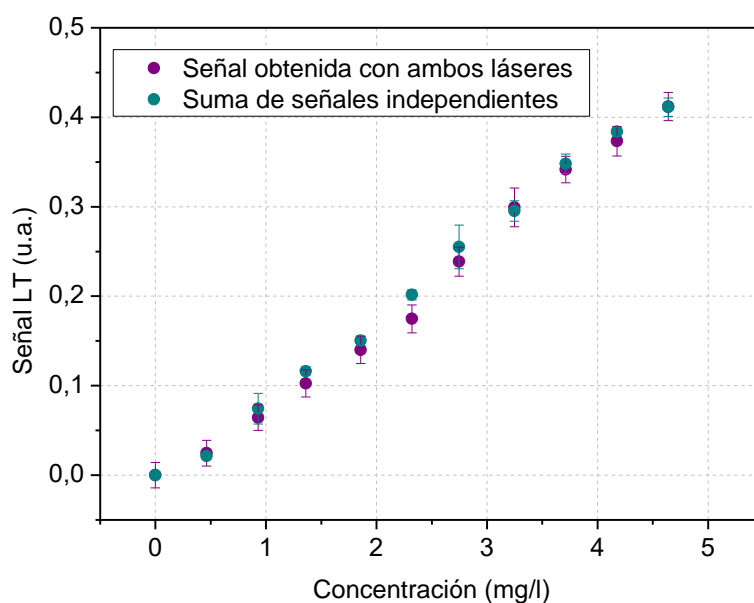


Figura 4.27: Se observa que, dentro del error experimental, la señal obtenida al excitar con ambos láseres simultáneamente es igual a la conseguida al sumar las señales de cada longitud de onda adquiridas en forma independiente.

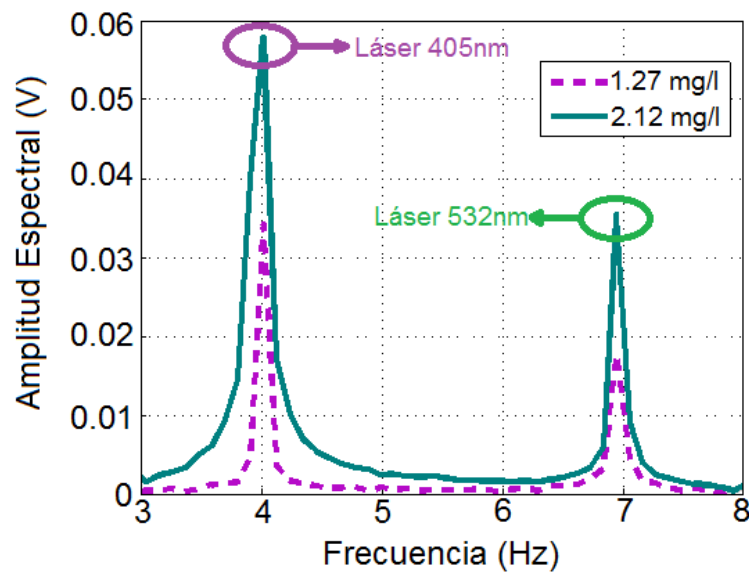
Se realizó una comprobación experimental de esta aproximación midiendo la señal total y las señales a ambas longitudes de onda en forma independiente para muestras de Acid Orange

II. En la figura 4.27 se muestran la señal experimental y la suma de las señales en función de la concentración.

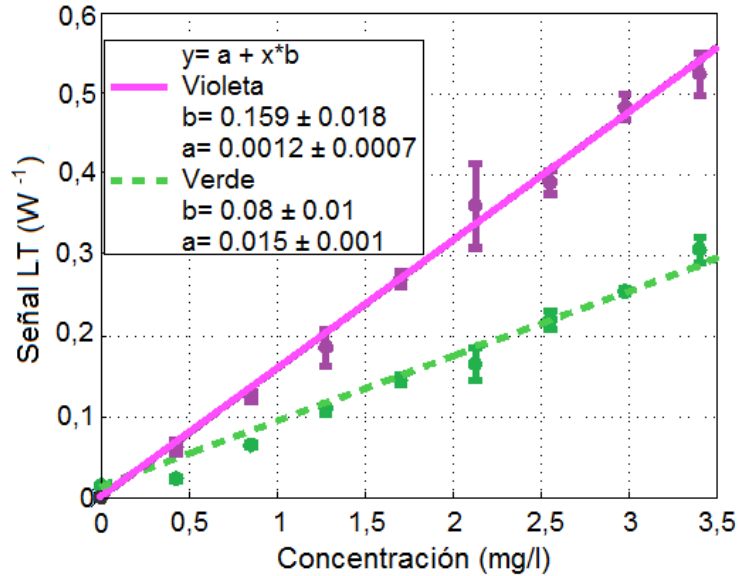
A partir de los resultados obtenidos en forma tanto teórica como experimental se puede concluir que, para coeficientes de absorción bajos, las señales provenientes de excitar con láseres a diferentes frecuencias son independientes entre sí. Esto permite medir las señales en forma simultánea mediante una transformada rápida de Fourier. Este resultado puede extenderse a excitar la muestra con más longitudes de onda permitiendo, eventualmente, la posibilidad de detectar múltiples sustancias con un solo sistema y al mismo tiempo.

4.2.2 Experiencia de lente térmica modulada multi-longitud de onda: resultados

Con el fin de poner a prueba la capacidad de adquirir la señal LT empleando el microcontrolador Arduino en el sistema multilongitud de onda, se prepararon muestras de Acid Orange II diluido en agua deionizada. El sistema se calibró simultáneamente con excitación violeta y verde con soluciones de baja concentración (mg/l). En la figura 4.28 a), se muestran dos FFT típicas de las señales para distintas concentraciones. En ambos casos se observan picos en las frecuencias de modulación de los láseres. Su amplitud espectral se asocia a la señal LT para cada longitud de onda. Dividiendo estos picos por $I(0, d, 0)$ (la intensidad del haz de prueba en ausencia de lente térmica), y normalizando por la potencia del haz, medida mediante un piroeléctrico para cada adquisición, se obtienen las curvas de señal LT en función de la concentración de Acid Orange II, que se muestran en la figura 4.28 b).



a)



b)

Figura 4.28: Calibración del sistema de LT multi-longitud de onda con soluciones de Acid Orange II. a) Espectros de dos adquisiciones típicas para distintas concentraciones. b) Se observan las rectas de calibración para cada longitud de onda de excitación

A partir de los ajustes, se obtuvieron límites de detección $LDD_{\text{verde}} = 33 \pm 4 \mu\text{g/l}$ y $LDD_{\text{violeta}} = 13 \pm 2 \mu\text{g/l}$, definidos como tres veces la desviación estándar sobre la pendiente de la recta ajustada. De este modo, se pudo comprobar que el dispositivo permite la medición en dos longitudes de onda simultáneamente sin perder su alta sensibilidad, gracias a la independencia entre las señales LT obtenidas con diferentes longitudes de onda. Esto sugiere que el sistema propuesto es adecuado para monitoreo de trazas.

Teniendo en cuenta que las soluciones con las que se trabaja en LT son muy diluidas, es razonable suponer que, ante la presencia de dos compuestos absorbentes y si no ocurren reacciones químicas, la señal LT producida al irradiar la solución es la combinación lineal de las que habría al medir cada sustancia en forma independiente. El sistema LT multilongitud de onda permite poner a prueba esta suposición. Para ello, se realizó una calibración empleando soluciones de Acid Orange II diluido en agua pura con el agregado de violeta de genciana. Este es un colorante de baja toxicidad y no fluorescente, que absorbe en 532nm pero no en 405nm. Su espectro de absorción se observa en la figura 4.29.

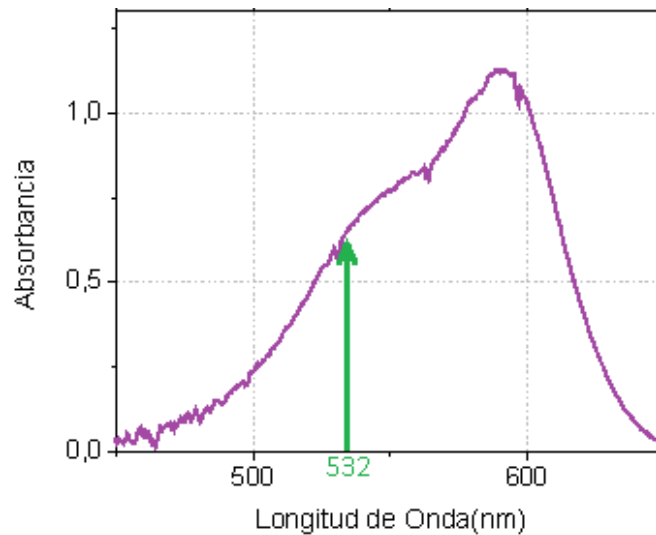


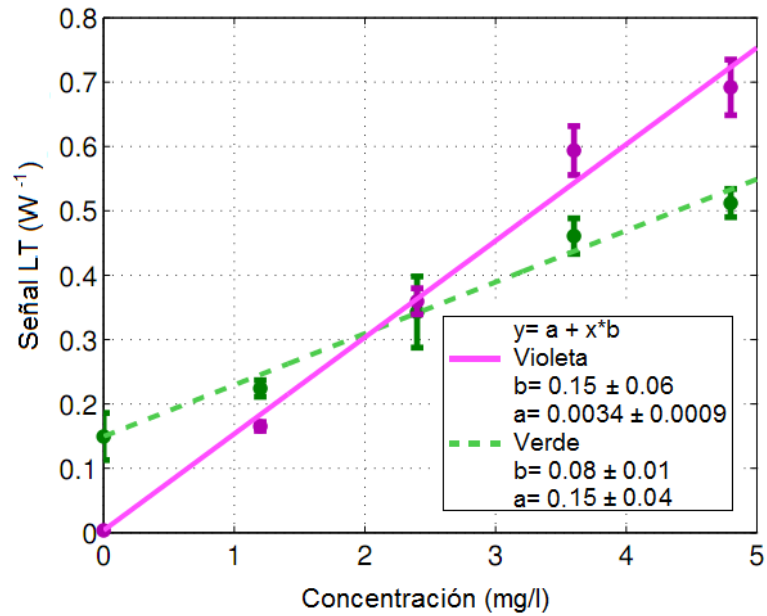
Figura 4.29: Absorbancia de violeta de genciana diluida en agua (solución de 7,5mg /l)

En cada solución de calibración se agregó 0,3 mg/l de violeta de genciana. En este caso, el compuesto agregado actúa como una sustancia interferente para la excitación verde, y se supone que la absorción en violeta es despreciable. El resultado puede observarse en la figura 4.30 a). Al comparar los parámetros del ajuste lineal con la calibración para Acid Orange II (figura 4.28 b)), no se observan cambios significativos en las pendientes, sino un corrimiento en la señal LT correspondiente a la excitación verde, que es justamente la absorbida por el violeta de genciana agregado. Esto es consistente con suponer que la señal se puede escribir como:

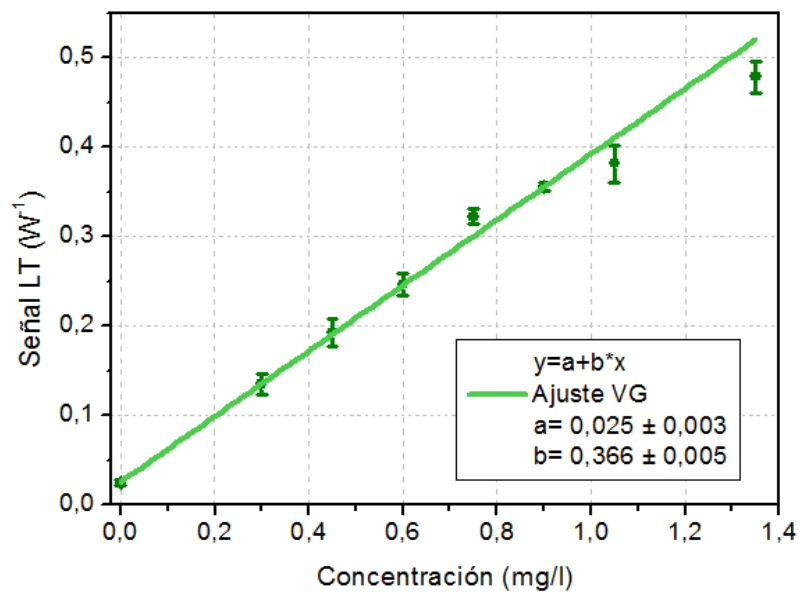
$$S_{LT} = F + K (\alpha_{AN} + \alpha_{VG}) \quad (4.23)$$

Donde S_{LT} es la señal LT, F es la señal de fondo dada por la absorbancia del solvente, K es la constante de calibración y, α_{AN} y α_{VG} , son los coeficientes de absorción del Acid Orange II y el Violeta de genciana, respectivamente.

En este caso el límite de detección hallado para excitación con violeta fue de $LDD_{\text{violeta}} = 19 \pm 8 \mu\text{g/l}$. Este valor se solapa con el obtenido anteriormente permitiendo concluir que la sustancia interferente no afecta significativamente el límite de detección en 405 nm. En el caso de la excitación en 532 nm se encuentra, como se mencionó anteriormente, una ordenada al origen elevada producto de la absorción alta que presenta el violeta de genciana en esta longitud de onda. En este caso se encuentra que la sustancia interferente no solo incrementa el fondo sino también su desviación estándar por lo que el límite de detección supera 1 mg/l. Esto podría deberse a incertezas en el armado de las soluciones con la sustancia interferente.



a)



b)

Figura 4.30: a) Calibración del sistema LT multi-longitud de onda con soluciones de ácido orange II en un fondo de agua deionizada con 0,3 mg/l de violeta de genciana. Para cada longitud de onda de excitación, se muestra la recta de calibración. b) Calibración de violeta de genciana con excitación a 532nm.

La figura 4.30 b) muestra una calibración con violeta de genciana cuyo LDD es $25 \pm 1 \mu\text{g/l}$. A través de ella se puede recuperar la concentración de violeta de genciana de las señales de la figura 4.30 a). Para ello se toma la ordenada al origen ajustada en la calibración a 532nm y se utilizan los datos obtenidos en 4.30 b) para despejar la concentración. El

resultado obtenido es $340 \pm 110 \mu\text{g/l}$. Si bien este dato posee un error considerable, se superpone adecuadamente con el valor colocado en las muestras ($300 \mu\text{g/l}$). Esto puede mejorarse reduciendo el error en las calibraciones al aumentar la cantidad de puntos utilizados. De todos modos, los resultados encontrados muestran la potencialidad del sistema para medir dos sustancias simultáneamente con el sistema de dos longitudes de onda.

4.3 Experiencia de lente térmica modulada multi-longitud de onda en flujo

La medición de muestras en forma estanca presenta algunas dificultades. Entre ellas, se pueden mencionar fluctuaciones debido a efectos convectivos, inhomogeneidades y degradación de compuestos fotosensibles por permanencia prolongada frente a la fuente de excitación, entre otras. Para solventar estas dificultades es posible utilizar un sistema de flujo que permita inyectar las muestras a analizar en una solución portadora que se mueve lentamente por una manguera. La sustancia incorporada al flujo se dispersa en forma controlada en el fluido portador o *carrier* que lo transporta hasta el detector, donde se genera una señal transitoria en forma de pico. Luego de realizada la medición, la sustancia es desechada. Este proceso permite incorporar muestras más rápidamente en el sistema y contribuye a la estabilidad de la alineación puesto que deja de ser necesario manipular y limpiar la cubeta cada vez que se analiza una nueva muestra. Otra ventaja de este sistema es la posibilidad de hacer reacciones entre la solución portadora y la muestra inyectada agilizando el armado de soluciones. A esta metodología de medición se la suele llamar FIA por sus siglas en inglés *flow injection analysis*.

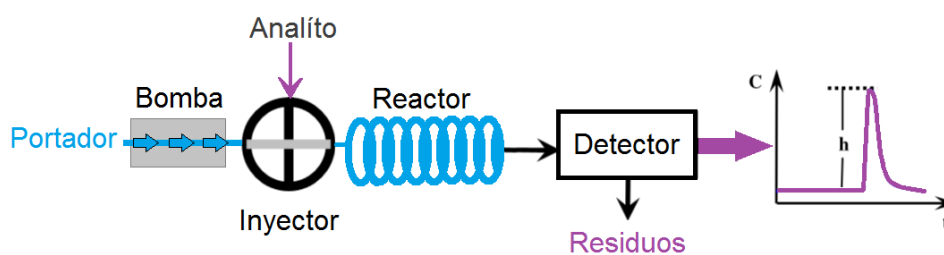


Figura 4.31: Esquema de sistema FIA

La técnica FIA pertenece a los métodos cinéticos de análisis cuya medición se realiza a un tiempo fijo. De esta manera no hay que esperar que la muestra insertada alcance el equilibrio físico ni químico antes de ser detectada. La figura 4.31 muestra un esquema típico de la técnica FIA. El sistema posee un sistema de bombeo que hace fluir una sustancia portadora.

Un inyector permite la introducción del analito en el fluido portador y un reactor permite la reacción de los componentes involucrados antes de alcanzar el detector.¹²²

Cuando se introduce una muestra en un sistema de flujo continuo con ayuda de una válvula, la muestra presenta un perfil de concentración como el que se observa en la figura 4.32 a). Si el perfil se mantuviera sin modificaciones, por no existir fenómenos de dispersión, la señal generada en el detector sería la indicada en la figura 4.32 a). Sin embargo, se observa que debido a fenómenos de convección y difusión de la muestra en el *carrier*, el perfil de la muestra insertada se modifica (ver figuras 4.32 b) y c))¹²³. Por este motivo, para flujo laminar, la inserción de una muestra en el sistema da, en el tiempo, una señal como 4.32 b) o c) invertida. La elección de la velocidad de flujo, el volumen de muestra inyectada, espesor de manguera y largo de reactor, entre otras características típicas de los sistemas FIA, está sujeta al detector utilizado, a la muestra que se quiere medir y al equipamiento para flujo disponible. En el caso del sistema LT compacto diseñado se encuentra que el análisis por transformada rápida de Fourier impone una limitación en la resolución temporal del sistema ya que es necesario proveer una ventana de tiempo mínima para definir los picos adecuadamente. Esto genera la necesidad de generar flujos lentos o, alternativamente, utilizar grandes volúmenes de inyección para aumentar el tiempo de medición y, así, reducir la pérdida de información generada por la baja resolución temporal. Otras limitaciones del sistema se discutirán en las próximas secciones.

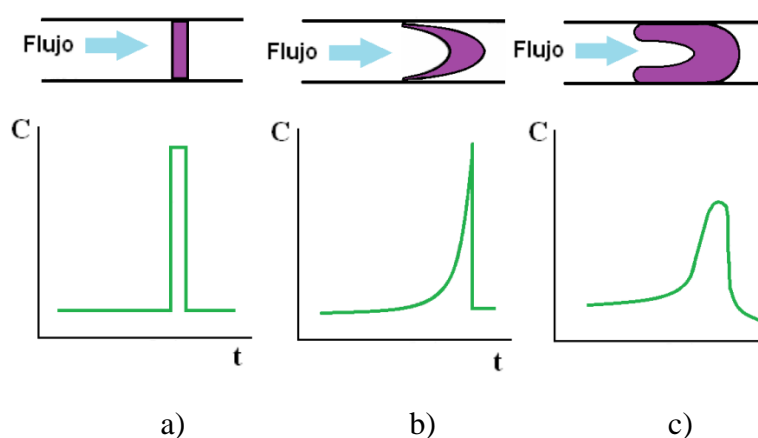


Figura 4.32: Perfiles de Concentración y distribución de muestra que alcanza el detector según la dispersión.

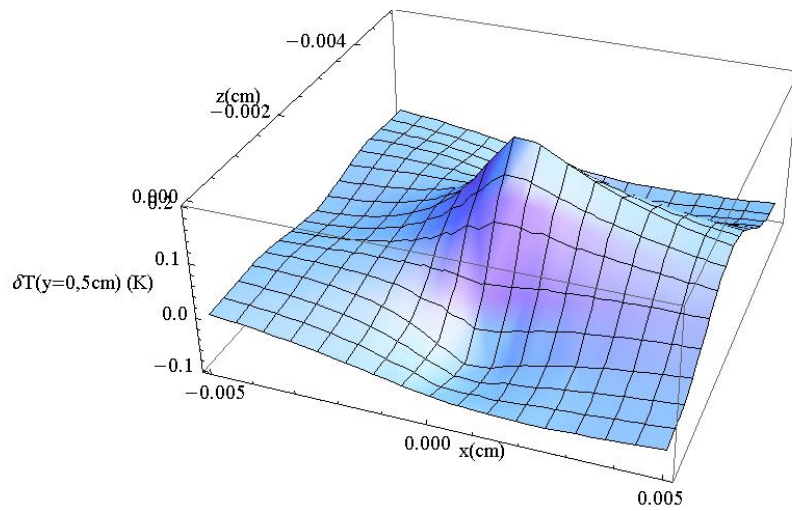
El uso del sistema LT con FIA ha sido extensamente estudiado^{2,26,27,97,117,118}. Si se considera un flujo transversal a la incidencia de los láseres (en el eje z), la ecuación a resolver resulta:

$$\frac{\partial \delta T(\vec{r}, t)}{\partial t} - D \nabla^2 \delta T(\vec{r}, t) - v_x \frac{\partial \delta T(\vec{r}, t)}{\partial x} = \frac{g(\vec{r}, t)}{C_p \rho} \quad (4.24)$$

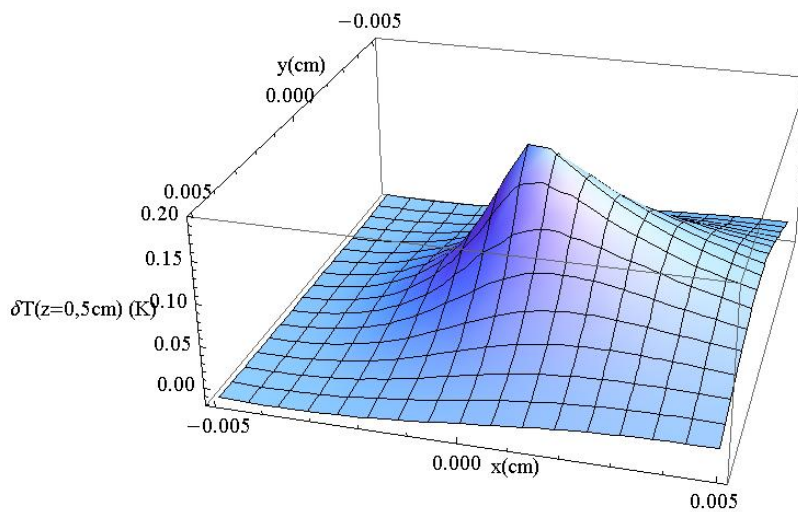
con v_x la velocidad del flujo. La solución bidimensional está en la mayoría de la bibliografía citada, sin embargo, la solución que incluye la convección en z y la variación del foco de excitación no está aún resuelta en forma analítica. La solución bidimensional está dada por:

$$\delta T(x, y, t) = \frac{P\alpha}{C_p \rho} \int_0^{t_1} \frac{e^{-2 \frac{y^2 + (x - v_x(t - \tau))^2}{8D(t - \tau) + w_e^2}}}{8D(t - \tau) + w_e^2} d\tau \quad (4.25)$$

con t_1 dado por 4.14. Si se observa la ecuación 4.13, la parte dependiente de las variables transversales es idéntica a 4.25 excepto que se reemplaza r^2 por $y^2 + (x - v_x(t - \tau))^2$. Por este motivo se supone que, si se quiere obtener la solución tridimensional analítica, ésta tendrá también esta dependencia con la velocidad. Haciendo uso de esta hipótesis se modela la distribución espacial de temperatura en la muestra.



a)



b)

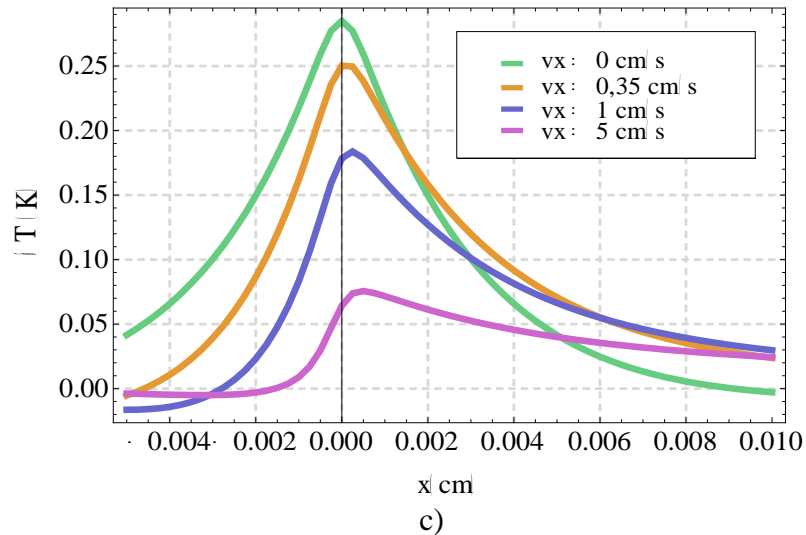


Figura 4.33: a) Distribución de temperatura en el plano x-z a $y=0$ para $v_x=1$ cm/s. b) Distribución de temperatura en el plano x-y a $z=0$. c) Distribución transversal de temperatura en función de la velocidad.

En las figuras 4.33 a), b) y c) se observa la distribución de temperatura esperada sobre la muestra si la sustancia fluye transversalmente a la excitación. La simulación se realiza con los datos del láser de 532 nm de la tabla 4.3 y una modulación de 8Hz. Se puede apreciar un desplazamiento del pico de temperatura en la dirección de la velocidad del flujo. En particular, 4.33c) muestra que al incrementar la velocidad, la temperatura disminuye en la zona de excitación y se difunde lateralmente en mayor medida. Este resultado es consistente con lo esperado desde un punto de vista físico y se debe tener en cuenta al alinear el sistema LT dado que puede disminuir la señal medida. En particular, estos resultados sugieren la necesidad de desplazar el haz de prueba lateralmente para que éste coincida con la zona de mayor temperatura, y, por lo tanto, de mayor señal LT.

4.3.1 Lente Térmica modulada multi-longitud de onda en flujo: experimento

Se utilizó el mismo dispositivo descrito en la sección 4.2 y se incorporó el sistema FIA para agilizar las mediciones (figura 4.34). Éste consta de una bomba peristáltica (PreFluid BL100) de caudal regulable, mangueras de 3 mm de diámetro, un ensamble de cuatro llaves de tres vías que permiten introducir muestras de volumen fijo en el flujo y una cubeta (Lianyungang Highborn Technology mod. QS-74, camino óptico 1 cm y volumen 480 μ l) conectada luego del sistema de inyección. Además, entre el ensamble de llaves y la cubeta se colocó un volumen de aire que actúa como filtro para las vibraciones introducidas por la bomba y reduce la presencia de burbujas introducidas accidentalmente en el proceso de inyección. Esto permitió reducir 13% la dispersión de la señal de fondo. Las muestras se

incorporan al sistema utilizando una jeringa que se conecta mediante una llave al volumen de inyección. La muestra que sobrepasa dicho volumen se desecha utilizando una segunda llave. Para incorporar la muestra al flujo se mueven las cuatro llaves de 3 vías que conforman el sistema de modo que el *carrier* arrastra la muestra hasta la cubeta (ver figura 4.34).

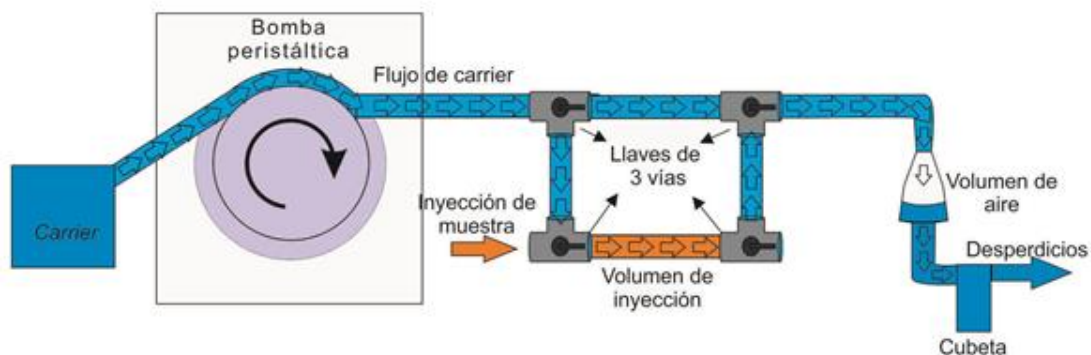


Figura 4.34: Esquema de sistema de flujo.

Debido a que se trabaja en flujo, se tuvo en consideración el desplazamiento que sufre la lente térmica acorde a lo previsto en 4.33c). Por este motivo se realineó el sistema con la bomba en funcionamiento para reducir la pérdida de sensibilidad. Se encuentra que para bajos caudales (0,5 mg/l) esta realineación resulta innecesaria. Por otro lado, con el aumento del caudal la señal empieza a disminuir y es necesario reacomodar el haz de prueba para maximizar la respuesta del sistema LT.

Teniendo en cuenta la necesidad de monitorear la potencia de ambos haces de excitación en todo momento para normalizar las señales, se diseñó un sistema que permite un control permanente haciendo uso de un único detector. Para ello, se utilizó una reflexión en el segundo espejo dicróico que se hizo incidir sobre un medidor piroeléctrico (Gentec) conectado a la PC. La medición de ambos láseres se hizo introduciendo un motor servo controlado por Arduino que coloca o saca del campo de visión del piroeléctrico un filtro (Edmund Dichroic Blue filter, cut off 505 nm) (ver figura 4.35 a)). Esto permite medir alternativamente solo el láser violeta o el láser violeta y verde simultáneamente y conocer la potencia de ambos en todo momento.

En las experiencias realizadas se utilizó agua deionizada como solvente y como *carrier* del sistema de flujo. Para las pruebas con el sistema se midieron Acid Orange II y violeta de Genciana. Para realizar la calibración se armaron soluciones acuosas de concentración conocida utilizando matraces aforados y micropipetas graduadas automáticas. Todos los elementos de vidrio fueron limpiados con agua deionizada, detergentes con bajo contenido residual y etanol 99,5% (Cicarelli).

La figura 4.35 b) muestra la potencia obtenida en función del tiempo y el cálculo de la potencia del láser verde. Los valores medidos son proporcionales a la potencia efectiva sobre la celda por lo que pueden ser utilizados en forma directa para normalizar la señal LT.

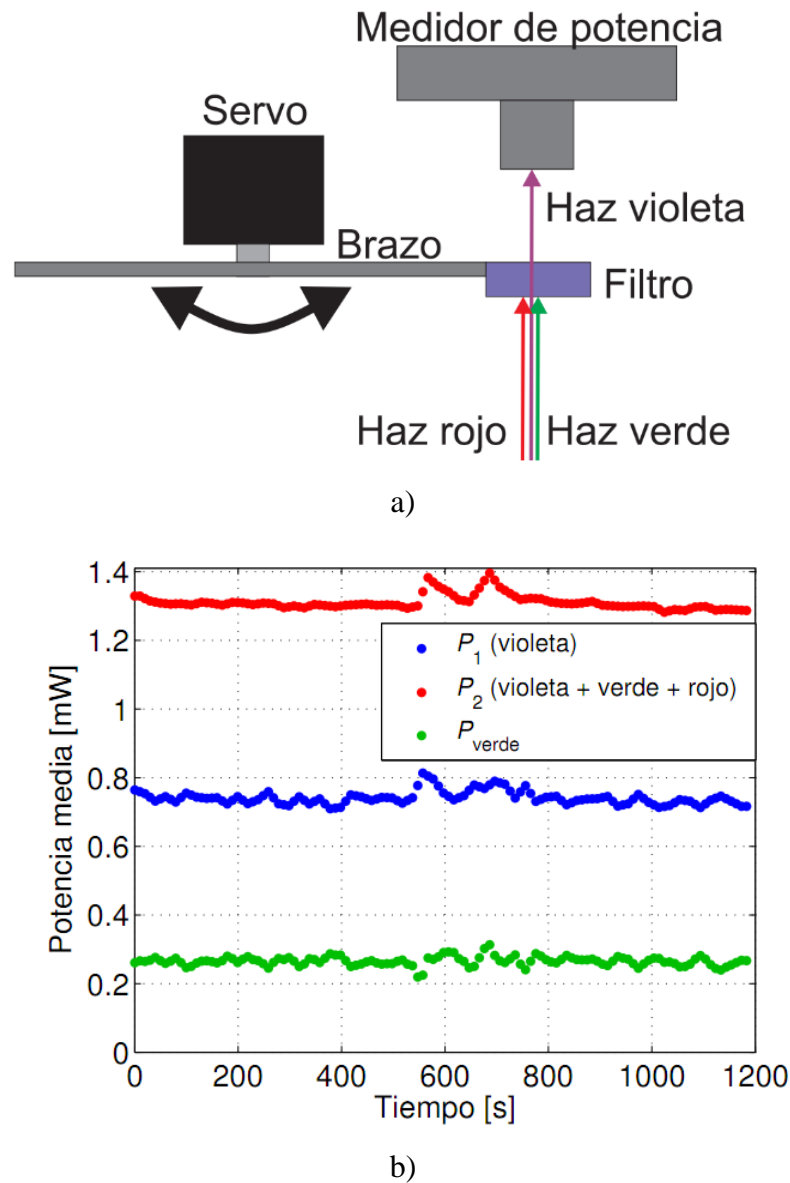


Figura 4.35: Esquema de sistema de medición de potencia.

4.3.2 Lente térmica modulada multi-longitud de onda en flujo: Resultados

Con el objetivo de probar el sistema LT -FIA diseñado, se decidió utilizarlo para medir muestras de Acid Orange II inyectadas en un flujo de agua deionizada. Como se mencionó anteriormente, al estar fluyendo, la muestra se difunde en el *carrier* por lo que la señal tendrá un perfil que se incrementa y luego disminuye acorde al tiempo transcurrido desde su incorporación al flujo. Esto se puede ver en la figura 4.36 donde se muestra la inyección de tres muestras de Acid Orange II de igual concentración (2 mg/l) en forma consecutiva.

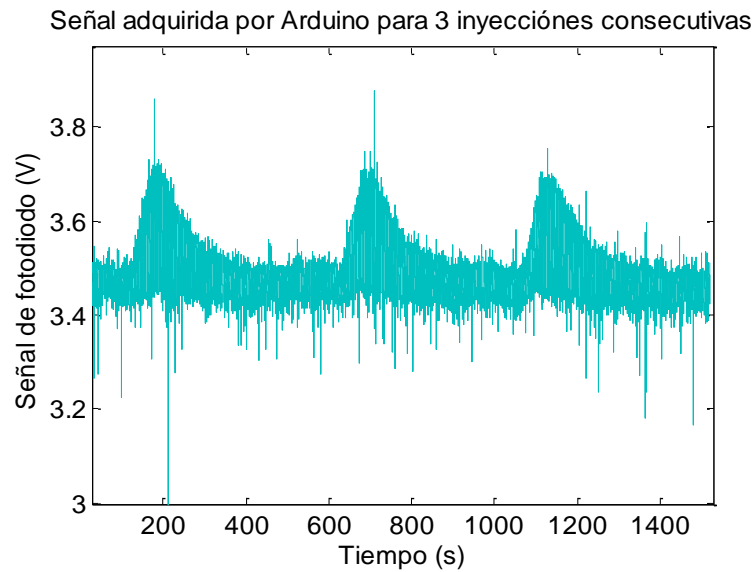


Figura 4.36: Señal obtenida al inyectar tres muestras de Acid Orange II a un caudal 1,25 ml/min

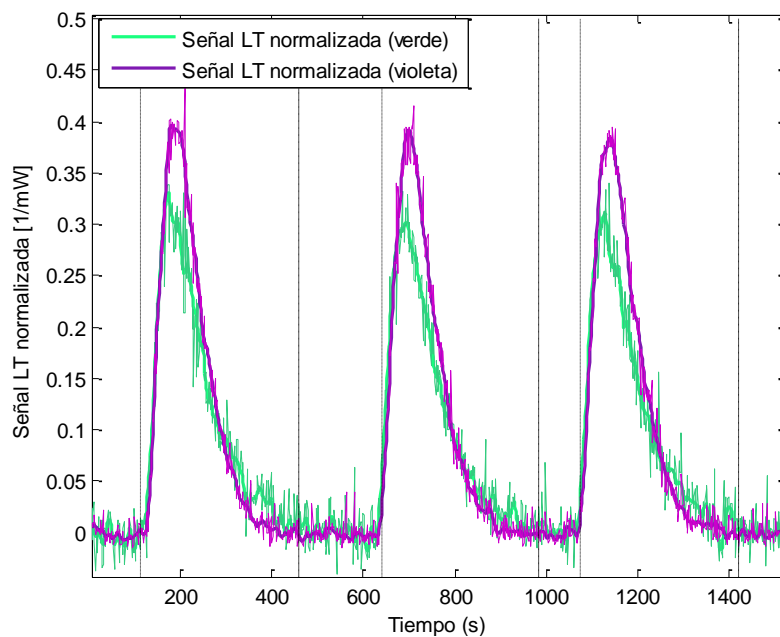


Figura 4.37: Evolución temporal de la señal LT normalizada a la potencia obtenida al inyectar 3 muestras de Acid Orange II de igual concentración (2 mg/l) en un *carrier* de agua deionizada.

A mayor tiempo, mayor será la difusión y por lo tanto la muestra llegará diluida a la cubeta donde se realiza la medición. Es por ello que es necesario seleccionar un caudal de *carrier*, un volumen de inyección y un largo de manguera que permitan optimizar la señal. En primera instancia se determinó el volumen de inyección, teniendo en cuenta el volumen de la cubeta (480 μ l). En particular, se determinó que 600 μ l resultaba adecuado ya que permite

minimizar desperdicios y a la vez no perder sensibilidad por difusión de volúmenes demasiado pequeños en relación al volumen de la cubeta.

Con el fin de optimizar el sistema es necesario determinar la manera más adecuada para hacer el análisis de la señal. Dado que se utiliza la transformada de Fourier para estudiar las respuestas a cada longitud de onda, se requiere elegir una ventana temporal apropiada al fenómeno físico que se está midiendo. Por este motivo hay que considerar que una ventana temporal pequeña redundaría en una baja resolución del espectro en frecuencias y una muy grande reduciría la resolución temporal. En particular se determinó que para la frecuencia de muestreo utilizada una ventana de entre 1 y 2 segundos permite distinguir la evolución temporal de la señal. Al aplicar el algoritmo descrito por V. Slezak¹²⁴ se determinó que el tamaño óptimo de ventana temporal para hallar con mayor precisión los máximos de amplitud de la FFT es alrededor de 1,5 seg. Con estas amplitudes obtenidas para excitación con láseres violeta y verde se obtiene la evolución temporal de ambas señales en simultáneo. En la figura 4.37 se observan las señales LT obtenidas aplicando análisis por FFT a lo mostrado en figura 4.36. Cada punto se normaliza respecto de la potencia del láser de excitación respectivo.

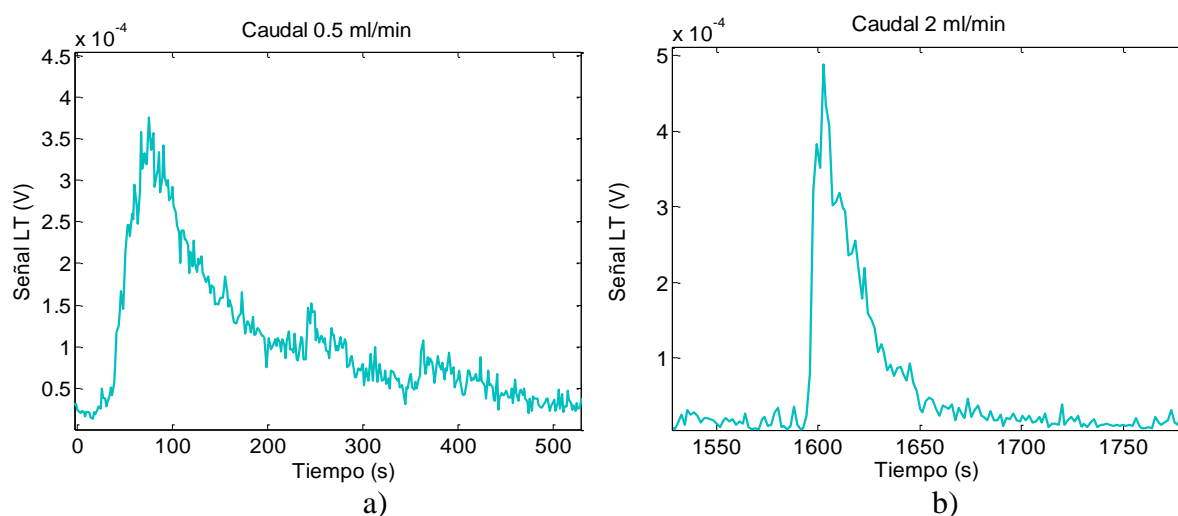


Figura 4.38: Señal obtenida para caudales de a) 0.5 ml/min y b) 2 ml/min para igual concentración y volumen de inyección.

Se determinó la velocidad de flujo y el volumen de inyección óptimos. Se probaron experimentalmente velocidades de entre 0,5 y 2,0 ml/min (ver figuras 4.38 a) y b)). Se encontró que para velocidades de flujo bajas las mediciones toman mucho tiempo y la muestra se difunde mucho. Esto provoca que la señal pico sea en promedio más baja, ya que está más diluida, y se incrementa la incidencia del ruido de fondo durante la medición. Por este motivo la dispersión medida entre inyecciones de una misma muestra a 0,5 ml/min alcanza hasta un 30%. Por otro lado, a mayor velocidad, se encuentra un aumento en el ruido

generado por la bomba lo cual también incrementa hasta un 12% la dispersión entre señales provenientes de inyecciones de la misma muestra. De este modo se determinó que 1,25 ml/min es un compromiso adecuado entre el tiempo demorado entre inyecciones y la baja dispersión de señal entre ellas (inferior a 6%).

Se encontró una leve variación entre las amplitudes de las señales pertenecientes a diferentes inyecciones. Esto se debe a que el proceso de inyección requiere mover las cuatro llaves de tres vías simultáneamente para asegurar que la difusión ocurra regularmente. Como esto no es posible con el sistema diseñado, la muestra no siempre cuenta estrictamente con la misma cantidad de tiempo de difusión una vez incorporada al *carrier* (se estima un error de hasta 10 segundos). Esto produce que la dilución en el *carrier* no sea siempre igual y la amplitud máxima del pico varíe entre inyecciones de una misma muestra. Sin embargo, al asegurar un volumen fijo de inyección se encuentra que el área bajo la curva de la señal LT es constante para diferentes inyecciones de una misma muestra aunque el tiempo de difusión varíe. Es por este motivo que se re-definió la señal como la integral temporal de cada inyección para un tiempo fijo de 320 segundos asegurando que se integra el total del pico (ver figura 4.39).

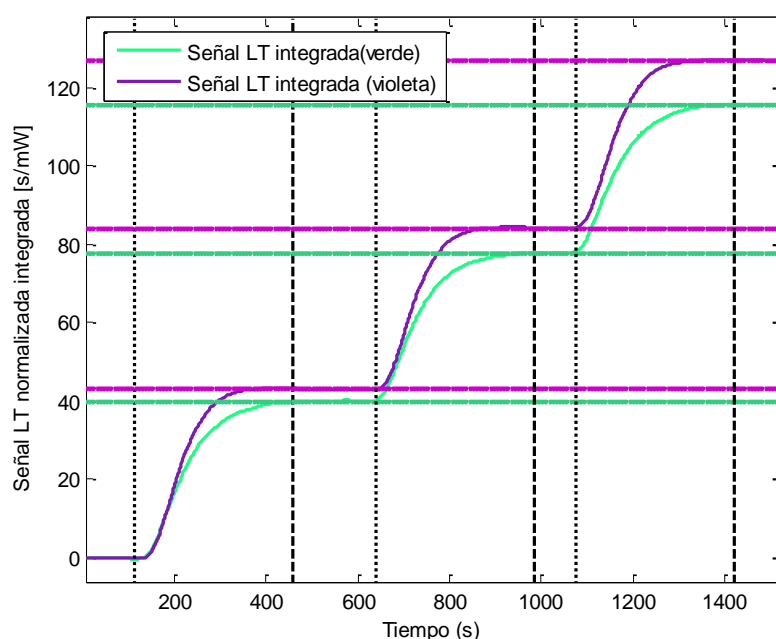


Figura 4.39: Señal LT integrada en el tiempo y normalizada a la potencia (concentración 2 mg/l). Las líneas punteadas verticales indican el inicio y final considerado para cada inyección (período de 320 seg donde se alcanza el valor asintótico de cada pico). Las líneas horizontales indican las amplitudes consideradas para las 3 muestras inyectadas (desde el inicio de las mismas) para las señales provenientes de excitar con los láseres de 405 nm (línea fucsia) y 532 nm (línea verde).

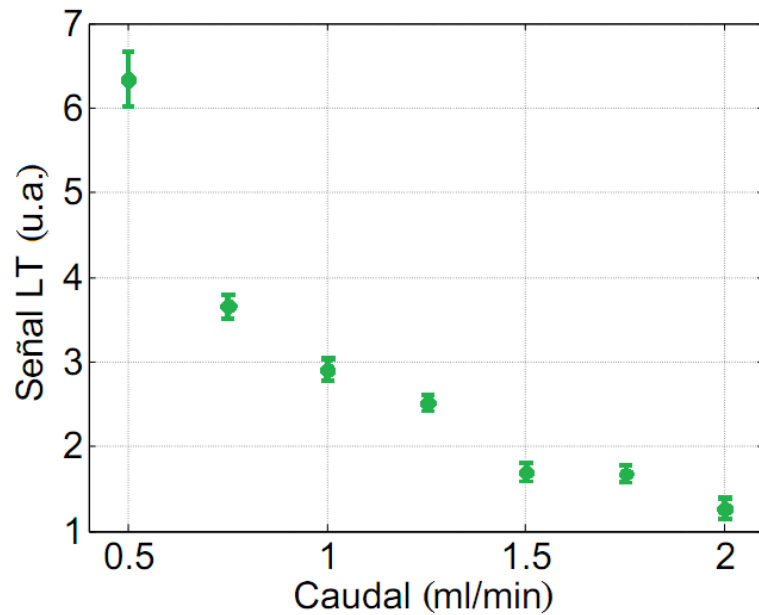


Figura 4.40: Señal LT integrada en función del caudal del sistema.

La figura 4.40 muestra la Señal LT integrada en función del caudal del sistema. Se observa el aumento en la dispersión del sistema con la disminución de caudal y simultáneamente la disminución de la señal integrada al aumentar el flujo.

Finalmente, se decidió realizar una calibración para ambas longitudes de onda en simultáneo como primera prueba del funcionamiento del sistema. Para ello se prepararon soluciones de diferentes concentraciones de Acid Orange II en agua (entre 0,5 y 2,25 mg/l). Para cada solución se realizaron 3 inyecciones en el sistema y de ellas se determinó un valor medio y una desviación estándar. Luego se midió el blanco (concentración 0 mg/l) inyectando agua destilada diez veces y siguiendo el mismo procedimiento de determinación de señal que con las muestras de Acid Orange II. A partir de esta información se buscó obtener los límites de detección del sistema para ambas longitudes de onda de excitación en simultáneo. Las incertezas de las mediciones se deben mayormente al ruido eléctrico, a vibraciones mecánicas, aparición de burbujas o impurezas en las muestras, leves variaciones en la potencia de excitación (menor al 1%), entre otras, y en ningún caso superan un 5% de la señal LT. Por otro lado se estima un error relativo del 5% en la elaboración de las muestras debido a que deben considerarse las incertezas al hacer las diluciones. Los datos de calibración obtenidos se observan en la figura 4.41. Se observa que se pudieron realizar ajustes lineales y se obtuvieron límites de detección de $41 \pm 2 \mu\text{g/l}$ y $115 \pm 3 \mu\text{g/l}$ para excitación con láser violeta y verde respectivamente. Si bien los límites de detección hallados son superiores a los

encontrados en el sistema estanco, esto era previsible teniendo en cuenta la disminución de señal debida al flujo mostrada en la figura 4.33.

En la figura 4.41 se observan leves desviaciones de los puntos medidos respecto a la recta de calibración. Esto puede deberse mayormente a errores en la preparación de las soluciones, variaciones en la señal debido a aparición de burbujas de aire introducidas accidentalmente en el *carrier* durante la inyección o a una leve desalineación del sistema. Algunos de estos problemas pueden ser resueltos cambiando el sistema de inyección por uno más eficiente (por ejemplo un inyector de cromatografía), utilizando mangueras de diámetro menor, cubetas de menor volumen y volúmenes de inyección más pequeños. Esto permitiría una difusión más homogénea y menor introducción de burbujas de aire. Dado que el sistema es altamente sensible a la alineación es necesario utilizar sistemas de montaje más estables y compactos cuyas piezas sean solidarias entre sí.

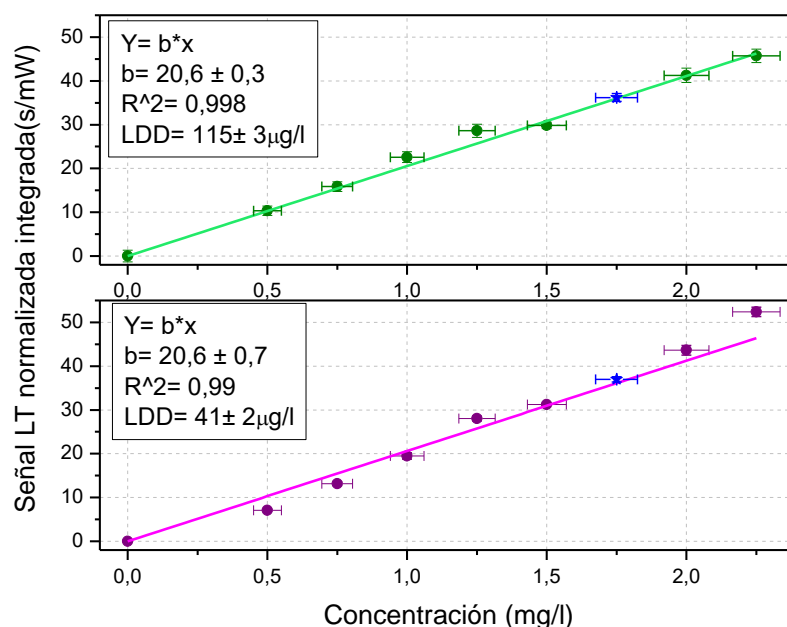


Figura 4.41: Datos de calibración del sistema LT-FIA a doble longitud de onda de excitación utilizando muestras de Orange II de baja concentración. Se ajustaron rectas de calibración y obtuvieron límites de detección para ambas longitudes de onda simultáneamente.

En los gráficos de la figura 4.41 se observa un punto con forma de estrella. Este punto, que no fue incluido dentro de los utilizados para ajustar la recta de calibración, se utiliza como muestra incógnita con el fin de analizar la incerteza del método a la hora de determinar la concentración de una muestra desconocida. Para esta muestra incógnita, la señal LT integrada y normalizada a la potencia de excitación es $36,2 \pm 0,9$ s/mW al excitar con el haz verde y $37,0 \pm 0,6$ s/mW al excitar con el haz violeta. De este modo el sistema predice una concentración de $1,76 \pm 0,07$ mg/l al utilizar la calibración con láser verde y de $1,79 \pm 0,09$ mg/l

usando la calibración con láser violeta. Dado que la solución incógnita armada corresponde a una concentración de $1,75 \pm 0,07$ mg/l se encuentra un solapamiento adecuado entre todos los valores siendo el error en la determinación inferior al 3% en ambos casos.

Considerando la absorbancia de la muestra utilizada y los límites de detección encontrados se puede concluir que la técnica es apta para monitorear la presencia de sustancias tóxicas en el agua. Por ejemplo, sustancias como el Cr(VI) en complejo con DPC, Fe(II) en complejo con 1,10-fenantrolina²³ y Co(II) en complejo con cumarina-tiocarbonhidrazona¹²⁵ presentan coeficientes de extinción entre 10 y 20 veces mayores a este colorante por lo que se esperan límites de detección cuantitativa del orden de decenas $\mu\text{g/l}$.

Teniendo en cuenta lo mencionado se decidió realizar una calibración de Cr(VI)-DPC en flujo. Es de interés considerar que el uso del sistema diseñado es particularmente útil en mediciones de Cr(VI)-DPC ya que, como se mencionó anteriormente, es un complejo fotosensible que se descompone rápidamente en presencia de luz. El uso de flujo permite que se minimice la exposición del complejo al láser evitando la reducción de señal observada en el sistema estanco. Con el objetivo de hacer estas mediciones se utilizó un *carrier* conteniendo un 8% de DPC disuelto en acetona (1g/l) y 4,6% de ácido nítrico (65%). Las muestras de Cr(VI) se prepararon con igual proporción de ácido y acetona pero sin incluir DPC con el objetivo de que reaccionen dentro del sistema. Se probaron diversas formas de introducir la muestra para que ésta reaccione antes de llegar a la cubeta. En primera instancia se probó utilizar una manguera de 5 m y 2 mm de diámetro buscando que la muestra se difundiera y reaccionara antes de pasar por la cubeta. Sin embargo se encontró que, si bien la reacción ocurría, la muestra se difundía mucho a lo largo de la manguera y la señal resultaba muy baja incluso para altas concentraciones de Cr(VI). Esta metodología de trabajo es la usual en sistemas LT microscópicos que constan de cubetas de decenas de microlitros y volúmenes de inyección cercanos a los 100 μl . Estos sistemas, que constan de bombas para cromatografía de alta presión, hacen uso de mangueras de radio muy pequeño ($<0,5\text{mm}$) y de muchos metros que garantizan la reacción. El escalado de estos sistemas resulta complejo porque el uso de muestras de mayor volumen requiere mucho mayor tiempo para lograr la difusión y la reacción buscadas. Por este motivo se optó por el diseño de una versión simplificada de un sistema mixto conocido como *batch flow injection analysis*¹²⁶ (BFA). Este consiste en combinar una zona de reacción estanca con el sistema de flujo mencionado anteriormente.

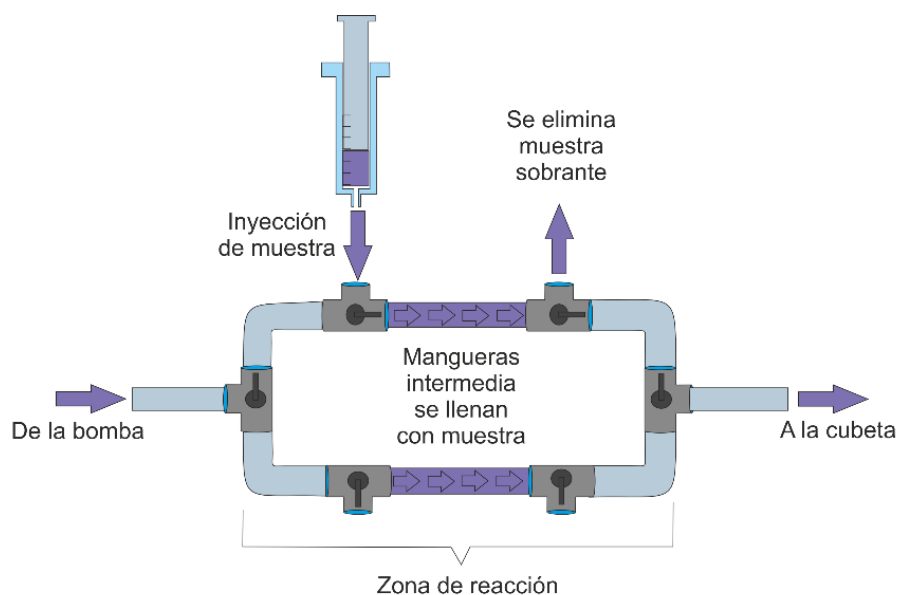


Figura 4.42: Esquema de sistema de inyección y reacción tipo BFA simplificado

En la figura 4.42 se observa el sistema diseñado. Éste permite inyectar la muestra en un volumen fijo para luego hacerlo reaccionar con el volumen de reactivo aledaño separado por llaves de 3 vías. El sistema se diseñó de modo completamente simétrico con mangueras de inyección de igual volumen. Esto permite incorporar una muestra al sistema para que reaccione mientras se hace fluir otra muestra que ya reaccionó por el otro camino. De este modo es posible reducir a la mitad el tiempo de inyección ya que se puede incorporar el analito alternando entre un camino y el otro.

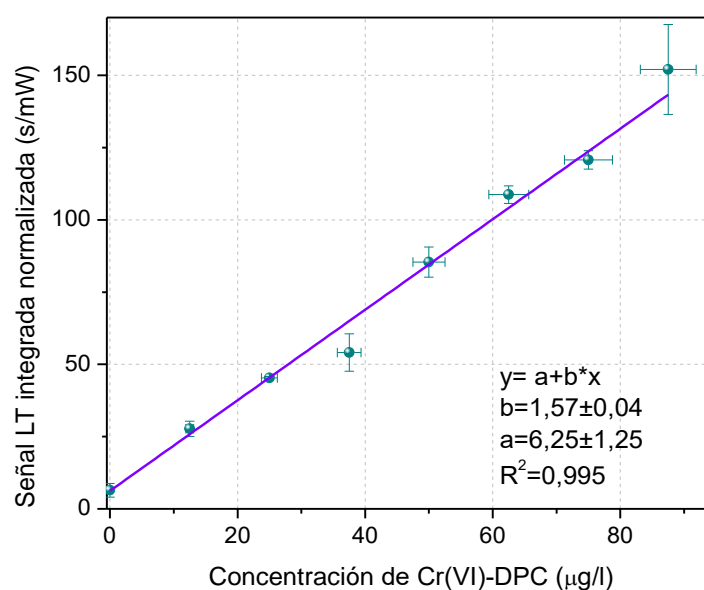


Figura 4.43: Calibración de sistema LT en flujo para Cr(VI)-DPC

Se buscó minimizar la dilución de la muestra a la vez que se garantizaba la reacción. Por este motivo se utilizó un volumen de inyección de 1 ml. Por otro lado se determinó experimentalmente que la difusión y la reacción se completaban en 9 minutos por lo que éste fue el tiempo mínimo de inyección entre muestras. Finalmente se utilizó un caudal de 1ml/min ya que se encontró una mejor definición de los picos.

Una vez establecidas todas las variables del sistema fue posible obtener picos bien definidos aptos para realizar una calibración. La calibración realizada se observa en la figura 4.43. El análisis de señal se hizo como fue descrito con anterioridad. El límite de detección obtenido en este caso fue de $4,5 \pm 0,1 \mu\text{g/l}$. Si bien es superior a los obtenidos en el sistema estanco sigue siendo apto para monitoreo de Cr(VI) en agua potable.

El sistema de flujo incorporado tiene la ventaja de ser fácil de implementar y poseer un costo reducido en relación a las bombas e inyectores de cromatografía tradicionales. Como contrapartida el uso de grandes volúmenes de inyección requiere mayor cantidad de reactivos y produce un fuerte incremento en los tiempos de reacción y difusión. Por estos motivos, el uso de un sistema u otro depende de la sensibilidad requerida, el presupuesto disponible y las necesidades del lugar donde se implemente el dispositivo.

4.4 Experiencia de lente térmica modulada: conclusiones

En esta sección se enumeran las conclusiones principales obtenidas de en este capítulo:

- Se desarrolló un modelo basado en la teoría de lente aberrante incluyendo la variación del haz de excitación a lo largo de la cubeta y la convección en las paredes transversales a la propagación. Este modelo resulta más complejo que los utilizados en forma habitual² pero de todos modos permite estudiar el comportamiento del sistema en función de muchos de sus parámetros sin tomar un excesivo tiempo computacional.
- Se armó un sistema LT basado en un puntero láser que hace uso de una única lente cuya dispersión cromática evita que z_1 se anule y por lo tanto, que se anule la señal. Se utilizó una fibra óptica en lugar de un *pinhole* para facilitar la alineación del dispositivo con el detector. Se comprobó que el sistema compacto diseñado posee, en todas las configuraciones probadas, un límite de detección inferior que el sistema pulsado utilizado en el capítulo 3.
- Se diseñó un sistema de LT compacto con dos punteros láser como haces de excitación cuyo sistema de adquisición consiste en un microcontrolador Arduino. Se estableció una forma de análisis de señal basada en transformada rápida de Fourier y

se estudió tanto en forma teórica como experimental las limitaciones del dispositivo diseñado. Se determinó que a bajas absorbancias ($<0,2 \text{ cm}^{-1}$) el error cometido al tratar las señales provenientes de ambos láseres como si fueran independientes es inferior al 2%. Se comprobó experimentalmente que este sistema puede utilizarse simultáneamente para la detección de sustancias interferentes. Este sistema puede, con las consideraciones teóricas apropiadas, ser mejorado con la inclusión de más láseres a otras longitudes de onda.

Se desarrolló un sistema de flujo para incorporar las muestras al dispositivo LT más ágilmente. Uno de los beneficios de este sistema consiste en que deja de ser necesario manipular el sistema LT para poner y sacar la cubeta de muestra como en el dispositivo estanco. Esto es relevante ya que la constante manipulación del sistema puede traducirse en problemas de alineación o modificaciones en la zona de incidencia del haz sobre la cubeta. Por otro lado el sistema de flujo permite medir mayor cantidad de muestras en el tiempo que el caso estanco dependiendo del volumen inyectado y el caudal del *carrier*. Finalmente el uso de flujo es beneficioso cuando se trata con compuestos fotosensibles como el Cr(VI)-DPC ya que se evita la disminución de señal por exposición a la luz que se observa en caso estanco. Los límites de detección hallados haciendo uso del sistema de flujo son mayores que los obtenidos en el caso estanco, lo cual es previsible acorde a la teoría propuesta. Sin embargo, son aptos para detección de trazas contaminantes como es el caso del Cr(VI). Como contrapartida se encuentra que el sistema puede ser mejorado disminuyendo el diámetro de mangueras, la forma y volumen de inyección y la cubeta aunque esto redundaría en un dispositivo más costoso.

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

Como se mencionó en el capítulo 1, las técnicas FT permiten no solo alta sensibilidad y rango dinámico sino que también poseen un gran conjunto de aplicaciones incluyendo el estudio de gases, sólidos y líquidos con diferentes fuentes de excitación. Además, sus aplicaciones no solo se limitan a la medición de concentración de sustancias sino que también es posible determinar otros parámetros físicos de las muestras bajo estudio. Durante esta tesis se mostró el desarrollo teórico y el diseño de dispositivos basados en dos técnicas: FA y LT. En las siguientes secciones se mencionarán las conclusiones obtenidas en el uso de ambas técnicas y se mencionarán algunas perspectivas para continuar el trabajo con las mismas.

5.1. Experiencias en fotoacústica: resumen y conclusiones

Se estudiaron distintos sistemas FA y sus aplicaciones tanto en detección de trazas gaseosas como en el estudio de depósitos de partículas. En primera instancia se implementó un sistema FA con excitación IR modulada. Para ello se diseñó una celda de alto factor de calidad que cumple con todas las características consideradas óptimas en una celda FA. En particular, su diseño incorpora ventanas en ángulo de Brewster localizadas en nodos del modo resonante excitado, aberturas y obstrucciones pequeñas, micrófono de bajo ruido, volumen pequeño, caras internas pulidas, aislación eléctrica y acústica entre otras. Una vez implementado el sistema se decidió aplicarlo a la detección de metano en aire. Sin embargo, en consistencia con trabajos previos, se encontró una fuerte disminución de la señal FA debida a la presencia de oxígeno. Esta se explica por una rápida interacción V-V entre los niveles de la dída del metano y el primer nivel vibracional del oxígeno. Dado que este nivel del oxígeno posee tiempos largos de decaimiento, se encuentra que el calor no se libera en fase con la excitación y, en lugar de incrementar la amplitud de la señal FA, produce un aumento homogéneo de la temperatura del medio. Esta disminución de la sensibilidad del sistema impide su utilización en aplicaciones de monitoreo atmosférico ya que sería necesario un dispositivo capaz de medir presiones de metano inferiores a 1,8ppmV. Con el objetivo de reducir este efecto se probaron diferentes gases que por sus características podrían facilitar la liberación de la energía acumulada en el oxígeno. Para estudiar los procesos de transferencia

de energía y predecir el comportamiento del sistema se desarrolló un modelo cinético que integra la mayoría de los procesos de intercambio involucrados. Este se aplicó, primeramente, para estudiar un sistema sencillo formado por CH_4 y N_2 y se verificó su adecuado funcionamiento al hacer uso de constantes de tiempo extraídas de la bibliografía. En segunda instancia se desarrolló un modelo con cuatro ecuaciones diferenciales representando en forma simplificada tres niveles vibracionales del metano y un nivel vibracional del oxígeno. Dado que las interacciones con niveles superiores son improbables se descartaron todos los procesos de segundo orden para simplificar el problema. Con tasas de relajación colisional también extraídas de la bibliografía y utilizando una sola de ellas como parámetro (por la alta discrepancia entre distintos autores sobre su valor), se ajustó el modelo a los datos experimentales obteniendo buen solapamiento. A continuación se incorporó una quinta ecuación diferencial para introducir los efectos generados por intercambios con nuevas moléculas. En particular el modelo se aplicó para estudiar las interacciones con la molécula de agua. Dado que las constantes propias de estas interacciones no se encuentran en la bibliografía, se ajustó el modelo a los datos experimentales haciendo uso de las tasas de relajación desconocidas como parámetros de ajuste. En este caso se observó que el camino principal por el que se libera la energía depende de los procesos V-V y V-T entre el oxígeno y el agua. Por este motivo las variaciones de las constantes de tiempo vinculadas a otros procesos del sistema resultan de segundo orden y no afectan el solapamiento entre los datos experimentales y el modelo. Se encontró que, si bien el agua permite la eficiente liberación de la energía retenida por el oxígeno, presenta dificultades cuando se quiere hacer un uso práctico de la misma. En particular, tanto la adsorción en las paredes de la celda como la condensación dificultan la determinación de la presión parcial de agua en el tiempo. Por otro lado, presenta un pico de absorción interferente con el metano generando incertidumbre en la determinación de su concentración.

A continuación se estudió el agregado de otros pares colisionales (He , CFC-114 y SF_6) que no presentan las desventajas del agua. Con un modelo más simple (de solo cuatro ecuaciones diferenciales) se estudió el helio y se determinó que no es suficientemente eficiente como par colisional del oxígeno. De todos modos, se ajustó el modelo nuevamente y se comprobó su robustez verificando que las tasas de relajación colisional dadas por diversos autores son consistentes con los datos experimentales. Finalmente, se probaron el CFC-114 y el SF_6 que, por ser moléculas con muchos átomos pesados, poseen múltiples modos vibracionales y sobretonos de baja energía coincidentes con el primer nivel vibracional del oxígeno. Se encontró que ambas son eficientes pares colisionales del oxígeno y mediante el modelo se

determinó, en cada caso, el camino preferencial para la relajación del sistema a calor. Se estimaron y ajustaron constantes de tiempo dominantes permitiendo obtener una primera aproximación a estos datos, los cuales no están presentes en la bibliografía. Finalmente, se probaron ambos gases en diferentes montajes experimentales determinando que su agregado en cantidad suficiente permite alcanzar límites de detección útiles para monitoreo de metano. En particular, en el caso del SF₆, se utilizó un montaje con una celda de diferente geometría y doble pasaje para incrementar la señal permitiendo obtener un sistema más sensible y con menor límite de detección que con un único pasaje.

Los resultados obtenidos permiten inferir que la FA no solo es una técnica espectroscópica útil para la determinación de trazas en ambiente sino que permite la determinación de tiempos de relajación colisional propios de interacciones moleculares complejas.

Como segundo experimento FA se diseñó un sistema portátil basado en un LED azul de alta potencia con el objetivo de detectar NO₂. Se caracterizaron celdas que por su fácil construcción y dimensiones pueden ser de utilidad para el armado de equipos compactos para control ambiental. Las geometrías elegidas fueron la esfera y el cilindro. En el caso de la esfera se encontraron discrepancias entre lo predicho por los modelos teóricos para una esfera perfecta y lo hallado experimentalmente. Como análisis adicional se modeló la celda por elementos finitos y se determinó que las pequeñas variaciones en la geometría de la celda debido a la presencia de aberturas producen un importante cambio en la distribución espacial de los modos de resonancia. Esto se verificó experimentalmente midiendo la distribución de la presión con un micrófono a lo largo del eje de la esfera. Se hicieron pruebas de sensibilidad en ambos sistemas y se determinó que los límites de detección son demasiado altos para hacer una aplicación directa. Por este motivo se estableció la necesidad de introducir mejoras en el sistema de adquisición, mediante la introducción de un amplificador *lock-in*, o en la excitación, adicionando mayor cantidad de LEDs. A partir de los resultados obtenidos se concluye que los sistemas FA basados en LEDs de alta potencia tienen el potencial de generar equipos compactos y de bajo costo para ser empleados en el monitoreo de NO₂ en zonas de alto tránsito automovilístico, en escapes de vehículos a motor y en emisiones en zonas industriales.

La tercera experiencia FA realizada se basa en el diseño de un dispositivo para detección de depósitos de particulado fino con radiación en el IR cercano proveniente de un OPO. Para ello se desarrolló una celda FA apta para depósitos en forma de paralelepípedo rectangular. Su geometría fue pensada de modo de reducir el ruido de fondo al hacer incidir un haz laser en forma simétrica. Las mediciones se realizaron colocando el depósito de particulado en una de

sus ventanas. Al incidir con un láser sobre la muestra bajo estudio, ésta genera un calentamiento local permitiendo excitar el primer modo resonante de la celda. En este caso se determinó que el factor de calidad de la celda en este modo es 165 ± 5 .

A continuación se estudió un método para hacer depósitos de partículas por medio de un nebulizador ultrasónico logrando distribución homogénea de cristales de nitrato de potasio de $30 \mu\text{m}$ separados entre sí por aproximadamente $100 \mu\text{m}$. Se caracterizó la muestra tanto por conteo manual como por conteo mediante una PC y se pudo calcular la concentración pesando la muestra.

Se realizaron las primeras mediciones con este sistema sobre depósitos de hollín y nitrato de potasio obteniendo señales superiores al fondo. Esta experiencia no pudo ser continuada para este trabajo de tesis debido a la rotura del OPO.

5.2 Experiencias de lente térmica : resumen y conclusiones

Para el estudio de la técnica LT se partió del diseño de un sistema pulsado basado en un láser de colorante bombeado por uno de nitrógeno. Para ello se puso en funcionamiento un láser de nitrógeno y se lo caracterizó según sus parámetros de funcionamiento (presión de gas, tensión de entrada, repetición) buscando optimizar su emisión. A continuación se armó un láser de colorante con cumarina 540 A. Esta se eligió para que su emisión coincida con el espectro de absorción de la sustancia que se decidió estudiar: Cr(VI) en complejo con DPC. Para comprender el funcionamiento del sistema se desarrolló un modelo teórico que considera la salida del láser con una salida tipo *Top Hat*. En este caso se mencionaron las diferencias entre el uso del cálculo de lente térmica simple con aproximación parabólica y el modelo aberrante en que se la considera como un elemento de fase que puede variar a lo largo de la cubeta. Dado que el segundo modelo es más general, se lo aplica para el estudio del sistema LT diseñado. Particularmente, se lo aplica para establecer, al menos en forma aproximada, la cintura del haz de excitación sobre la cubeta, la cual no pudo ser determinada de otro modo con los equipos disponibles en el laboratorio. Una vez que el sistema fue caracterizado, se lo calibró utilizando soluciones de Cr(VI)-DPC y se determinó un límite de detección de 0.004 mg/l , adecuado para monitoreo de toxicidad acorde a los valores propuestos por la OMS. A continuación se midieron muestras de agua del río Reconquista filtrada y de agua de la canilla obtenida en CITEDEF. En ambos casos se determinó que la concentración de Cr(VI) es inferior a la considerada tóxica por la OMS.

El principal beneficio que se obtiene con este sistema es la posibilidad de sintonizar la fuente de excitación para que la emisión coincida con la longitud de onda de máxima absorción del compuesto. Sin embargo, su gran tamaño, su alta sensibilidad a la alineación y la necesidad de circulación del gas y colorantes dificultan su uso fuera de un laboratorio especializado. Por este motivo es de interés el diseño de un sistema igualmente sensible y de bajo límite de detección pero portátil y estable.

Con el objetivo de cumplir con las necesidades mencionadas se desarrolló un sistema LT compacto basado en un puntero laser de 532nm modulado. Para ello, primeramente se decidió modelar su comportamiento numéricamente. Debido a la necesidad de desarrollar un dispositivo de tamaño reducido, se impuso la necesidad de utilizar lentes de foco corto. Esto dio lugar a una limitación sobre la teoría de LT utilizada tradicionalmente ya que fue necesario considerar la variación del radio del haz de excitación dentro de la cubeta. Adicionalmente se incluyó en las simulaciones la existencia de paredes transversales al sentido de propagación de los haces teniendo en cuenta la convección sobre ellas. El modelo propuesto permitió resolver analíticamente las integrales de propagación del haz de prueba en aproximación de campo lejano, lo cual redujo el tiempo de cálculo numérico computacional respecto a modelos más elaborados⁹⁷. La teoría descrita se utilizó para estudiar la dependencia del dispositivo respecto a diferentes parámetros como la distancia al *pinhole* o su radio y la distancia entre los focos de los haces. Esto permitió sacar algunas conclusiones respecto al diseño a realizar como la distancia mínima a la cual colocar la abertura (1cm) y la necesidad de aumentar la distancia z_1 para incrementar la respuesta del sistema. Esta última conclusión es relevante debido a que la teoría más utilizada^{2,97-99} predice que la distancia entre los focos de los haces de prueba y excitación debe ser $\sqrt{3}z_{Rp}$ para maximizar la señal. Por otro lado se encontró que puede ser beneficioso el uso de aberturas de bajo tamaño aunque, en la práctica, esto está limitado por la sensibilidad del detector utilizado y la resolución que provea el sistema de digitalización. Una vez establecidos algunos parámetros de diseño se procedió al armado del sistema LT. Fue relevante el diseño del sistema de modulación del puntero láser para garantizar su funcionamiento por largos periodos de tiempo con una estabilidad del 3%. También fue de gran utilidad el reemplazo de la abertura por una fibra óptica debido a que esto simplifica la alineación del haz de prueba con el fotodiodo. Dado que el dispositivo se armó utilizando una única lente para enfocar ambos haces, se verificó que la dispersión cromática producida por ella genera un valor de z_1 distinto a cero. Esto, acorde a lo modelado, garantiza la presencia de señal de LT.

El sistema se probó con muestras de Cr(VI)-DPC haciendo uso de un osciloscopio , en primera instancia, y de un amplificador *lock-in* posteriormente, encontrando, como era previsible, una disminución en el límite de detección para el segundo caso. Se probaron distintas lentes haciendo uso de una fibra de 60 μm como abertura y se comprobó que los resultados fueron consistentes con lo predicho por el modelo. En todos los casos los límites de detección encontrados fueron superiores a los hallados para el sistema pulsado y aptos para hacer monitoreo de trazas de Cr(VI) dado que resultaron un orden de magnitud inferiores a los establecidos por la OMS (50 $\mu\text{g/l}$).

Buscando reducir aún más el sistema y para no depender de equipos comerciales de gran porte y alto costo se cambió el sistema de adquisición por una placa microcontroladora Arduino MEGA 2560 con un amplificador de ganancia programable de 16 bits. Las limitaciones de velocidad de transferencia y memoria de la placa se compensaron transmitiendo paquetes de datos más pequeños e interpolando el dato perdido durante la transferencia. Este procedimiento permitió alcanzar una velocidad de adquisición de 500 Sa/s lo cual es suficiente para medir señales de baja frecuencia típicas del sistema LT. Por otro lado se incorporó una regulación de tensión al haz de prueba con el objetivo de aprovechar el rango de adquisición de la placa Arduino en todo momento y evitar que ésta sature por una tensión excesiva a la salida del fotodiodo.

Como mejora adicional al sistema LT, se incorporó un segundo láser de excitación de 405nm, el cual permitiría la detección de un segundo componente dentro de la muestra. El agregado de este láser plantea una dificultad en el análisis debido a la superposición de ambas señales. Por este motivo se decidió modular ambos láseres a frecuencias diferentes, que no fueran múltiplos entre sí, y hacer el análisis de las amplitudes de ambas señales por transformada rápida de Fourier. Esto planteó un nuevo interrogante teórico ya que, para que este método de análisis sea válido, es necesario saber bajo qué condiciones las señales LT producidas se comportan independientemente. Por este motivo, se incorporó el segundo láser a la teoría desarrollada y se estudió la independencia de las señales provenientes de ambas fuentes de excitación en función del coeficiente de absorción en ambas longitudes de onda. Se encontró que para coeficientes de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ las señales LT provenientes de ambas longitudes de onda se comportan independientemente. Esto se verificó experimentalmente midiendo el colorante Acid Orange II, el cual posee un coeficiente de absorción alto y similar para ambas longitudes de onda. Con el objetivo de probar el sistema diseñado, se lo calibró para este mismo colorante con ambos láseres en simultáneo y se determinaron límites de detección que sugieren que es apto para detección de trazas. En particular se comprobó que la presencia de

una sustancia interferente, como violeta de genciana, es detectable y puede ser determinada su concentración con su error. Esta determinación, si bien es susceptible de mejora, demuestra la capacidad del sistema desarrollado para detección de múltiples componentes.

Finalmente, se incorporó al dispositivo diseñado un sistema de flujo que permite agilizar la medición de muestras. Primeramente se estableció una solución teórica incorporando el flujo al desarrollo diseñado con anterioridad y se encontró un corrimiento en la distribución de temperatura sobre la muestra excitada. A partir de ello se infiere un desplazamiento en la LT generada provocando la necesidad de realinear el haz de prueba para optimizar la señal LT. Para un monitoreo permanente de la potencia de ambos láseres de excitación se incorporó un sistema de medición de potencia automático basado en un motor servo controlado por la placa Arduino.

Una vez incorporado el sistema de flujo en el dispositivo de LT se establecieron los parámetros de trabajo. Se optimizó el sistema de adquisición para medir la evolución de la señal LT en tiempo real, escogiendo un valor adecuado (1.5s) para el tamaño de la ventana con el fin de definir bien los picos dentro de la transformada de Fourier. A continuación se decidió la forma más adecuada para hacer el análisis de señal teniendo en cuenta la repetibilidad de la altura de los picos. Se determinó que calcular la señal como la integral bajo la curva reducía la dispersión entre las mediciones del sistema. Para determinar el caudal óptimo se estableció un compromiso entre amplitud de señal y tiempo mínimo entre inyecciones, estableciendo como valor adecuado de 1,25 ml/min.

El sistema de LT en flujo se calibró nuevamente con colorantes, y se comprobó que los límites de detección son mayores que en el caso estanco como es previsible acorde a la teoría pero aún aptos para detección de trazas de algunos compuestos químicos de alta absorbancia. Finalmente se probó el sistema de flujo para la medición de Cr(VI)-DPC. Debido a las características del sistema y el volumen de muestra inyectado, no fue posible realizar la reacción en flujo en forma directa mientras fluye dentro de la manguera. Por este motivo se implementó un dispositivo mixto que permite que la muestra reaccione en su interior para luego incorporarse al *carrier* y ser medida como en los equipos FIA. El dispositivo diseñado permite medir una muestra cada 9 minutos (tiempo de reacción hallado para este sistema) y su límite de detección resulta $4,5 \pm 0,1 \mu\text{g/l}$ lo cual resulta apto para monitoreo de agua potable. Como conclusión se puede establecer la factibilidad del diseño de un sistema LT multi-longitud de onda en flujo, compacto y de sensibilidad adecuada para monitoreo de trazas de Cr(VI). Los resultados obtenidos tanto desde un punto de vista experimental como teórico permiten inferir que es posible, dentro de las limitaciones de absorbancia, incorporar al

sistema nuevas longitudes de onda de excitación moduladas a otras frecuencias. Esto haría posible ampliar el campo de aplicaciones de la técnica incluyendo la determinación de muestras multi-componentes o la realización de mediciones diferenciales. Por otro lado, si bien el sistema de flujo funcionó adecuadamente, es susceptible de mejora mediante el uso de cubetas y muestras de menor volumen con el objetivo de agilizar aún más los procesos de inyección.

5.3 Perspectivas de sistemas fotoacústicos

- Experimento FA para detección de metano

Como fue mencionado en el capítulo 2, las celdas FA probadas permiten alcanzar límites de detección aptos para detección de metano con el agregado de gases como SF₆ y CFC-114 en cantidades relativamente bajas. Sin embargo, es de interés la continua mejora de los sistemas para alcanzar mayores sensibilidades. En este sentido el uso de doble pasaje demostró ser útil en el caso de la celda cilíndrica ya que duplica la sensibilidad del sistema sin por ello incrementar la señal de fondo. Este tipo de montajes requiere de un cuidadoso diseño de la celda para que se reduzca la señal sincrónica aportada por el calentamiento de ventanas. Esto se hace garantizando que las ventanas se encuentren en ángulo de Brewster (adecuado al material y la longitud de onda de excitación) y se ubiquen en un nodo del modo resonante que se excita. También es necesaria una alineación minuciosa para asegurar el ángulo de incidencia correcto y una colimación adecuada del haz en todo su recorrido. Teniendo estos factores en cuenta, el diseño de una celda y un montaje para múltiples pasajes puede resultar en un importante incremento de la sensibilidad del sistema.

Por otro lado el modelo generado puede permitir, con datos experimentales adecuados, obtener tasas de relajación por colisiones para otros gases.

- Experimento FA para detección de NO₂ con LED de potencia

El sistema mostrado presenta varias ventajas y desventajas. Entre las ventajas se puede destacar que el sistema es compacto, económico y de fácil construcción haciéndolo apto para aplicaciones tanto de enseñanza como de monitoreo continuo en zonas de alta polución. Como desventaja se encuentra su baja sensibilidad. Por este motivo como continuación de este trabajo sería relevante la mejora de dos factores fundamentales en la técnica FA: la fuente de excitación y el sistema de adquisición. La fuente de excitación utilizada en este caso fue un LED de alta potencia azul. Una de las mejoras posibles sería la incorporación de mayor número de LEDs. En el caso de la celda FA basada en un tubo de ensayo los LEDs podría colocarse en contrafase en los extremos para reforzar la excitación del primer modo

resonante. En el caso de la celda esférica es relevante el estudio realizado sobre la distribución de presión ya que permite decidir, según el modo resonante que se desea utilizar, las zonas donde puede excitarse el sistema de modo más eficiente. El sistema de adquisición utilizado fue un osciloscopio, sin embargo es esperable que un amplificador *lock-in* permita mejorar la sensibilidad del sistema hasta en un orden de magnitud. Como alternativa se puede aplicar un *lock-in* por software mediante una PC⁷⁹.

- FA indirecta aplicada a medición de partículas depositadas en un sustrato

Esta experiencia no pudo ser terminada debido a un desperfecto del láser utilizado.

Se espera, a futuro, optimizar el método para realizar los depósitos para alcanzar partículas de menor tamaño. Esto se puede hacer, por ejemplo, con un equipo MOUDI que permite separar las partículas vaporizadas por tamaño utilizando diferentes clases de filtros.

Desde lo experimental se estudiará la incidencia del gas buffer utilizado dentro de la celda FA. El uso de un gas más pesado permite reducir la frecuencia de resonancia de la cavidad dando mayor cantidad de tiempo a las partículas de mayor tamaño para liberar el calor absorbido en fase con la excitación. El adecuado control de los tiempos de liberación de calor podría permitir diferenciar las señales provenientes de partículas de diferentes tamaños. Por otro lado sería de interés la elección de un gas buffer que mejore la conducción de calor del depósito al medio.

Como tercera perspectiva sería de interés el desarrollo de celdas de menor volumen aptas para otras longitudes de onda. Es importante considerar en el diseño que, si se desea trabajar en resonancia, la frecuencia de resonancia debe ser baja para garantizar la transferencia de calor entre la muestra y el medio. En este sentido se inició el diseño de una celda FA con las ventajas de simetría dadas por la celda ya diseñada pero apta para láser de CO₂ (ver figura 5.1).

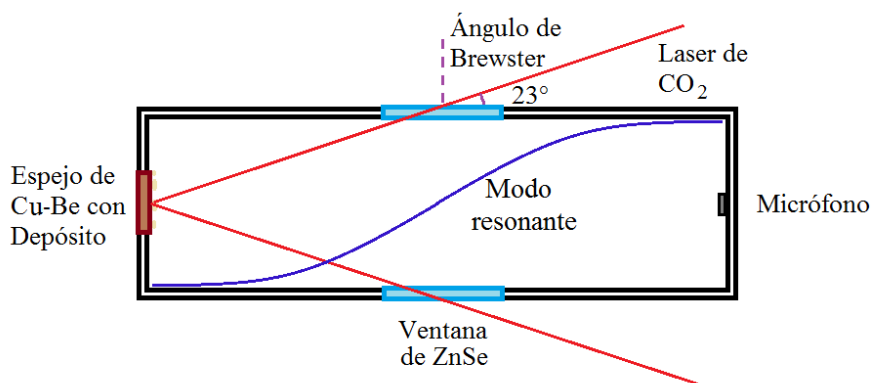


Figura 5.1: Diseño de celda FA para depósitos para ser excitada con láser de CO₂. Se diseña para excitar el primer modo resonante. El láser ingresa y egresa en ángulo de Brewster

por los nodos del modo resonante. Los depósitos se realizan sobre un sustrato de cobre-berilio que actúa como espejo. El micrófono se coloca en un máximo de resonancia de la celda.

5.4 Perspectivas de sistemas de lente térmica

Respecto a la experiencia LT pulsada, sería de interés un mayor aprovechamiento de su sintonizabilidad para la detección de muestras multicomponente.

Como mejoras al sistema LT modulado se proponen algunas mejoras desde el punto de vista experimental. Una de ellas es el uso de un sistema de adquisición diferente. Una posibilidad es utilizar una placa de adquisición integrada con una FPGA. Esto permitiría incrementar la velocidad de muestreo y, por su mayor memoria interna, se podría realizar el procesamiento de la señal en la placa para automatizar la adquisición de señal. El uso de esta placa permitirá, además, medir a frecuencias más altas. Esto haría posible incorporar nuevas longitudes de onda de excitación con otras frecuencias de modulación superiores evitando superposición con los armónicos de las otras señales. El agregado de nuevas longitudes de onda permitiría el estudio de muestras multicomponente en forma simultánea.

Respecto al sistema de flujo, sería de interés reducir los volúmenes de trabajo tanto en la cubeta como en las mangueras y en las muestras inyectadas para lograr realizar reacciones en el *carrier*. El sistema de llaves de 3 vías diseñado tiene la limitación de no permitir inyectar muestras inferiores a 450 μ l debido al volumen interno de las propias válvulas. Por este motivo, sería necesario cambiar el sistema de inyección por uno preparado para bajos volúmenes. Una opción es el uso de un inyector para cromatografía que utiliza mangueras de bajo diámetro (0,3 -0,9 mm de diámetro). La cubeta, en este caso, se reemplazaría por una de menor volumen y la bomba se cambiaría por una apta para trabajar a alta presión.

Desde el punto de vista de teórico, el uso de una cubeta más pequeña redundaría en la necesidad de modificar el modelo para considerar las paredes laterales de la misma. Este modelo fue desarrollado por Liu et al.⁹⁷ pero su complejidad matemática impide alcanzar una solución analítica más allá del cálculo de la variación de temperatura. Todos los cálculos a partir de ese punto se realizan en forma numérica lo cual requiere mucho tiempo de trabajo computacional. Esto dificulta fuertemente la obtención de conclusiones sobre las diferentes variables a considerar. De todas maneras como una primera aproximación se estudió un caso similar al de Liu et al. pero con excitación de onda cuadrada (adaptada al experimento realizado en esta tesis) y dos haces de excitación. Un resultado preliminar de este estudio se observa en la figura 5.2 donde se superpone la señal obtenida por el modelo con una experimental. Dado que la simulación mostrada en este caso tomó 10 días continuados de

cálculo computacional en una PC, resulta, al menos por ahora, poco práctico para obtener conclusiones sobre la modificación de parámetros dentro del experimento.

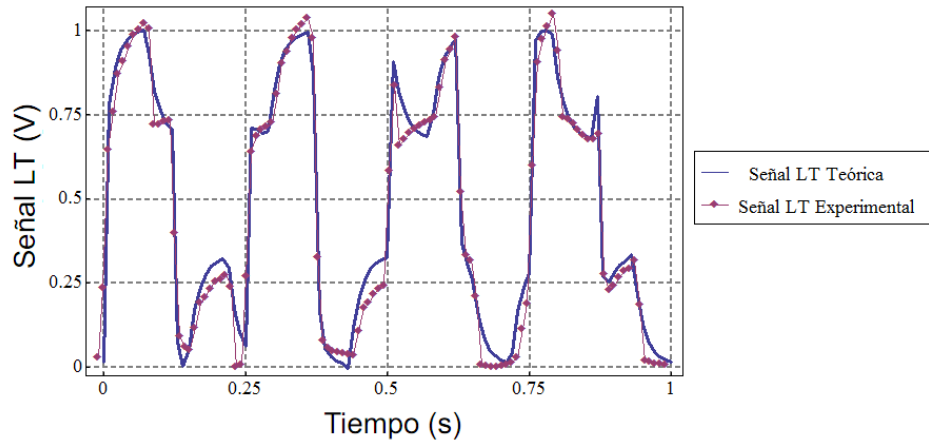


Figura 5.2: Simulación de señal LT considerando paredes laterales de la cubeta. Se superpone con datos experimentales de la celda utilizada para flujo.

Otro estudio para llevar adelante puede incluir el cálculo de la modificación que genera la presencia de una lente térmica sobre el haz de excitación que genera la segunda lente térmica. Estudios preliminares sugieren que este efecto es despreciable para bajas absorbancias pero podría influir disminuyendo levemente la señal en caso de que las lentes generadas poseyeran focos pequeños.

M. Liu y M. Franko¹²⁷ han demostrado la posibilidad de hacer una experiencia LT basada en una fuente de excitación incoherente. Por este motivo y como perspectiva se sugiere la potencialidad del diseño de un sistema de LT basado en LEDs de alta potencia. En este caso la complejidad de la experiencia radica en colimar el LED sin pérdida excesiva de intensidad. Si bien existen métodos para colimación de fuentes extensas, el problema de la excitación LED de sistemas LT aún no ha sido resuelto.

Referencias

- 1- A. C. Tam, "Photothermal investigations of solids and fluids", J. A. Sell ed., Academic Press Inc, Estados Unidos (1989)
- 2- S. E. Bialkowski, "Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis", Chemical Analysis, vol 134, J. D. Winefordner ed, John Wiley & Sons Inc, Estados Unidos (1996)
- 3- H. B. Rosenstock, "Absorption measurements by laser calorimetry", J. Appl. Phys. **50**, 102 (1979)
- 4- M. Bass, L. Liou, "Calorimetric studies of light absorption by diamond turned Ag and Cu surfaces and analyses including surface roughness contributions", J. of Appl. Phys. **56**, 184 (1984)
- 5- A. C. Tam, "Pulsed photothermal radiometry for noncontact spectroscopy, material testing and inspection measurements", Infrared. Phys. **25**, 305 (1985)
- 6- M. W. Sigrist, "Air Monitoring by Spectroscopic Techniques", Chemical Analysis vol 127, John Wiley & Sons Inc, Estados Unidos (1994)
- 7- N. J. Dovichi, J. M. Harris, "Laser Induced Thermal Lens Effect for Calorimetric Trace Analysis", Anal. Chem. **51**, 728 (1979)
- 8- J. R. Whinnery, "Laser Measurement of Optical Absorption in Liquids", Acc. Chem. Res. **7**, 225 (1974)
- 9- W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, D. Fournier, "Photothermal deflection spectroscopy and detection", Appl. Opt. **20**, 1333 (1981)
- 10- N. J. Dovichi, "Thermo-optical spectrophotometries in analytical chemistry," CRC Crit. Rev. Anal. Chem. **17**, 357 (1987)
- 11- N. J. Dovichi, T. G. Nolan, W. A. Weimer, "Theory for laser-induced photothermal refraction", Anal. Chem. **56**, 1700 (1984).
- 12- M. J. Pelletier, H. R. Thorsheim, J. M. Harris, "Laser-induced thermal diffraction for calorimetric absorption measurements", Anal. Chem. **54**, 239 (1982).
- 13- M. A. Olmstead, N. M. Amer, "Direct Measurement of the Polarization Dependence of Si(111)2x1 Surface-State Absorption by Use of Photothermal Displacement Spectroscopy", Phys. Rev. Lett. **52**, 1148 (1984)
- 14- V.P. Zharov, V.S. Letokhov, "Laser Optoacoustic Spectroscopy", Springer Series on Optical Sciences vol. 37, T. Tamir Ed, Springer-Verlag, Alemania (1986)

- 15- A. Rosencwaig, "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", Chemical Analysis vol 57, P. J. Elving, J. D. Winefordner y I. M. Kolthoff eds. , John Wiley & Sons Inc, Estados Unidos (1980).
- 16- P. Patel, M. Hardik , P. Patel, "A Review on Photoacoustic Spectroscopy", IJPE **3**, 41 (2013)
- 17- N L Barreiro, A S Vallespi, N M Zajarevich, A L Peuriot and V B Slezak, "Demonstration of acoustic resonances in a cylindrical cavity applying the photoacoustic technique", Eur. J. Phys. **38**, 055805 (2017).
- 18- R. Bernhardt, G. D. Santiago, V. B. Slezak, A. Peuriot, M. G. González, "Differential, LED-excited, resonant NO₂ photoacoustic system", Sens. Actuators B Chem **150**, 513 (2010)
- 19- UNESCO/WHO/UNEP, "Water quality assessments- A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring- Second Edition", Deborah Chapman ed., E&FN Spon, Gran Bretaña (1996)
- 20- K. Leopold, M. Foulkes, P. Worsfold, "Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters—a review", Anal. Chim. Acta **663**, 127 (2010).
- 21- A Ramesh, K. Rama Mohan, K. Seshaiyah, N.D. Jeyakumar, "Determination of trace elements by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) after preconcentration on a support impregnated with piperidinedithiocarbamate", Anal. lett. **34**, 219 (2001).
- 22- M. Popp ,S. Hann ,G. Koellensperger, "Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry—A review", Anal. Chim. Acta **668**, 114 (2010).
- 23– E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metal", Chemical Analysis Vol 3, 3rd edition, Clarke B. L., Elving P. J., Kolthoff L. M.eds.; Interscience Publishers Inc, Estados Unidos (1959).
- 24- S. Legeai , O. Vittori, "A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes", Anal. Chim. Acta **560**, 1840 (2006).
- 25- P. M. Bersier, J. Howell, C. Bruntlett, "Tutorial review. Advanced electroanalytical techniques versus atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental analysis", Analyst **119**, 219 (1994).
- 26- M. Franko, "Thermal Lens Spectrometric Detection in Flow Injection Analysis and Separation Techniques", Appl. Spectrosc. Rev. **43**, 358 (2008)

- 27- R. Vyas, R. Gupta, "Photothermal lensing spectroscopy in a flowing medium: theory", *Appl. Opt.* **27**, 4701 (1988)
- 28- E. Lescano, N. Barreiro, V. Slezak "Técnica de lente térmica pulsado para detección de trazas de Cr(VI) en agua", *Anales de la Asociación Física* **26** (3), 113 (2015).
- 29- N. Barreiro, J. Rago Mendez, V. Slezak, "Espectroscopía de lente térmica excitada por dos longitudes de onda", *Anales de la Asociación Física* **29**, 89 (2018)
- 30- Franko M., Tran C. D., "Thermal lens spectroscopy", *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers R. A. (ed.), John Wiley & Sons Inc, Estados Unidos (2010).
- 31- T. Kjellstrom, M. Lodh, T. McMichael, G. Ranmuthugala, R. Shrestha, S. Kingsland "Air and Water Pollution: Burden and Strategies for Control" cap 43 en *Disease Control Priorities in Developing Countries*. 2da ed., D.T. Jamison, J. G. Breman, A.R. Meashamet al., eds., Oxford University Press, Reino Unido (2006).
- 32- A. Kumar, H. Kim, G. P. Hancke, "Environmental Monitoring Systems: A Review" - *IEEE SENSORS JOURNAL* **13**, 1329 (2013)
- 33- M. Sigrist, "Environmental Trace Species Monitoring: Introduction", *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers R. A. (ed.), John Wiley & Sons Inc, Estados Unidos (2006).
- 34- F. J. M Harren, J. Mandon, S. M. Cristescu, "Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring", *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers R. A. (ed.), John Wiley & Sons Inc, Estados Unidos (2012).
- 35- A. Miklós , P. Hess , A. Bozóki, "Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology" *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1937 (2001).
- 36- M. Fiedler, P. Hess, *Laser Excitation of Acoustic Modes in Cylindrical and Spherical Resonators: Theory and Applications* en "Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases", *Topics on Current Physics* vol 46 , P. Hess ed., Springer-Verlag, Alemania (1989)
- 37- P.M Morse, K. U. Ingard, "Theoretical Acoustics" Princenton University Press, Nueva Jersey, Estados Unidos (1986)
- 38- J. B. Mehl, M. R. Moldover, *Spherical Acoustic Resonators* en "Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases", *Topics on Current Physics* vol 46 , P. Hess ed., Springer-Verlag, Alemania (1989)
- 39- S. Bernegger, M. W. Sigrist, "CO-laser photoacoustic spectroscopy of gases and vapours for trace gas analysis", *Infrared Phys.* **30**, 375 (1990)
- 40- M. Saunois, R. B. Jackson, P. Bousquet, B. Poulter, J. G. Canadell, "The growing role of methane in anthropogenic climate change", *Environ. Res. Lett.* **11**, 120207 (2016)

- 41- L. Milich, “The role of methane in global warming: where might mitigation strategies be focused?” ,*Global. Environ. Chang.* **9**, 179 (1999)
- 42- M. Saunois, P. Bousquet, B. Poulter, A. Peregon, P. Ciais, J. G. Canadell, E. J. Dlugokencky, G. Etiope, D. Bastviken, S. Houweling , “The global methane budget 2000–2012”, *Earth Syst. Sci. Data.* **8**, 697 (2016)
- 43- L. T. Yardley, C Bradley Moore, “Vibrational Energy Transfer in Methane”, *J. Chem. Phys.* **49**, 1111 (1968)
- 44- G. Herzberg, “Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules”, 2da Ed., Van Nostrand Reinhold Company, Estados Unidos (1950)
- 45- T. L. Cottrell, J. C. Mc Coubre, “Molecular energy transfer in gases”, Butterworth Scientific Publications, Reino Unido (1961)
- 46- S. Schilt, J –Ph. Besson, L. Thévenaz, “Near-infrared laser photoacoustic detection of methane: the impact of molecular relaxation”, *Appl. Phys. B* **82**, 319 (2006)
- 47- N. Barreiro, A. Vallespi, G. Santiago, V. Slezak, A. Peuriot, “Influence of oxygen on the resonant photoacoustic signal from methane excited at the ν_3 mode”, *Appl. Phys. B* **104**, 983 (2011).
- 48- L. Doyennette, F. Menard-Bourcin, J. Menard, C. Boursier, C. Camy-Peyret,” Vibrational Energy Transfer in Methane Excited to $2\nu_3$ in $\text{CH}_4\text{-N}_2/\text{O}_2$ Mixtures from Laser-Induced Fluorescence Measurements”, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3849 (1998)
- 49- P. Hess, A. H. Kung, C. Bradley Moore, “Vibration→vibration energy transfer in methane”, *J. Chem. Phys.* **72**, 5525 (1980).
- 50- C. Boursier, J. Ménard, L. Doyennette, F. Menard-Bourcin, “Rovibrational Relaxation of Methane in $\text{CH}_4\text{-N}_2$ Mixtures: Time-Resolved IR–IR Double-Resonance Measurements at 193 K and Kinetic Modeling”, *J. Phys. Chem. A* **107**, 5280 (2003).
- 51- C. Boursier, J. Ménard, L. Doyennette, F. Menard-Bourcin, “Vibrational Relaxation of Methane by Oxygen Collisions: Measurements of the Near-Resonant Energy Transfer between CH_4 and O_2 at Low Temperature”, *J. Phys. Chem. A* **111**, 7022 (2007)
- 52- D. L. Huestis, “Vibrational Energy Transfer and Relaxation in O_2 and H_2O ” *J. Phys. Chem. A* **110**, 6638 (2006)
- 53- H. E. Bass, H.-J. Bauer, “Kinetic Model for Thermal Blooming in the Atmosphere”, *Appl. Opt.* **12**, 1506 (1973)
- 54- I E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hilla, R. V. Kochanova, Y. an, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K. V. Chance, B. J. Drouin, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Jacquemart, IV. I. Perevalov, A. Perrin, K. P. Shine, M. A. H. Smith, J. Tennyson,

- G. C. Toon, H. Tran, V. G. Tyuterev, A. Barbe, A. G. Császár, V. M. Devi, T. Furtenbacher, J. J. Harrison, J.-M. Hartmann, A. Jolly, T. J. Johnson, T. Karman, I. Kleiner, A. A. Kyuberis, J. Loos, O. M. Lyulin, S. T. Massie, S. N. Mikhailenko, N. Moazzen-Ahmadi, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, O. L. Polyansky, M. Rey, M. Rotger, S. W. Sharpe, K. Sung, E. Starikova, S. A. Tashkun, J. Vander Auwera, G. Wagner, J. Wilzewski, P. Wcisło, S. Yu, E. J. Zak, “The HITRAN 2016 molecular spectroscopic database”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **203**, 3 (2017)
- 55- P. L. Meyer, M. W. Sigrist, “Atmospheric pollution monitoring using CO₂-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques”, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 1779 (1990)
- 56- N. Barreiro, A. Peuriot, G. Santiago, V. Slezak, “Water-based enhancement of the resonant photoacoustic signal from methane–air samples excited at 3.3 μm ”, *Appl. Phys. B* **108**, 369 (2012)
- 57- H. E. Bass, R. G. Keeton, D. Williams, “Vibrational and rotational relaxation in mixtures of water vapor and oxygen”, *J. Acoust. Soc. Am.* **60**, 74 (1976).
- 58- N. Barreiro, A. Peuriot, V. Slezak, G. Santiago, “Study of the dependence of the photoacoustic signal amplitude from methane on different collisional partners”, *Vib. Spectrosc.* **68**, 158 (2013)
- 59- D.R. White, R. C. Millikan, “Oxygen Vibrational Relaxation in O₂–He and O₂–Ar Mixtures”, *J. Chem. Phys.* **39**, 1807 (1963)
- 60- R. Holmes, F. A. Smith, W. Tempest, “The vibrational de-excitation of oxygen in heteromolecular collisions”, *Phys. Soc. Proc.* **83**, 769 (1964).
- 61- J. G. Parker, “Effect of Several Light Molecules on the Vibrational Relaxation Time of Oxygen”, *J. Chem. Phys.* **34**, 1763 (1961)
- 62- J. T. Yardley, C. B. Moore, “Laser-Excited Vibrational Fluorescence and Energy Transfer in Methane”, *J. Chem. Phys.* **45**, 1066 (1966)
- 63- F. Menard-Bourcin, C. Boursier, L. Doyennette, J. Menard, “Rotational and Vibrational Relaxation of Methane Excited to $2\nu_3$ in CH₄/H₂ and CH₄/He Mixtures at 296 and 193 K from Double-Resonance Measurements”, *J. Phys. Chem. A* **109**, 3111 (2005).
- 64- R.M. Siddles, G.J. Wilson, C.J.S.M. Simpson, “The vibrational deactivation of the bending modes of CD₄ and CH₄ measured down to 90 K”, *Chem. Phys.* **188**, 99 (1994).
- 65- M. Y. Perrin, G Jolicard, “Rovibrational energy transfer in mixtures of CH₄ and CD₄ with He and Ne”, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 118 (1986).
- 66- “Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase”, National Institute of Standards and Technology, Estados Unidos (2018) (<https://cccbdb.nist.gov>)

- 67- G.G. Cherny¹, S.A. Losev, S.O. Macheret, B.V. Potapkin, "Progress in Astronautics and Aeronautics", vol. 197, Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics: Physical and Chemical Kinetics and Thermodynamics of Gases and Plasma, P. Zarchan Ed., AIAA, Reston (2004).
- 68- F.G.C. Bijnen, J. Reuss, F.J.M. Harren, "Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection", *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2914 (1996)
- 69- G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 2da Ed., Van Nostrand Reinhold Company, Estados Unidos (1950)
- 70- Zhu Jun, Cheng Yan, Chen Xiang-ron, Gou Qing-quan, "Model stretching energy levels for SF₆ molecule", *Chinese Physics* **9**, 504 (2000)
- 71- J. Gajević, M. Stević¹, J. Nikolić, M. Rabasović, D. Markushev, "global warming and SF₆ molecule", *FU Phys Chem Tech* **4**, 57 (2006)
- 72- R. Falcione, N. L. Barreiro, V. B. Slezak, A. L. Peuriot, G. D. Santiago "Incremento de la señal fotoacústica resonante de metano en aire con el agregado de hexafluoruro de azufre", *Anales AFA* **24**, 36 (2013)
- 73- J. I. Steinfeld, I. Burak, D. G. Sutton, A. V. Nowak "Infrared Double Resonance in Sulfur Hexafluoride", *J. Chem. Phys* **52**, 5421 (1970)
- 74- World Health Organization, "Air Quality Guidelines for Europe", Second Edition, F. Theakston ed, World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, WHO Regional Publications, European Series, No. 91 (2000)
- 75- A. C. Vandaele, C. Hermans, P. C. Simon, M. Carleer, R. Colin, S. Fally, M. F. Mérienne, A. Jenouvrier, B. Coquart, "Measurements of the NO₂ absorption cross-section from 42 000 cm⁻¹ to 10 000 cm⁻¹ (238–1000 nm) at 220 K and 294 K", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **59**, 171 (1998)
- 76- Karbach A., Hess P. "High precision acoustic spectroscopy by laser excitation of resonator modes", *J. Chem. Phys.* **83**, 1075 (1985)
- 77- J. T. Zhang, H. Lin , J. P. Sun, X. J. Feng, K. A. Gillis, M. R. Moldover, "Cylindrical Acoustic Resonator for the Re-determination of the Boltzmann Constant", *Int. J. Thermophys.* **31**, 1273 (2010)
- 78- A. Peuriot, V. Slezak, G. Santiago, M. Gonzalez, "Applications of a visible-LED-based resonant photoacoustic device" *AIP Conference Proceedings* **992**, 1146 (2008)
- 79- G. Santiago, V. Slezak, A.L. Peuriot, "Resonant photoacoustic gas sensing by PC-based audio detection", *Appl. Phys. B* **77**, 463 (2003)

- 80- C. Haisch, R. Niessner, "Photoacoustic Analyzer for the Artifact-Free Parallel Detection of Soot and NO₂ in Engine Exhaust", *Anal. Chem.* **84**, 7292 (2012)
- 81- J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, "Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change", John Wiley & Sons Inc, Estados Unidos (1998)
- 82- J.T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, C.A. Johnson (Eds.), "Climate Change 2001: the Scientific Basis: Contribution of Working Group to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate", Cambridge University Press, Estados Unidos (2001)
- 83- World Health Organization, "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>)
- 84- H. Chen, W. Chen, C. Chang, Y. Chuang, "Characterization of Particles in the Ambience of the High-Tech Industrial Park of Central Taiwan", *AAQR* **13**, 699 (2013).
- 85- M. Sharma, S. Maloo, "Assessment of ambient air PM₁₀ and PM_{2.5} and characterization of PM₁₀ in the city of Kanpur, India", *Atmos. Environ.* **39**, 6015 (2005).
- 86- C.A. Pope 3rd, M.J. Thun, M.M. Namboodiri, D.W. Dockery, J.S. Evans, F.E. Speizer, C.W. Jr. Heath, "Particulate Air Pollution as a Predictor of Mortality in a Prospective Study of U.S. Adults", *Am. J. Respir. Crit. Care. Med.* **151**, 669 (1995).
- 87- H. Moosmüller, R.K. Chakrabarty, W.P. Arnott, "Aerosol light absorption and its measurement: A review", *JQSRT* **110**, 844 (2009)
- 88- A. Petzold, R. Niessner, "Photoacoustic soot sensor for in-situ black carbon monitoring", *Appl. Phys. B* **63**, 191 (1996)
- 89- W. Patrick Arnott, Hans Moosmüller, C. Fred Rogers, Tianfeng Jin, Reinhard Bruch, "Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosol: instrument description" *Atmos. Environ.* **33**, 2845 (1999)
- 90- M. W. Sigrist, R. Bartlome, D. Marinov, J.M. Rey, D.E. Vogler, H. Wächter, "Trace gas monitoring with infrared laser-based detection schemes", *Appl. Phys. B* **90**, 289 (2008)
- 91- X. Chen, L. Cheng, D. Guo, Y. Kostov, F. Choa, "Quantum cascade laser based standoff photoacoustic chemical detection", *Opt. Express* **19**, 20251 (2011)
- 92- N.L. Barreiro, V.B. Slezak. A.L. Peuriot, L. Rubial, "Diseño de sistema fotoacústico para detección de depósitos de particulado fino", *Anales Afa* **25**, 161 (2014)
- 93- A. C. Tam, "Applications of photoacoustic sensing techniques", *Rev. Mod. Phys.* **58**, 381 (1986)

- 94- A. Chaigne, "Ondes Acoustiques", Les Éditions de L'École Polytechnique, Francia (2003)
- 95- A.S. Vallespi, N.L. Barreiro, A.L. Peuriot, V.B. Slezak, G.D. Santiago, "Optimización de resonadores acústicos para espectroscopía fotoacústica en gases", *Anales AFA* **22**, 35 (2011).
- 96- N. Baddour, "Operational and convolution properties of two-dimensional Fourier transforms in polar coordinates", *J. Opt. Soc. Am. A* **26**, 1786 (2009)
- 97- M. Liu, D. Korte, M. Franko, "Theoretical description of thermal lens spectrometry in microspace" *J. Appl. Phys.* **111**, 033109 (2012)
- 98- S. J. Sheldon, L. V. Knight, J. M. Thorne, "Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model", *Appl. Opt.* **21**, 1663 (1982)
- 99- J. Shen, R. D. Lowe R. D. Snook, "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry", *Chem. Phys.* **165**, 385 (1992)
- 100- B. Li, S. Xiong, Y. Zhang, "Fresnel diffraction model for mode-mismatched thermal lens with top-hat beam excitation", *Appl. Phys. B* **80**, 527 (2005)
- 101- D. Rojas, R. J. Silva, J. D. Spear, R. E. Russo, "Dual-beam optical fiber thermal lens spectroscopy", *Anal. Chem.* **63**, 1927 (1991)
- 102- J. F. Power, "Pulsed mode thermal lens effect detection in the near field via thermally induced probe beam spatial phase modulation: a theory", *Appl. Opt.* **29**, 52 (1990)
- 103- David R. Lide. ed, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press LLC, Estados Unidos (2005)
- 104- F. B. Marti, S. Arribas Jimeno, F. L. Conde, J. Hernandez Mendez, "Química analítica cualitativa", decimosexta edición, Editorial Paraninfo, España (1998)
- 105- Organización Mundial de la Salud, "WHO Guidelines for Drinking-Water Quality", Vol. 1, 3era Edición, Suiza (2008)
- 106- Z. Marczenko, M. Balcerzak, "Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis", E. Kloczko ed, Elsevier Science (2000)
- 107- Orazio Svelto, "Principles of lasers", Springer, Estados Unidos, 1998
- 108- U. Brackmann, "Lambdachrome[®] Laser Dyes" 3era Edición, Lambda Physik AG, Alemania (2000)
- 109- "Coumarin 540A", Exciton[®], Estados Unidos. (<http://www.exciton.com/pdfs/c540a.pdf>)
- 110- R. S. Kunabenchi, M. R. Gorbal, M. I. Savadatti, "Nitrogen Lasers", *Prog. Quant. Electr.* **9**, 259 (1984)
- 111- O. Radulovich, F. A. Manzano, "Mejoras en el diseño de un láser multigas" *Anales Afa* **5**, 215 (1994)

- 112- D. Kim, J. Om,” Direct Spectroscopic Determination of Aqueous Phase Hexavalent Chromium”, *Univers J Eng Sci.* **1**, 1 (2013)
- 113- R. T. Pflaum, L. C. Howick, “The Chromium-Diphenylcarbazide Reaction” *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4862 (1956)
- 114- M. Šikovec, M. Franko, F. G. Cruz, S. A. Katz., “Thermal lens spectrometric determination of hexavalent chromium” *Anal. Chim. Acta*, **330**, 245 (1996).
- 115- Y. Peng, Z. Cheng, Y. Zhang, J. Qiu, “Temperature distributions and thermal deformations of mirror substrates in laser resonators”, *Appl. Opt.* **40**, 4824 (2001)
- 116- W. B. Jackson, N. M. Amer, A.C. Boccara, D. Fournier, “Photothermal deflection spectroscopy and detection”, *Appl. Opt.* **20**, 1333 (1981)
- 117- M. Franko, C. D. Tran “Analytical thermal lens instrumentation”, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1, (1996)
- 118- A. Madžgalj, M.L. Baesso, M. Franko, “Flow injection thermal lens spectrometric detection of hexavalent chromium”, *Eur. Phys. J. Special Topics* **153**, 503 (2008)
- 119- M. Franko, C. D. Tran, "Thermal lens spectroscopy", *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers R. A. (ed.), John Wiley & Sons Inc, Estados Unidos (2010)
- 120- M. Xu, C. D. Tran, “Multi-wavelength thermal lens spectrophotometer”, *Anal. Chim. Acta*, **235**, 445 (1990).
- 121- M. Franko, C. D. Tran, “Simultaneous Determination of Two-Component Mixtures and pHs by Dual-Wavelength Thermal Lens Spectrometry”, *Appl. Spectrosc.* **43**, 661 (1989)
- 122- B. Karlberg, G.E. Pacey (eds), "Flow Injection Analysis, A Practical Guide", *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, vol. 10, Elsevier, Paisajes Bajos (1989).
- 123- D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, “Principios de Análisis Instrumental”, McGraw Hill, España (1992)
- 124- V. Slezak, “Signal processing in pulsed photoacoustic detection of traces by means of a fast Fourier transform-based method”, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 642 (2003).
- 125- D. Maity, T. Govindaraju, “Highly Selective Colorimetric Chemosensor for CO₂+”, *Inorg. Chem.* **50**, 11282 (2011).
- 126- F. A. Iñón, M. B. Tudino, *Theoretical Aspects of Flow Analysis*, “Advances in flow analysis”, M. Trojanowicz (ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Alemania (2008)
- 127- M. Liu, M. Franko “An incoherent light source excited thermal lens microscope”, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 121110 (2012)