

Környezetvédelmi mérések fotoakusztikus FTIR műszerrel

A légszennyezés mérése nem könnyű mérés technikai feladat. Az eszközök széles skáláját fejlesztették ki, hagyományosan az emissziómérésre, ezen belül a füstgázok fő alkotórészeire valamint a környezeti levegő néhány legfontosabb szennyezőjére készültek célműszerek. A többi mérési feladatra a helyszínen való mintavétel és a laboratóriumban gázkromatográfia vagy tömegspektrométerrel való elemzés jelentette a megoldást.

A levegőt szennyező vegyi anyagok megengedett legnagyobb koncentrációját jogszabályok rögzítik. Három fő szabályozási terület van, amely egyúttal három fő mérési helyzetet is jelent:

1. a kibocsátás (emisszió),
2. a munkahelyi légtér és
3. a környezeti levegő általában (immisszió).

A korszerű módszerek közé tartozik az elektrokémiai detektálás, kémiai reakciók, spektroszkópia és a gázkromatográfia. Ezek közül most külön kiemeljük a spektroszkópiai mérési módszereket. Az egyéb módszerekről olvashatnak összefoglalót "A gázveszély-jelző műszerekben használt mérési módszerek ismertetése" című cikkben, ami az MMK 66. számában jelent meg.

Spektroszkópia

Az analitikai spektroszkópia az anyag és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatását kísérő jelenségeket (emisszió, abszorpció, fluoreszcencia, reflexió) hasznosítja az anyag minőségi és mennyiségi összetételének meghatározására. Kémiai heterogén anyagok esetén elementáris vagy molekuláris összetétel megállapítása lehet a célkitűzés. A kémiai egynemű anyagok atomjainak és atomcsoportjainak spektroszkópiai meghatározása és ezen keresztül a vegyületek molekuláinak felismerése ugyancsak az analitikai spektroszkópia feladatköre.

Molekulaspektroszkópiai módszerek

A spektrum az anyag által elnyelt, vagy kibocsátott sugarak intenzitásának alakulása a hullámhossz, illetve a hullámszám (cm^{-1}) függvényében. Molekulaspektromot készíthetünk emisszióban, vagy abszorpcióban, de a legtöbb esetben az emissziós spektrumot nem tudjuk előállítani, mert gerjesztés közben a vegyületek elbomlanak. A szerves anyagok vizsgálatánál használják főként az emissziós molekulaspektroszkópiát. (pl. AES, ICP-AES) Az abszorpciós spektrum úgy jön létre, hogy az anyagra elektromágneses sugárzást bocsátunk, és az anyag a fény különböző hullámhosszúságú komponenseiből különböző mennyiségeket nyel el. Az abszorpciós spektrofotométerek az anyagok áteresztőképességét (transzmittancia) regisztrálják a hullámhossz, hullámszám vagy a frekvencia függvényében. Az elnyelési helyek és intenzitások az anyagok jellemző sajátosságai.

Ultraibolya(UV) és látható fény(VIS) spektrofotometria

A molekulák fényelnyelését az UV és VIS spektrumintervallumban (általában 190 és 800 nanométer között) az elektroneloszlás megváltozása kíséri. A fényenergia a molekulában bizonyos elektronokat nagyobb energiájú gerjesztett pályára juttat. Ha két atom között kötés jön létre, a kötő elektronpár már nem az egyes atomokhoz, hanem a molekulához tartozik. A molekulában létrejönnek kötő (bonding), lazító (antibonding) és nem kötő (non bonding) molekulapályák, amelyek az adott molekuláról egy jellegzetes energiatérképet nyújtanak.

Az ultraibolya és látható spektrofotométerek felépítése és működése.

Kétsugaras spektrofotométer esetén ugyanabból a fényforrásból származó sugárzást tükrök segítségével két sugárútba irányítják és egy mérő, illetve összehasonlító küvettán áthaladva a monokromátorba jut. A monokromátorból, illetve küvettákból kilépett sugarak a két sugárútból időben váltakozva jutnak az érzékelőre. Ezt a szaggatást forgó szektortükrök végzik. Az érzékelő jele erősítés után vagy optikai, vagy elektromos kompenzáció révén a mérő és összehasonlító sugárút intenzitásának hányadosát adja a hullámhossz, vagy a hullámszám függvényében.

Ultraibolya és látható szinképeket általában gáz-, illetve gőz- halmazállapotú vagy oldott mintákról készítünk. Gáz és gőzállapotú minta esetén az anyagot speciális gázküvettába töltjük. Könnyen illó folyadékoknál az anyagok 1-2 cseppjét a folyadékküvetta aljára helyezzük, megvárjuk, míg beáll az egyensúly a folyadék és gőze között, és ezután készítjük el a felvételt.

Az oldatokat vízzel, vagy szerves oldószerekkel készíthetjük. Általában 10^{-5} - 10^{-3} mólos, illetve 5 - $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ koncentrációjú oldatokkal dolgozunk. A felvételekhez 1 mm - 5 cm rétegvastagságú kvarc és üveg küvettákat használunk.

Az ultraibolya és látható tartomány szinképei sokkal kevésbé jellemzőek a vizsgált anyagra, mint az infravörös tartományé, mivel itt kevés számú széles sáv jelenik meg. Ezért az UV és VIS spektrumok alkalmazása minőségi elemzésre önmagában nem elegendő, a kapott információkat mindig ki kell egészíteni.

A mennyiségi alkalmazás a Lambert-Beer törvényen alapul. A mérés során a sugárzás intenzitása a mintára jellemző hullámhossznál abszorpció miatt csökken.

$$\log(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot c$$

ahol ϵ az abszorpciós együttható
 l a rétegvastagság
 c a koncentráció
 I_0 a küvettába belépő fény intenzitása
 I a küvettából kilépő fény intenzitása

Az infravörös spektroszkópiáról

Ezen módszerek közül az infravörös spektroszkópia népszerű a következő előnyei miatt:

- érzékeny
- rövid az átviteli ideje
- nagymértékben közömbös a zavaró tényezőkkel szemben.

A gáz detektálásának a leginkább megfelelő fényforrás az elektromágneses színeknek az infravörös tartományában, különösen 650 és 4000 cm^{-1} között bocsát ki sugárzást. Ez azt jelenti, hogy a hullámhossz (λ) $2,5$ - $15\text{ }\mu\text{m}$ között van. A spektroszkópiában általában izzó fényforrást (magas hőmérsékletre hevített drótszálat) szoktak használni, amelynek fő előnye, hogy stabil, olcsó és hosszú élettartalmú. Színképelemzéshez keskeny sáv szélességű besugárzás szükséges, ezért az izzólámpához olyan optikai rendszert kapcsolnak, amely szelektíven a kívánt hullámhosszúságú sávot engedi át. A rögzített hullámhosszú besugárzáshoz szűrőket használnak, folyamatos hangolást viszont diffrakációs rácsokkal, vagy interferometriával valósíthatnak meg.

A molekulák atomjai folytonos mozgásban vannak, mivel azonban mozgásukat korlátozzák az atomok közötti kötések, az atomok oda-vissza rezegnek meghatározott rezgési módusokban. A rezgések lehetnek normálrezgések, vegyértékrezgések vagy deformációs rezgések. Az infravörös sugárzás frekvenciája ugyanolyan nagyságrendű, mint a molekularezgéseké, kb. 10^{13} Hz. Az infravörös sugárzás kölcsönhatásba léphet a molekulákkal, energiát adhat át nekik akkor, és csakis akkor, ha a rezgés frekvenciája pontosan ugyanakkora, mint a molekula rezgésének frekvenciája. Ha a molekula ezt a rezgést abszorbeálja, nagyobb amplitúdóval fog vibrálni.

Más szóval, ha egy széles spektrális tartalmú fény áthatol egy gázon, egyes frekvenciákat a gáz abszorbeál, a többit viszont keresztülbocsátja, anélkül, hogy abszorbeálná. Azok a frekvenciák, amelyek abszorbeálódnak, megfelelnek a gázmolekulák rezgési móduszai természetes frekvenciáinak, vagy e rezgések felharmonikusainak. Az abszorbeált fény mennyisége egyenesen arányos a gáz koncentrációjával. Kiszámú, ismert gáz rendszeres, mennyiségi elemzéséhez általában elegendő, ha a mintát azokon a hullámhosszokon besugározzuk, amelyeken a kérdéses gázok erősen abszorbeálódnak.

Gázokról általában 10 cm -es küvettában készíthetünk felvételt. Kis gázkoncentrációk is mérhetők, ha az abszorpció úthosszát növeljük. Tükrök segítségével ez a 100 m -t is elérheti.

Ha az abszorbeált, illetve átértesztett fény mennyiségét minden egyes hullámhosszon megmérjük, infravörös színeképet kapunk. A spektrumot előállító műszerek általános neve spektrofotométer. Az abszorbeált fény mennyisége kétféle módon, a transzmittancia (áteresztés) ill. az abszorpció (elnyelés) százalékában fejezhető ki.

Mindegyik vegyületnek egyedi infravörös színeképe van. Csaknem minden ismert vegyület színeképet összegyűjtöttek különböző kézikönyvekbe, és egy anyag azonosságát bizonyíthatják

azzal, ha a színeképet egybevetik ezekkel a mérhető spektrumokkal. A számítógépes könyvtárak segítségével ma már egy ilyen vizsgálat sokkal gyorsabban elvégezhető, mint régebben.

Az IR és az FTIR spektrofotométerek összehasonlítása:

| HAGYOMÁNYOS | FOURIER transzformációs |
|--|---|
| sok mozgó alkatrész | csak egy tükör mozog |
| a teljes spektrum 10-15 min | egy spektrum felvétel 1 s |
| nem alkalmas kinetikai mérésre | alkalmas kinetikai mérésre |
| a felbontást növelni csak a rés szűkítésével lehet (érzékenység csökken) | nincsenek rések |
| A frekvenciapontosság ellenőrzése csak referencia spektrum segítségével | He-Ne lézer belső kalibrációs rendszer biztosítja a frekvenciapontosságot |
| szórt fény a rendszeren belül | nincs szórt fény |
| a minta és az IR forrás közelsége miatt hőérzékenység | a minta távol van az IR sugárforrástól |
| a minta IR emisszióját is méri a detektor | nem zavar a minta emisszió |

Az FTIR spektrofotométerek optikai részének központi egységét, az interferométert a múlt század végén fejlesztették ki (A. A. Michelson) és néhány évvel később ismertté vált a matematikai összefüggés (Fourier transzformáció) az interferométerrel készült interferogram és az IR spektrum között.

A Fourier transzformációs elven működő spektrofotométerek érzékenysége elméletileg nagyobb, mint a diszperziós elven működő készülékeké, mivel a jel-zaj viszony azzal, hogy a készülék detektora egyidejűleg észleli a teljes spektrumot, jelentősen megnő. Ezt az egyidejű észlelést nevezzük a módszer multiplex jellegének.

Ahhoz, hogy ez a módszer jelentősen elterjedjen, szükség volt néhány fejlesztésre:

- a He-Ne lézer alkalmazása

- a gyors Fourier transzformációs (FFT) algoritmus (Cooley-Tukey, 1965)

A fotoakusztikus spektroszkópiáról

A transzmissziós infravörös gázelemzőket szinte bármilyen összetevő mérésére alkalmassá lehet tenni, de inkább csak emissziómérésre használatosak. Ehhez képest előrelépés a fotoakusztikus detektálás, ezzel nagyobb érzékenység és stabilitás érhető el. Minden spektroszkópiai módszer oly módon nyújt mennyiségi és minőségi információt, hogy megméri azt a fény mennyiséget, amelyet az anyag elnyel.

A fotoakusztikus spektroszkópia (a továbbiakban PAS) egyszerűen ugyanezt mérő-érzékenyebb módszerrel.

A PAS-on alapuló gázérzékelőket mind szabad téren, mind zárt térben széleskörűen alkalmazzák. A tipikus példák: a légkör mérgező és szennyező gáztartalmának folyamatos figyelése (monitorálása), gáznemű szennyezők azonosítása és levegőminta vétele olyan helyeken, mint például laboratóriumok, termelőüzemek, vegyszerraktárak.

A fotoakusztikus hatás néven ismert jelenség lényege: egy zárt edényben levő minta hangkibocsátása szaggatott fény abszorpciójának hatására. Ha egy gázt fényel sugárzunk be, az a beeső fényenergiának a koncentrációjával arányos részét abszorbeálja. Az abszorbeált fényenergia hő formájában azonnal felszabadul, ez pedig nyomásnövekedést okoz. Ha a beeső fényt adott frekvenciával modulálják, a nyomásnövekedés a moduláló frekvenciával azonos periódusú lesz. Mint ismeretes, nyomáshullámokat, vagy hanghullámokat mikrofon segítségével könnyűszerrel mérhetünk. A kibocsátott hang intenzitása több tényezőtől függ; az anyag természetétől és koncentrációjától, továbbá a beeső fény intenzitásától.

Egy fotoakusztikus mérési elrendezés lényeges részei:

- (1) a gázmintát befogadó mérőcella
- (2) fényforrás
- (3) a fényt moduláló valamilyen eszköz (rendszerint chopper)
- (4) a hangot mérő detektor (rendszerint mikrofon)
- (5) valamilyen jelfeldolgozó eljárás.

Az abszorbeált fény mennyiség vagy a felszabaduló hőenergiának, vagy pedig az ezzel kapcsolatos nyomásnövekedésnek a mérése útján határozható meg. Mindkét paraméter arányos az abszorbeáló részecskék koncentrációjával. Mivel a kalorimetriás detektoroknak hosszú az átviteli idejük és nem elég érzékenyek, szívesebben mérik a nyomásnövekedést.

A lüktető nyomást kitűnően érzékeli egy mikrofon, amely nagy érzékenységgel, stabilitással és széles dinamika-tartománnyal rendelkezik. Mivel a mikrofon inkább érzékel lüktető, mint

egyenletes nyomásváltozásokat, ezért a fotoakusztikus mérőberendezés által besugárzott fénysugarat modulálják, így biztosítanak a mérőcellában váltakozó nyomásszinteket.

A PAS mérések során kondenzátor mikrofonokat használnak, amelyek nagy pontosságúak, stabilak, megbízhatóak és rendkívül jól meghatározott tulajdonságokkal rendelkeznek. A kondenzátor mikrofon egy vékony fémmembránból áll, amelyet a merev hátlaphoz szoros közelségbe szerelnek. Ez a kettő együtt levegő dielektrikumú kapacitort alkot, amelynek kapacitása a lemezek közötti távolsággal együtt változik. A mikrofonon belüli nyomás csaknem állandó, mert ürege egy kis lyuk kivételével zárt.

Ahogy a mérőcellában a nyomás nő és csökken, úgy mozog kifelé és befelé a hajlékony membrán, és ennek megfelelően változik a kapacitás a lemezek között. A kapacitást úgy mérhetik, ha a mikrofonra állandó töltést alkalmaznak, és mérik a fellépő feszültségváltozást. Ez a váltakozó feszültség pontos lenyomata a mérőcellában kialakuló nyomásingadozásoknak.

Ha a mérendő gáz koncentrációja a cellában 10^{-9} (ppb!), akkor a hőmérséklet emelkedése 10^{-8} K nagyságrendű, a nyomásváltozás ennek hatására 10^{-5} Pa, a mikrofon membránja pedig 10^{-14} m-rel mozdul el.

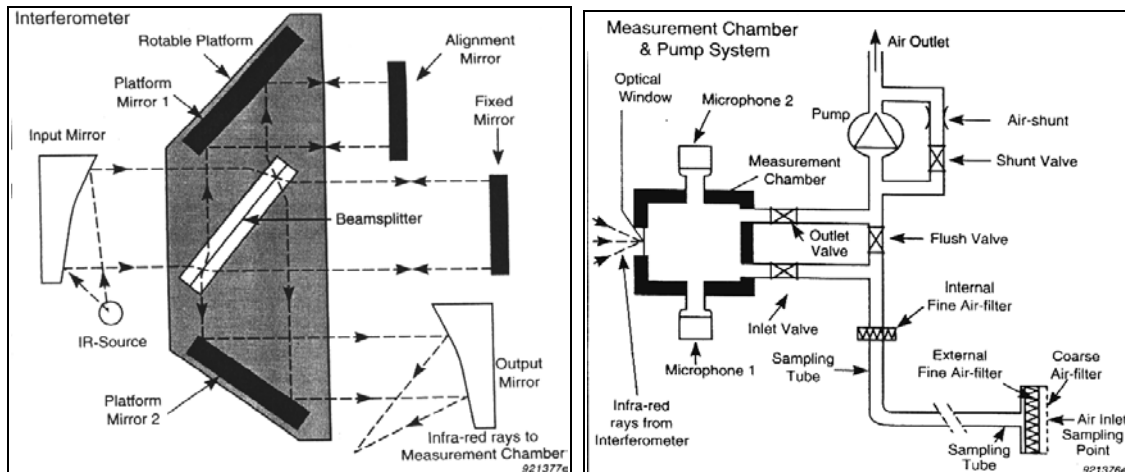
A bemutatandó készülék leírása

A műszer egy BRÜEL & KJÆR 1301 típusú, fotoakusztikus detektálással működő FTIR spektrométer. A 1301 típusú gázelemző nagy pontosságú, megbízható és stabil kvantitatív műszer mikroprocesszoros felépítéssel. A műszert egyszerre hét gáz mérésére állíthatjuk be a megfelelő infravörös sávok kiválasztásával. A 1301 érzékelési küszöbe a gáz anyagától függ, tipikusan egyszázad ppm sávba esik. A mérési eredmények megbízhatóságát az önellenőrző rendszer biztosítja, a pontosságot az szavatolja, hogy a műszer képes a hőmérséklet, a vízgőz hatása és más ismert gázok hatásának kompenzálására.

A gép a mérési eredményeket automatikusan eltárolja, később kinyomtatható, vagy a spektrum összevethető a számítógép spektrum-könyvtárával. Hordozható és nem igényel sem bemelegedési időt, sem újralibrálást a szállítás után, ami különösen alkalmassá teszi a szennyezés helyszínén történő vizsgálatok elvégzésére. Zárt és nyílt térben egyformán jól használható.

Mivel a fotoakusztikus gázelemző mérőkamrája csak mintegy három köbcentiméteres, ennek átöblítése gyors és a műszer egész mérete is kedvező lehet. A gázelemző hordozhatósága feleslegessé teszi mintagyűjtő szerkezetek alkalmazását, egyúttal a minta tárolásával bevitt hibákat is kiküszöböli. A módszer további előnye, hogy a levegőminta beszívása után egy perccel már eredményt kapunk a képernyőn. Mintegy másfél percenként egy új mintát feldolgozva folyamatokat követhetünk a műszerrel. A mérési és dokumentálási szakaszban sincs

feltétlenül szükség számítógépre, a műszernek saját grafikus képernyője és floppy meghajtója van, nyomtató csatlakoztatható.

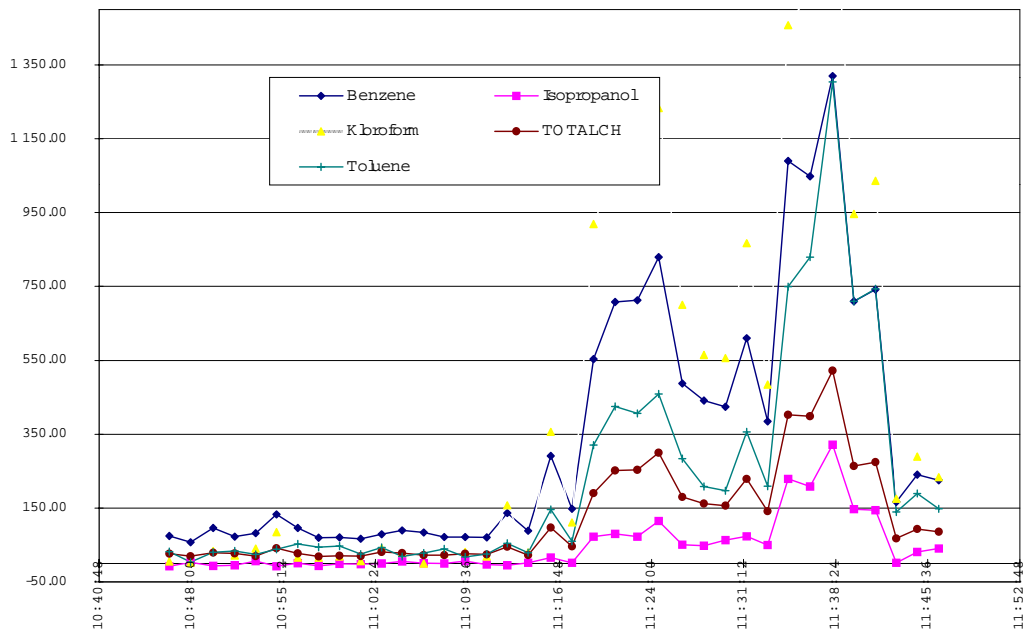


1. ábra. A PAS készülék optikai és mintavételi rendszerének sémája

Egy teljes mérési ciklus:

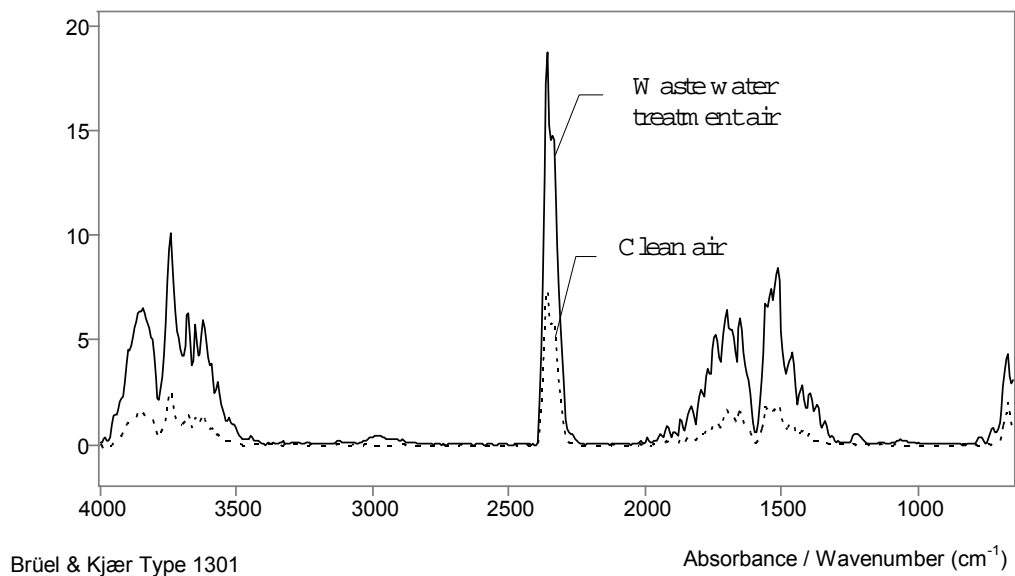
1. A szivattyú friss levegőmintát szív a két szűrőn keresztül a mérőrendszerbe, ezzel kiöblíti a régi mintát.
2. Az új mintát a be- és kimenő szelepekkel bezárjuk a mérőkamrába.
3. Az infravörös fényforrás fényét tükrökkel összegyűjtjük, a tükrrendszerben egy mozgó tükör nagyon kis szögben rezeg, így folyamatosan változtatja a fény hullámhosszát és interferogramot hoz létre. A két tükör felületéről visszaverődő sugarak a sugárosztón áthaladva, illetve visszaverődve egyesülnek- a mozgó tükörnek az álló tükörhöz viszonyított pillanatnyi helyzetétől függően- konstruktív ill. destruktív interferencia fellépése közben. Az infravörös fény az interferométerből a cella ablakán keresztül a mérőkamrába jut. Az infravörös forrás, az interferométer és a mérőkamra sugármenetében még egy félvezető lézer is működik, amelynek interferenciája szinkronizálja a folyamatot.
4. A fényt a mérendő gáz molekulái elnyelik, ettől a gáz hőmérséklete nő. Mivel a fény villog, a hőmérséklet és a nyomás is periodikusan nő és csökken, tehát hang keletkezik a lezárt cellában.
5. A hangintenzitást a cellába szerelt két mikron mér, a jel a gáz koncentrációjával arányos lesz.
6. Az elektromos jelet Fourier transzformálva kapjuk az elnyelési spektrumot. Ebből a különböző gázok jellegzetes elnyelési sávját kijelölve koncentráció értékeket számolhatunk.

A készülékkel így (mivel a mérési ciklus egészen rövid) a mintavételi hely koncentráció-idő diagramját is fel tudjuk venni.



Egy szennyvízkezelő kiegyenlítőtartály légtérének elemzése. A koncentrációnövekedést a tartály töltésének "beindítása" okozta, vagyis a víz "levegőztetése".

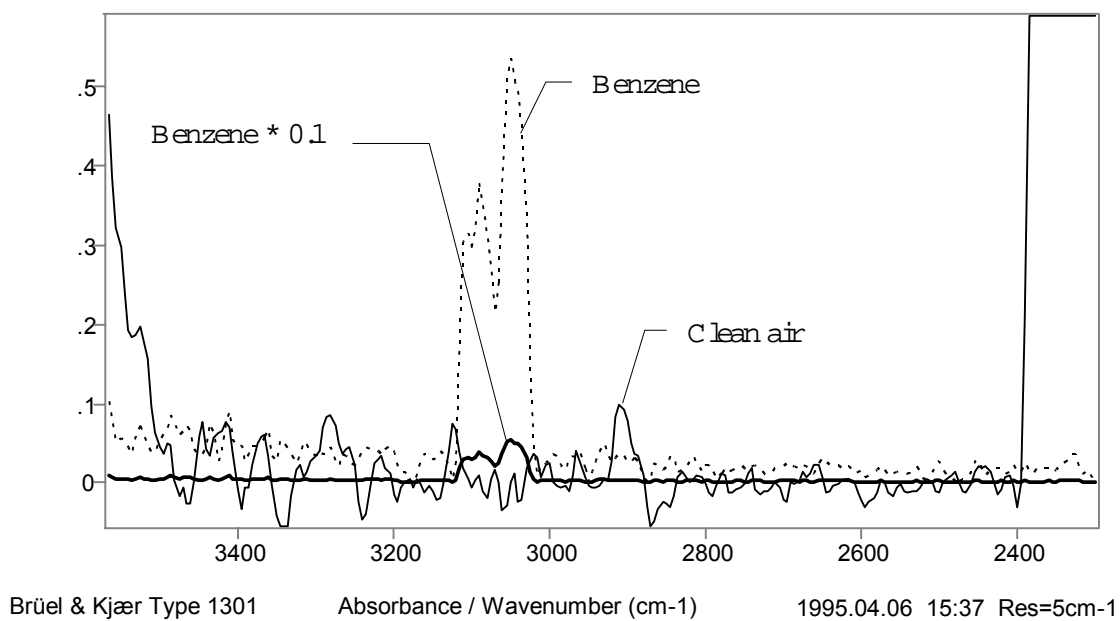
Az alábbiakban bemutatunk néhány mérési eredményt, amelyek a fentiekben ismertetett készülékkel készültek.



A tiszta levegő (a Mátra egyik nevesincs csúcsán felvett spektrum) és egy szennyvízkezelő légtérben felvett spektrum közötti különbség.

A készülék NEM alkalmas a nagyon kis koncentrációk mérésére, mert, mint az alábbi ábrából is látható, a referencia koncentráció (44 mg/m^3 benzol) tizedrésze ($4,4 \text{ mg/m}^3$, ami az egészségügyi határérték közelében van) már "eltűnik" a háttér spektrumában. A legnagyobb háttérzavarást a

levegő vízgőztartalma okozza.



Ritz Ferenc