

# ***AMMÓNIA KONCENTRÁCIÓ- ÉS FLUXUSMÉRŐ MŰSZER FEJLESZTÉSE KÖRNYEZETVÉDELMI KUTATÁSOKHOZ***

PhD értekezés

**POGÁNY ANDREA**

*Fizika Doktori Iskola  
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék  
Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar*

*Témavezetők:*

**DR. MOHÁCSI ÁRPÁD** tudományos főmunkatárs  
**DR. BOZÓKI ZOLTÁN** tudományos főmunkatárs  
*Szegedi Tudományegyetem, MTA Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport*

Szeged  
2011

# Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Tudományos előzmények.....	4
2.1. Fotoakusztikus gázdetektálás .....	4
2.1.1. A fotoakusztikus gázdetektálás rövid története.....	4
2.1.2. A fotoakusztikus jel keletkezése gázokban.....	5
2.1.3. Egy általános fotoakusztikus mérőrendszer felépítése.....	7
2.1.4. A fotoakusztikus spektroszkópia tulajdonságai és gyakorlati alkalmazhatósága ..	14
2.2. Az ammónia, mint légszennyező anyag.....	17
2.2.1. Az ammónia előfordulása és környezeti hatásai .....	17
2.2.2. A levegő ammónia koncentrációjának mérésére alkalmas analitikai módszerek és mérőműszerek .....	22
2.2.3. Az ammónia fluxus meghatározására alkalmas mikrometeorológiai módszerek ..	30
2.2.4. Az ammóniaszennyezéssel foglalkozó nemzetközi projektek .....	33
3. Célkitűzés.....	38
4. Új tudományos eredmények.....	40
4.1. Fotoakusztikus ammóniamérő műszer mérési pontosságának növelése dúsító adszorber beépítésével.....	40
4.1.1. A dúsításhoz használt adszorber elkészítése .....	41
4.1.2. Dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus ammóniamérő műszer építése ...	43
4.1.3. A dúsító adszorber tulajdonságainak vizsgálata.....	48
4.1.4. A műszer kalibrációja.....	50
4.1.5. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása.....	53
4.2. A dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus ammóniamérő műszer gyakorlati alkalmazhatóságának vizsgálata.....	54
4.2.1. A skóciai Easter Bush mérőállomáson végzett nemzetközi összehasonlító mérés .....	54
4.2.2. Egy lengyelországi mezőgazdasági területen végzett mérés.....	61
4.2.3. A bugaci NitroEurope mérőállomáson végzett mérés.....	64
4.2.4. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása .....	68
4.3. Az ammónia fluxus mérésére alkalmas műszer építése .....	69
4.3.1. Fluxusszámítás gradiens módszerrel.....	69
4.3.2. A fluxusmérésre alkalmas műszer felépítése .....	71
4.3.3. A műszer precizitásának, érzékenységének és stabilitásának vizsgálata .....	73
4.3.4. Ammónia fluxus mérések.....	80
4.3.5. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása .....	86
5. Összefoglalás.....	87
6. Summary .....	91
7. Köszönetnyilvánítás .....	95
8. Irodalom .....	96

# 1. Bevezetés

Az ammónia légköri koncentrációjának, valamint a földfelszín és a légkör közötti kicserélődésének (az ammónia fluxusának) mérése fontos környezetvédelmi feladat. Az ammónia légköri koncentrációja meglehetősen alacsony, magyarországi háttérkoncentrációja mindössze  $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , környezeti hatásai mégis jelentősek. Elsősorban emberi tevékenység következtében, ezen belül is egyes mezőgazdasági műveletek során kerül a levegőbe, környezetvédelmi szempontból pedig azért fontos, mert a talaj és a természetes vizek savasodását, a tápanyagok túlzott mértékű felhalmozódását és másodlagos aeroszolképzését okozhatja. Az utóbbi évtizedekben az ammónia, mint légszennyező anyag egyre több figyelmet kap. Ennek oka egyrészt az ipari és mezőgazdasági tevékenység következtében a környezetbe kerülő ammónia mennyiségének növekedése, másrészt pedig a korábban kiemelt fontosságú légszennyező anyagok – elsősorban a kén-dioxid és a nitrogén-oxidok – kibocsátását korlátozó környezetvédelmi szabályozások sikere. Az egyre nyilvánvalóbbá váló környezeti hatások felhívták a figyelmet az ammónia légköri koncentrációját és kibocsátását szabályozó rendelkezések, valamint a megfelelő rendelkezések kidolgozásához szükséges mérési és modellezési feladatok elvégzésének fontosságára. Az ammónia koncentráció és fluxus mérése azonban a mai napig nem tekinthető megoldott feladatnak. A jelenleg használt mérési módszerek egy részének pontossága vagy időbeli felbontása nem felel meg a környezetvédelmi célú mérés követelményeinek, a pontos és gyors mérőműszerek pedig nagyon gyakori karbantartást, ellenőrzést igényelnek, ezért nem alkalmasak hosszú távú, automatikus mérésre.

A nitrogén körforgás – és ezen belül az ammónia – átfogó, európai léptékű vizsgálatát célozza a 2006 februárjában indult NitroEurope projekt. A projekt céljai a különböző nitrogénvegyületek koncentrációjának és kibocsátásának európai léptékű felmérésére alkalmas mérőhálózat felállításától és működtetésétől a mérési eredményekkel konzisztens, különböző léptékű modellek kidolgozásán át a lakosság tájékoztatásáig és a megfelelő környezetvédelmi szabályozások kidolgozásához szükséges információk rendszerezéséig terjednek. Ezen projekt keretében kezdődtek a Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportjában az ammóniaméréssel kapcsolatos kutatások 2005 tavaszán. A csoport feladata az ammónia légköri koncentrációjának és fluxusának mérésére alkalmas műszer fejlesztése és a műszer több éven keresztül történő működtetése a projekt magyarországi mérőállomásán. Ebbe a munkába kapcsolódtam be 2005-ben tudományos diákköri munkám során, és ezt a témát folytattam doktorandusz hallgatóként.

## **2. Tudományos előzmények**

### **2.1. Fotoakusztikus gázdetektálás**

A fotoakusztikus spektroszkópia alapja, hogy ha egy mintát olyan hullámhosszú modulált fénnel világítunk meg, amelyet a mérendő komponens elnyel, akkor a minta hőmérséklete az időben változó fényelnyelés miatt változik, és ez a hőmérsékletváltozás a hőtágulás következtében nyomásváltozást okoz, ami hangként detektálható. A jelenséget már a XIX. század végén felfedezték, gyakorlati alkalmazására azonban jóval később került csak sor.

Ebben a fejezetben a fotoakusztikus jelenség felfedezésének és a gázdetektálásban való elterjedésének rövid történetét ismertetem, majd részletesebben foglalkozom a fotoakusztikus jel keletkezésének mechanizmusával és a jel nagyságát befolyásoló paraméterekkel. A fejezet második felében egy általános fotoakusztikus gázdetektáló rendszer részegységeit mutatom be, végül pedig a gyakorlati alkalmazások során felmerülő leggyakoribb problémákat ismertetem. A fejezet alapjául egy nemzetközi szakfolyóiratban megjelent összefoglaló cikk szolgál [1], melynek társszerzője vagyok.

#### **2.1.1. A fotoakusztikus gázdetektálás rövid története**

1880-ban Alexander Graham Bell felfedezte, hogy egy fonendoszkóp membránját szaggatott napfénnel megvilágítva hang keletkezik [2]. A berendezést, amelyben fény hatására hang keletkezik, „fotofon”-nak nevezte el és a telekommunikációban tervezte felhasználni. A „fotofon” segítségével 1880 februárjában továbbította az első vezeték nélküli telefonüzenetet, több mint 200 m távolságra. Nem sokkal később felfedezték, hogy a jelenség bármilyen anyagban bármilyen hullámhosszú sugárzás esetén fellép, ha az anyag a kísérlet során használt sugárzást elnyeli. Így észlelték a jelenséget szilárd anyagokban, folyadékokban [3] és gázokban [4,5], mind a látható, mind az infravörös tartományban. Bell egy spektroszkópban a detektort „fotofon”-nal helyettesítette, és az így kapott eszközt, amely alkalmas volt a spektrum vizsgálatára a látható tartományon kívül is, „spektrofón”-nak nevezte el.

Bell a két eszköz közül a „fotofon” megalkotását tartotta fontosabbnak (egyes források szerint még a telefonnál is nagyobb találmánynak), a fotoakusztikus jelenségnek később mégsem telekommunikációs, hanem spektroszkópiái alkalmazásai terjedtek el. Az első gyakorlati alkalmazásokra azonban megfelelő fényforrás és a keletkezett hang mérésére alkalmas eszközök híján több mint fél évszázaddal később kerülhetett csak sor. Elsőként

1938-ban Viegerov végzett fotoakusztikus jelenségen alapuló gáz koncentráció méréseket [6]. Kísérleteihez fényforrásként feketetést sugárzót használt, a keletkezett hangot pedig mikrofonnal mérte. Hasonló mérési elrendezéssel Luft 1943-ban már ppmV (parts per million by volume, azaz milliomod térfogatrész) nagyságrendű koncentrációk kimutatására is képes volt, és elsőként ő biztosította a mérés szelektivitását, egy referencia kamra beépítésével. Luft készítette az első, kereskedelmi forgalomban kapható fotoakusztikus gázkoncentráció-mérő műszert [7].

A legnagyobb áttörést a fotoakusztikus spektroszkópia történetében mégis a lézerek felfedezése hozta, mivel keskeny sáv szélességük biztosítja a feketetést sugárzókkal csak bonyolult mérési elrendezéssel elérhető szelektivitást, és sok esetben érzékenyebb mérést tesznek lehetővé, mint a korábban használt fényforrások. Fotoakusztikus mérőberendezés fényforrásként elsőként Kerr és Atwood használt lézert: vízgőz mérésére rubin lézert, szén-dioxid mérésére pedig szén-dioxid lézert [8]. Az 1970-es és 80-as években a fotoakusztikus spektroszkópia nagyon érzékeny laboratóriumi mérőmódszerként volt ismert; szén-dioxid és szén-monoxid lézerekkel ppbV (parts per billion by volume, azaz milliárdod térfogatrész) alatti koncentrációk kimutatása is lehetséges volt. A laboratóriumon kívüli (ipari és környezetvédelmi) alkalmazásokat az 1990-es évek elején a kis méretű, nagy stabilitású diódalézerek megjelenése tette lehetővé. Napjainkban a fotoakusztikus spektroszkópia viszonylag elterjedt mérési módszer, számos példát találunk ipari és környezetvédelmi alkalmazásaira és kereskedelmi forgalomban is kaphatók fotoakusztikus elven működő mérőműszerek.

### **2.1.2. A fotoakusztikus jel keletkezése gázokban**

A fotoakusztikus jel olyan hullámhosszú modulált fény hatására keletkezik, amit a mérendő komponens elnyel. A fényelnyelés következtében a mérendő komponens molekulái gerjesztett állapotba kerülnek, ahonnan háromféle módon juthatnak vissza alapállapotba:

- (1) fotont sugároznak ki (fluoreszcencia);
- (2) egy másik molekulával ütköznek, és az elnyelt fényenergia mozgási energiává alakul;
- (3) egy másik molekulával ütköznek, és a másik molekula kerül gerjesztett állapotba.

A fluoreszcencia csak kis nyomáson és nagy fotonenergiák (ultraibolya vagy látható fénnel történő gerjesztés) esetén jellemző, normál nyomáson és infravörös fénnel történő gerjesztés esetén döntően sugárzásmentes relaxáció történik. Fotoakusztikus jel a (2) esetben keletkezik, a (3) relaxációs út pedig befolyásolhatja a fotoakusztikus jel keletkezését.

A gerjesztett molekulákkal való ütközések következtében a gázmolekulák átlagos sebessége megnövekszik, ami a gáz hőmérsékletének növekedését jelenti, a

hőmérsékletnövekedés pedig a hőtágulás következtében nyomásnövekedést okoz. Mivel a gerjesztő fény periodikus, a gázban bekövetkező hőmérséklet- és nyomásváltozás is periodikus, azaz a gázban termikus és akusztikus hullámok keletkeznek, melyek frekvenciája megegyezik a moduláció frekvenciájával, amplitúdójuk pedig arányos a fényelnyelés mértékével. A fotoakusztikus spektroszkópia a keletkező akusztikus hullámok, azaz hanghullámok detektálásán alapul.

A fotoakusztikus jel nagyságát egy akusztikailag zárt fotoakusztikus kamrában  $n$  elnyelő komponens esetén a következő egyenlet írja le:

$$S = P \cdot M \cdot (C \cdot \sum_{i=1}^n \eta_i \cdot \alpha_i \cdot c_i + A_b), \quad (1)$$

ahol  $S$  a fotoakusztikus jel (V), azaz a mikrofonon mért feszültségjel Fourier transzformáltjának amplitúdója a modulációs frekvencián,  $P$  a fényforrás teljesítménye (W),  $M$  a mikrofon érzékenysége ( $\text{V} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ),  $C$  fotoakusztikus kamrára jellemző kamrakonstans ( $\text{Pa} \cdot \text{cm} \cdot \text{W}^{-1}$ ),  $\eta_i$  a fotoakusztikus jelkeltés hatásfoka,  $\alpha_i$  az adott komponensnek a fényforrás hullámhosszára vonatkozó moláris abszorpciós együtthatója ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ ),  $c_i$  az adott komponens koncentrációja ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $A_b$  pedig a nem gáz halmazállapotú elnyelő komponensek által keltett háttérjel nagyságát határozza meg ( $\text{Pa} \cdot \text{W}^{-1}$ ). A gyakorlati alkalmazások során tipikusan előforduló ppmV nagyságrendű koncentrációk és néhány centiméteres fényút esetén már jól mérhető fotoakusztikus jel keletkezik, az elnyelt fényintenzitás azonban mindössze a beeső  $\sim 10^{-7}$ -szerese. A gerjesztő fény gyengülését a mintán való áthaladás során csak lényegesen nagyobb mértékű (legalább  $10^{-2}$  nagyságrendű) fényelnyelés esetén kell figyelembe venni, és az (1) egyenletet ennek megfelelően módosítani. Összehasonlításként az optikai abszorpciós spektroszkópiában a legkisebb mérhető relatív fényintenzitás-változás  $10^{-4}$ .

Az (1) egyenletben szereplő kamrakonstans nemrezonáns üzemmódban használt kamra esetén (azaz ha a modulációs frekvencia nem esik egybe a kamra valamely akusztikus rezonanciafrekvenciájával, ld. 2.1.3. fejezet) a következő módon adható meg:

$$C = \frac{(\gamma - 1) \cdot L \cdot G}{f_0 \cdot V}, \quad (2)$$

ahol  $\gamma$  a gázminta állandó nyomáson és állandó térfogaton mért fajhőjének hányadosa,  $L$  a rezonátor hossza (cm),  $G$  a kamra geometriájára jellemző állandó (amely megfelelően tervezett fotoakusztikus kamra esetén 1-hez közeli),  $f_0$  a modulációs frekvencia (Hz) és  $V$  a rezonátor térfogata ( $\text{cm}^3$ ).

A leggyakrabban használt hengeres, rezonáns üzemmódban működő fotoakusztikus kamrák esetén (azaz ha a modulációs frekvencia megegyezik a kamra egy rezonanciafrekvenciájával), az egyenlet a rezonátor jósági tényezőjével ( $Q$ ) bővül:

$$C = \frac{(\gamma - 1) \cdot L \cdot G \cdot Q}{f_o \cdot V}. \quad (3)$$

Az (1) egyenletben a mérendő komponens által keltett jel adja a fotoakusztikus jel hasznos részét ( $P \cdot M \cdot C \cdot \eta_m \cdot \alpha_m \cdot c_m$ , amennyiben az  $m$ . komponens a mérendő). Az egyéb gázkomponensek által keltett jelet spektrális interferenciának nevezzük, a  $P \cdot M \cdot A_b$  szorzat pedig a kamra fala, ablakai, illetve a falon vagy az ablakokon lerakódott szilárd vagy cseppfolyós szennyeződések fényelnyelése által keltett háttérjel. A fotoakusztikus jel szórását zajnak ( $\sigma$ , mV egységben), a háttérjel szórását pedig háttérzajnak ( $\sigma_o$ , mV egységben) nevezzük.

A mérőműszerek tulajdonságait és a mért koncentráció értékek megbízhatóságát az IUPAC [9] által megadott mennyiségekkel jellemezhetjük, melyek közül legfontosabbak az érzékenység, a legkisebb kimutatható koncentráció, a precizitás és a pontosság. A mérőrendszer érzékenysége ( $m$ ,  $\text{mV} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ , gyakrabban  $\text{mV} \cdot \text{ppmV}^{-1}$  mértékegységben) a kalibrációs egyenes (azaz a mért jelnek a koncentráció függvényében történő ábrázolásakor kapott pontokra illesztett egyenes) meredeksége, ami fotoakusztikus mérés esetén az (1) egyenlet alapján a következő szorzattal adható meg:

$$m = P \cdot M \cdot C \cdot \eta_m \cdot \alpha_m. \quad (4)$$

A legkisebb kimutatható koncentráció (MDC) a háttérzaj háromszorosának és az érzékenységnek a hányadosa:

$$MDC = \frac{3\sigma_o}{m}. \quad (5)$$

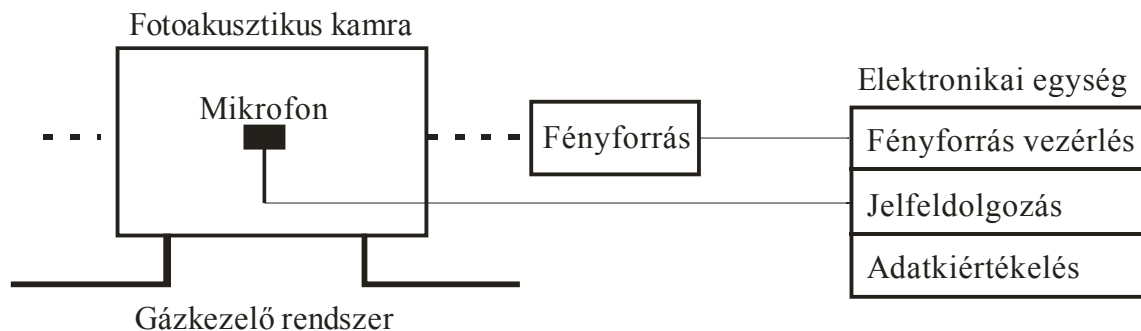
A mérőrendszer precizitása ( $\sigma_c$ ) a zaj és az érzékenység hányadosaként adható meg:

$$\sigma_c = \frac{\sigma}{m}. \quad (6)$$

A mérőrendszer pontossága a mért koncentrációnak a valóditól való eltérését jellemzi, és meghatározása a valódi érték pontos meghatározásának problémái miatt nehezebb. A mérőműszer pontosságát mind a rosszabb precizitásból adódó véletlen hiba, mind a nem megfelelő kalibrációból vagy mintavételi hibákból eredő szisztematikus hiba befolyásolja.

### 2.1.3. Egy általános fotoakusztikus mérőrendszer felépítése

Egy általános fotoakusztikus mérőrendszer legfontosabb részei a fotoakusztikus jelet keltő modulált fényű fényforrás, a mérendő gázt tartalmazó fotoakusztikus kamra a hozzá csatlakoztatott mikrofonnal, a mérendő gázt a kamrába juttató gázkezelő rendszer és a mérést vezérlő és a fotoakusztikus jelet feldolgozó elektronikai egység (1. ábra).



1. ábra: Egy általános fotoakusztikus mérési elrendezés sematikus rajza

**Fényforrás.** A fotoakusztikus mérés feltétele, hogy a fényforrás fénye modulálható legyen, lehetőleg az 1 kHz feletti frekvenciatartományban, ahol nagy érzékenységgű mikrofonok állnak rendelkezésre és a környezeti zaj (frekvenciával fordítottan arányos teljesítménysűrűségének következtében) kellően kicsi. A fény modulálása megoldható mechanikus fényszaggatóval, bizonyos fényforrások esetében pedig elektronikus úton is. A fényszaggatóval történő moduláció hátránya, hogy magasabb frekvenciákon (néhány kHz) jelentős akusztikus zajt kelt, amelynek frekvenciája egybeesik a modulációs frekvenciával, és ez lényegesen megnöveli a fotoakusztikus mérés háttérjelét és zaját, valamint hogy a fényszaggatás frekvenciája nehezen tartható állandó értéken. Az elektronikus moduláció ezzel szemben egyszerűbben kivitelezhető és megbízhatóbb megoldás, viszont csak bizonyos fényforrások (pl. diódlézerek) esetén lehetséges. Az elektronikus moduláció további előnye, hogy hangolható fényforrások esetén a fényteljesítmény modulációja mellett hullámhossz moduláció is lehetséges, ami kisebb háttérjelet, nagyobb szelektivitást és valamivel nagyobb érzékenységet biztosít [10].

A modulálhatóság mellett a fényforrásokkal szemben támasztott másik alapvető követelmény a keskeny sáv szélesség, ami biztosítja a mérés szelektivitását. További előnyt jelent a nagy fényteljesítmény (a (4) egyenlet alapján a fotoakusztikus mérőrendszerek érzékenysége egyenesen arányos a fényteljesítménnyel) és a jól kollimálható nyaláb.

A lézerek megjelenése előtt fotoakusztikus mérőrendszerek fényforrásaként *feketetest sugárzókat* használtak. Az ilyen fényforrások hátránya, hogy elektronikus úton csak nagyon alacsony frekvencián (legfeljebb néhányszor 10 Hz) modulálhatók, sáv szélességük meglehetősen széles, ezért megfelelő szelektivitás csak optikai szűrők vagy referencia kamra beépítésével érhető el, valamint spektrális fényteljesítmény-sűrűségük, azaz egységnyi hullámhossz-tartományba eső fényteljesítményük is alacsony. Mégis, több kereskedelmi forgalomban kapható fotoakusztikus mérőműszer alapul feketetest sugárzó fényforrásokon,



melyek közül talán a legismertebb a LumaSense Technologies által kifejlesztett Innova gázelemző [11].

A lézerek közül elsőként a *szén-dioxid és szén-monoxid lézerek* terjedtek el a fotoakusztikában, nagy fényteljesítményüknek (1-100 W) és kedvező hullámhosszuknak köszönhetően. Ezek a lézerek a közép-infravörös, ún. ujjlenyomat tartományban működnek (a szén-monoxid lézerek 5-7  $\mu\text{m}$ , a szén-dioxid lézerek 9-11  $\mu\text{m}$  között), ahol a legtöbb molekula rezgési-forgási alapátmenetei találhatók. A gázlézereken alapuló fotoakusztikus mérőrendszerek rendkívül pontos és szelektív mérést biztosító laboratóriumi műszerek, a fényforrás bonyolultsága és környezeti hatásokra való érzékenysége azonban nagyban megnehezíti a laboratóriumon kívüli alkalmazásokat. A gázlézerek további hátrányai közé tartoznak a magas ár és karbantartási költségek (a lézer aktív közegét kb. évente cserélni kell) és a viszonylag nagy áramfelvétel. Markus Sigrist zürichi kutatócsoportja épített szén-dioxid lézeren alapuló fotoakusztikus mérőrendszert, amely a levegő szerves szennyezőinek mérésére volt alkalmas terepi körülmények között, azonban ehhez a műszert egy klimatizált kamionban – szinte egy mozgó laboratóriumban – kellett elhelyezniük [12]. A kereskedelmi forgalomban kapható, terepi mérésekre is alkalmas szén-dioxid lézeren alapuló fotoakusztikus mérőműszerek megjelenésére az 1990-es évek végéig, a modern, kisebb méretű és kompakt gázlézerek kifejlesztéséig kellett várni [13,14].

A 90-es évek közepén terjedt el a közeli infravörös tartományban működő *diódalézerek* alkalmazása a fotoakusztikában (megjegyzendő, hogy ezen fényforrások használatának elterjedéséhez a Szegedi Tudományegyetemen működő Fotoakusztikus Kutatócsoport is jelentős mértékben hozzájárult). Ebben a hullámhossz tartományban a molekulák vibrációs-rotációs átmeneteinek felharmonikusai találhatók, amely elnyelési vonalakon az optikai abszorpció az alapharmonikusokhoz képest 2-3 nagyságrenddel gyengébb, és a diódalézerek teljesítménye is legalább két nagyságrenddel kisebb a gázlézerekénél. Mégis, kis méretük, hosszú élettartamuk és megbízhatóságuk miatt a diódalézerek a gázlézerek komoly alternatívái lettek. A diódalézerek számos típusa közül a telekommunikációs célokra kifejlesztett elosztott visszacsatolású (DFB, distributed feedback) diódalézerek a legelterjedtebbek, mivel egy módusban sugároznak (sávszélességük tipikusan néhány száz MHz), néhány nm-es tartományon belül folyamatosan hangolhatók, teljesítményük viszonylag nagy (néhányszor 10 mW) és a telekommunikációs célú tömegtermelés következtében áruk is kedvező. Az elosztott visszacsatolású diódalézerek hullámhossza hőmérsékletük és áramuk változtatásával hangolható. A diódalézerek további előnye, hogy fényük modulálása egyszerűen megoldható a lézerdióda áramának modulálásával és a moduláció amplitúdójától függően mind teljesítményük, mind hullámhosszuk modulációja lehetséges.

A diódalézerek más típusait csak speciális alkalmazásokban használják. A nagy teljesítményű (több 100 mW) Fabry-Perot diódalézerek, bár több módusban, azaz egyszerre több hullámhosszon sugároznak, alkalmasak aeroszolok mérésére, mivel az aeroszolok széles abszorpciós sávjai miatt nem okoz problémát a többmódusú működés [15, 16]. Külső rezonátoros diódalézereket előzetes mérések során használnak. Ezek a lézerek széles, több 10 nm-es hangolási tartományuknak és a fotoakusztikus spektroszkópia nagy érzékenységének köszönhetően ideális fényforrások az abszorpciós spektrumok pontos kiméréséhez és az adott alkalmazás szempontjából optimális mérési hullámhossz kiválasztásához. Viszonylag nagy méretük és a működésük során fellépő mechanikus stabilitási problémák miatt azonban hosszú távú mérési feladatokra csak a nagyon gondosan megépített külső rezonátoros diódalézerek alkalmasak [17].

Az utóbbi időben jelentős eredmények születtek a *kvantum kaszkád lézerek* fejlesztése terén, így ezek a fényforrások is elérhetővé váltak spektroszkópai alkalmazások számára. A modern kvantum kaszkád lézerek fénytelsítménye elérheti a több 10 mW-ot, és szobahőmérséklet közelében is működtethetők, hűtésük megoldható egy egyszerű Peltier-elemmel. További előnyt jelent a kvantum kaszkád lézerek kedvező hullámhossza: a közép-infravörös tartományban működnek, ezáltal – a gázlézerekhez hasonlóan – lehetővé teszik az infravörös tartomány legerősebb abszorpciós vonalain történő mérést. A kvantum kaszkád lézereket sikerrel alkalmazták optikai abszorpciós spektrométerekben terepi körülmények között [18, 19], az utóbbi időben megjelent néhány publikáció pedig igazolja, hogy ezek a fényforrások alkalmasak fotoakusztikus mérőrendszerek kimutatási határának csökkentésére is, a diódalézeres mérőrendszerekénél legalább egy nagyságrenddel alacsonyabb kimutatási határ elérését teszik lehetővé [20, 21]. A közeljövőben várható a kvantum kaszkád lézerek szélesebb körű elterjedése.

**Fotoakusztikus kamra.** A fotoakusztikus jel keltése és detektálása akusztikailag zárt, megfelelően kialakított fotoakusztikus kamrában történik. Egy gondosan megtervezett fotoakusztikus kamra a hasznos jelet erősíti, a külső zajokat és a háttérjelet pedig csökkenti. A fotoakusztikus kamrák kétféle üzemmódban működtethetők: rezonáns és a nemrezonáns üzemmódban, aszerint, hogy a modulációs frekvencia megegyezik-e a kamra egy megfelelően kiválasztott akusztikus rezonanciafrekvenciájával.

*Nemrezonáns üzemmódra* tervezett kamrákkal alacsony modulációs frekvencia (néhányszor 10 Hz) és kis kamratérfogat (néhány  $\text{cm}^3$ ) esetén a kamrakonstans nagyon nagy, tipikusan néhányszor  $10000 \text{ Pa} \cdot \text{cm} \cdot \text{W}^{-1}$  lehet, mivel a (2) egyenlet alapján a kamrakonstans fordítottan arányos a modulációs frekvenciával és a kamra keresztmetszetével. Rezonáns üzemmódra tervezett kamrák esetén a kamrakonstans értéke 1-2 nagyságrenddel kisebb,

tipikusan néhány száz és néhány ezer  $\text{Pa}\cdot\text{cm}\cdot\text{W}^{-1}$  közötti. A környezeti zaj frekvenciával fordítottan arányos teljesítménysűrűségének következtében azonban a nemrezonáns kamrák esetén használt alacsony modulációs frekvenciákon nagyon nagy a mérés zaja is, ezért nemrezonáns kamrákkal általában rosszabb jel/zaj arány és ezáltal kisebb mérési pontosság érhető el, mint rezonáns kamrákkal.

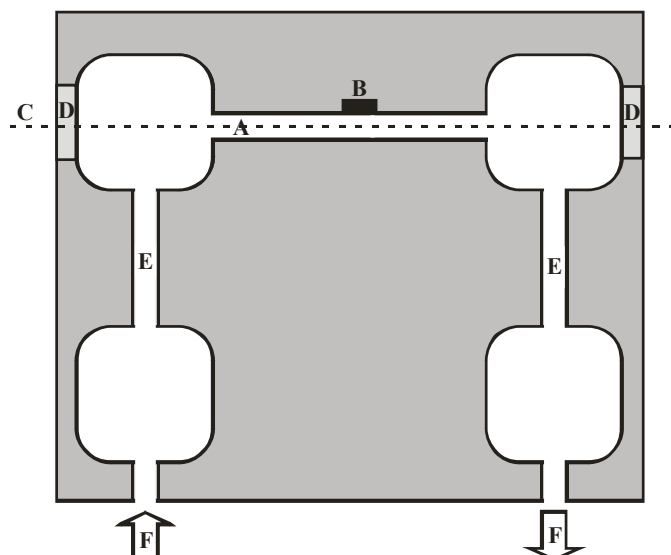
*Rezonáns üzemmódról* beszélünk abban az esetben, ha a modulációs frekvencia egybeesik a kamra valamely rezonanciafrekvenciájával. Ebben az esetben a kamrában állóhullám alakul ki, és a hangintenzitás az akusztikus módusok térbeli eloszlása szerint változik. A legegyszerűbb, henger alakú fotoakusztikus kamrákban a longitudinális, radiális és azimutális módusok, illetve ezek kombinációi (az ún. kevert módusok) gerjeszthetők. A rezonáns erősítés mértékét, azaz azt, hogy a kialakult állóhullám amplitúdója hány-szorosa a rezonanciafrekvenciától távoli modulációs frekvencia esetén keletkező hangjel amplitúdójának, a kamra jósági tényezője ( $Q$ ) adja meg. A fotoakusztikus jel frekvenciafüggését kimérve a kapott rezonanciagörbe alapján a kamra jósági tényezője a rezonanciafrekvencia és a rezonanciagörbe félértékszélességének hányadosaként számítható ki [22].

Viszonylag nagyméretű, azaz legalább tíz cm átmérőjű, henger alakú kamrákkal az első radiális vagy azimutális módust gerjesztve nagyon nagy jósági tényező (több 100–1000) érhető el. A nagy jósági tényező a (3) és (4) egyenlet szerint növeli a mérőrendszer érzékenységét, azonban hátrányt is jelent, mivel ilyenkor a rezonanciagörbe félértékszélessége mindössze néhány Hz, ezért a rezonanciafrekvencia nagyon pontos beállítása és esetleges változásainak követése szükséges, ami jelentősen bonyolultabbá teszi a mérőrendszert. Nagy jósági tényezőjű kamrákat általában szén-dioxid lézeres fotoakusztikus rendszerekben használnak [12, 23]. A diódalézeres fotoakusztikus mérőrendszerek kamrai kisebb, néhány cm hosszú, néhány mm átmérőjű longitudinális rezonátort tartalmaznak, amelynek jósági tényezője  $\sim 10$ . A kamrában az első longitudinális módus gerjeszthető legnagyobb hatékonysággal, melynek frekvenciáját ( $f_0$ , Hz) a következő képlet adja meg:

$$f_0 = \frac{c}{2(L + \Delta L)}, \quad (7)$$

ahol  $c$  a hangsebesség (m/s),  $L$  a rezonátor hossza (m),  $\Delta L$  pedig az ún. végkorrekció (m), ami közelítőleg a rezonátor átmérőjének 0,3-szerese. Az első longitudinális módus tehát azt jelenti, hogy a kialakult állóhullám hullámhossza a rezonátor hosszának kétszerese. A hossz tengelyre merőleges irányban az akusztikus tér lényegében nem változik.

Egy ilyen kamra sematikus rajza látható a 2. ábrán [22].



2. ábra: Egy longitudinális rezonátort tartalmazó fotoakusztikus kamra sematikus rajza. A: rezonátor, B: mérőmikrofon, C: lézerfény, D: ablak, E:  $\lambda/4$ -es akusztikus szűrő, F: gáz be- és kivezető nyílás

A kamra egy 4 cm hosszú, 4 mm átmérőjű rezonátort tartalmaz (az ábrán A), amelynek középhez csatlakozik a fotoakusztikus jelet mérő mikrofon (B) és antireflexiós réteggel bevont ablakokon (D) keresztül a rezonátor tengelyén halad át a fotoakusztikus jelet keltő diódalézer modulált fénye (C). A kamrán keresztül a mérés során folyamatos gázáramlás tartható fenn, így biztosítható a rendszer rövid válaszideje. A kamra a rezonátor mellett a gázáramlás keltette zaj és a környezeti zaj csökkentését szolgáló akusztikus szűrőket tartalmaz. A legegyszerűbb akusztikus szűrő két egyforma hosszú csőből áll, amelyek átmérője között többszörös különbség van (E). Az ilyen szűrő hatékonyan csökkenti a zajt a következő  $f$  frekvencia közelében:

$$f = \frac{c}{4 \cdot (L_{sz} + \Delta L)}, \quad (8)$$

ahol  $L_{sz}$  a szűrőt alkotó csövek hossza (m). Ez azt jelenti, hogy a szűrő azt a zajt csökkenti, amelynek hullámhossza a szűrőt alkotó csövek hosszának négyszerese, ezért az ilyen akusztikus szűrőket  $\lambda/4$ -es szűrőnek is nevezik. Az  $f = f_0$  feltétel, azaz az, hogy a  $\lambda/4$ -es szűrő a kamra rezonanciafrekvenciájának (és ezáltal a fotoakusztikus jel frekvenciájának) közelébe eső zajt szűrje ki, akkor teljesül, ha a szűrőt alkotó csövek hossza a rezonátor hosszának nagyjából fele.

**Mikrofon.** A fotoakusztikus jel mérése leggyakrabban *elektret mikrofonokkal* történik. Az elektret mikrofonok kis méretűek és érzékenyséjük is megfelelően nagy (10-50 mV/Pa).

Diódalézer fényforrás és elektrét mikrofon alkalmazásával számos gázkomponens, így például a vízgőz [24], metán [25], kén-hidrogén [26], vagy ammónia [27] esetében ppmV vagy ppmV alatti kimutatási határ érhető el.

Az utóbbi néhány évben az *optikai mikrofonok* fotoakusztikus rendszerekben történő használatára is történtek kísérletek [28]. Az optikai mikrofonok érzékenysége akár két nagyságrenddel jobb lehet, mint az elektrét mikrofonoké, azonban egyelőre nem sikerült olyan nagy stabilitású optikai mikrofont készíteni, ami hosszabb távú terepi mérésekre is alkalmas lenne.

**Gázkezelő rendszer.** A gázkezelő rendszer feladata, hogy a mérendő gázt a fotoakusztikus kamrán keresztül áramoltassa. A legegyszerűbb gázkezelő rendszer a mérendő gázt a kamrába vezető csövekből és a gázáramlást fenntartó és szabályozó egységekből (pumpa, tömegáramlás-szabályzó, tűszelep, rotaméter) áll.

A gázkezelő rendszerrel szemben számos elvárás fogalmazódik meg. A legfontosabb, hogy miközben a gázminta a mintavételi ponttól a fotoakusztikus kamra rezonátorába jut, a lehető legkisebb mértékben változzon meg a mérendő komponens koncentrációja; továbbá, hogy a gáz áramlása a gázkezelő rendszer elemein keresztül ne keltsen olyan mértékű zajt, ami a mérés pontosságát rontja. További elvárás lehet, hogy a gázminta a lehető legrövidebb idő alatt jusson el a fotoakusztikus kamrába, azaz a gázkezelő rendszer ne növelje meg jelentősen a mérőrendszer válaszidejét. A mérés megbízhatóságának növelése érdekében szükség lehet rendszeres, automatikus háttérjel mérésre [19, 29] vagy kalibrációra [19, 30], ami szintén a gázkezelő rendszer megfelelő tervezésével valósítható meg.

Poláros, és ezáltal szilárd felületeken könnyen adszorbeálódó mérendő komponensek esetén, amilyen az ammónia is [31], számos probléma merül fel a gázkezelő rendszer tervezésekor. A mérendő komponensnek a gázkezelő rendszer és a fotoakusztikus kamra falán való megkötődése miatt a mérőkamrában a mérés elején más a mérendő komponens koncentrációja, mint a mérendő gázban, és ez a koncentrációkülönbség csak akkor szűnik meg, ha az adszorpció-deszorpció folyamatok elérték az egyensúlyi állapotot. Az egyensúlyi állapot eléréséhez szükséges idő a mérendő komponenstől, annak koncentrációjától, a gázkezelő rendszer és a kamra anyagától, a hőmérséklettől és a gázáramlás sebességétől függ, és ez az idő határozza meg a mérőrendszer válaszidejét. A minél rövidebb válaszidő elérése érdekében a gázkezelő rendszert inert, a lehető legkevésbé porózus anyagból célszerű építeni. Előnyös adszorpció és mechanikai tulajdonságai miatt leggyakrabban a Teflont [32] használják. Válaszidő szempontjából szintén előnyös a mintavevő csövek fűtése és a minél nagyobb gázáramlási sebesség alkalmazása [18, 19]. A válaszidő megnövelése mellett az adszorpció-deszorpció folyamatok hamis mérési adatokat

is eredményezhetnek. Hamis mért koncentráció értékeket adhat például, ha több gázkomponens is megkötődik a kamra falán. Ez a jelenség megfigyelhető az ammónia és a vízgőz esetében, mivel mindkét gázkomponens erősen megkötődik szilárd felületeken. Ammóniamérés esetén ezért hirtelen koncentrációnövekedést láthatunk, ha a minta vízgőztartalma megnő, azonban ez hamis eredmény, nem a gázminta ammóniatartalmának növekedéséről van szó, hanem arról, hogy a mintában lévő vízgőz elfoglalja a mérőkamra falán található adszorpciós kötőhelyek egy részét, ezért a korábban adszorbeálódott ammónia egy része deszorbeálódik, újra gáz fázisba kerül [32].

**Vezérlő elektronika.** A vezérlő elektronika feladata a fotoakusztikus mérőrendszerek részegységeinek összehangolt működtetése és a mérési adatok feldolgozása. Gyakorlati alkalmazásokra tervezett, automatikus működésű fotoakusztikus mérőrendszerekben célszerű különálló elektronikai egységek helyett egy integrált elektronikai egységet használni, mivel így biztosítható az egyes részegységek összehangolt működése.

A Szegedi Tudományegyetemen működő Fotoakusztikus Kutatócsoportban több mint tíz éve a Videoton Holding Zrt. munkatársaival közösen fejlesztett integrált elektronikai egységet használják a fotoakusztikus mérések vezérlésére. Az elektronikai egység elvégzi a fotoakusztikus mérések során felmerülő alapvető feladatokat: a fényforrás hullámhosszának beállítását és fényének modulálását, valamint a mikrofon jelének erősítését és feldolgozását. A fotoakusztikus jel számítását egy programozható digitális jelfeldolgozó egység végzi, amely a gázkoncentráció kiszámítására is alkalmas, előre megadott kalibrációs paraméterek és számolási algoritmusok alapján. A mért adatok különböző kommunikációs csatornákon (RS232/RS485, 4-20 mA, Modbus) továbbíthatók egy számítógépre vagy az elektronikai egység belső memóriájában tárolhatók. Az elektronikai egység alapvető feladatain kívül számos kiegészítő funkciót is ellát, például a gázkezelő rendszer elemeinek (tömegáramlás-szabályzók és mágnesszelepek) vezérlését, különböző szenzorok (hőmérséklet- vagy nyomásmérők) adatainak gyűjtését, és ez alapján a mérőrendszer különböző elemei (például a fotoakusztikus kamra) hőmérsékletének szabályozását. A fent leírt feladatok elvégzése egy előre megírt program alapján, automatikusan történik.

#### **2.1.4. A fotoakusztikus spektroszkópia tulajdonságai és gyakorlati alkalmazhatósága**

A fotoakusztikus spektroszkópia számos előnyös tulajdonsága miatt alkalmas lehet ipari és környezetvédelmi mérési feladatok elvégzésére. Ezen tulajdonságok közül talán legfontosabb a rendkívül széles dinamikus tartomány – a gázkoncentráció és a mért fotoakusztikus jel közötti lineáris kapcsolat 4–5 nagyságrenden keresztül fennáll, ami nagyon

széles koncentrációtartomány mérését teszi lehetővé [33]. További előnyt jelent a rövid válaszütem (tipikusan néhány tíz másodperc), ami lehetővé teszi gyors koncentrációváltozások nyomonkövetését, valamint a lézerek keskeny sáv szélességének köszönhető nagy szelektivitás. A fotoakusztikus mérőrendszerek mérési pontossága és kimutatási határa összemérhető, vagy akár jobb, mint az ugyanolyan fényforrással működő modern optikai abszorpciós mérőműszereké [27, 29]. A fotoakusztikus mérőrendszerek további előnye a lényegesen egyszerűbb felépítés, mivel nincs szükség hosszú fényutat biztosító, bonyolult mérőkamrára vagy pontos beállítást igénylő optikai elemekre, és a fotoakusztikus jel detektálására használt mikrofon is egyszerűbb, környezeti hatásokra kevésbé érzékeny, mint az optikai abszorpciós mérőrendszerek infravörös detektorai.

Mindezen előnyök ellenére a fotoakusztikus spektroszkópiát hosszú ideig kizárólag laboratóriumi mérőmódszerként tartották számon. Rutinszerű terepi alkalmazásokra csak nagy stabilitású, hosszú élettartamú és könnyen kezelhető diódalézerek és elektrét mikrofonok, valamint integrált, programozható elektronikai egységek kifejlesztése után kerülhetett sor. Ezek az eszközök lehetővé teszik kompakt, automatikus működésű és a különböző környezeti hatásoknak ellenálló mérőműszerek építését. A terepi mérés azonban még gondosan kiválasztott részegységekből álló műszer esetén is nagy körültekintést igényel. A fejezet további részében a környezetvédelmi célú fotoakusztikus mérések során felmerülő problémákkal foglalkozom. Ezek közül legfontosabbak a változó hőmérsékletnek, a környezeti zajoknak és rezgéseknek, valamint a levegőminta komplex összetételének és esetleges szilárd és folyékony szennyezőinek hatása a mérés pontosságára, megbízhatóságára.

Terepi mérések során a környezeti hőmérséklet meglehetősen széles határok között változhat, a hőmérsékletváltozás pedig számos hatáson keresztül befolyásolja a fotoakusztikus mérőrendszerek érzékenységét [34]. A hőmérsékletváltozás legnagyobb mértékben a mikrofonok érzékenységét befolyásolja: a leggyakrabban használt elektrét mikrofonok érzékenysége jelentősen csökken a hőmérséklet növekedésével, a terepi mérések során előforduló néhányszor tíz fokos hőmérsékletváltozás hatására akár 30-50%-kal is változhat. Rezonáns üzemmódban használt fotoakusztikus kamrák esetén a rezonanciafrekvencia hőmérsékletfüggését is figyelembe kell venni. Ennek mértéke a kamra jósági tényezőjétől függ. Nagy jósági tényezőjű radiális rezonátorok esetén a környezeti hőmérséklet változásából eredő rezonanciafrekvencia-változás meghaladhatja a rezonancia görbe félérték szélességét, így jelentős változást okozhat a mért fotoakusztikus jelben. Kisebb jósági tényezőjű, longitudinális rezonátorok esetén a hőmérsékletváltozás szerepe kevésbé jelentős, azonban többnyire ebben az esetben is szükséges a fotoakusztikus jel rezonanciafrekvencia-változás miatti korrekciója, vagy a rezonanciafrekvencia folyamatos követése. Szintén jelentős hatással lehet a hőmérséklet a fotoakusztikus kamra és a gázkezelő rendszer falán lejátszódó

adszorpciós–deszorpciós folyamatokra. Alacsony hőmérsékleten ezek a folyamatok lelassulnak, ami jelentősen megnöveli a mérőrendszer válaszidejét, illetve a hőmérséklet változás is okozhat az adszorpciós–deszorpciós folyamatok változásából eredő hamis koncentráció változásokat. További problémát okozhat, ha a fotoakusztikus kamra hőmérséklete alacsonyabb a mérendő gáz hőmérsékleténél, mivel ebben az esetben előfordulhat, hogy egyes gázkomponensek a kamrában kondenzálódnak. Ha a kamra ablakára történik a kondenzáció, a kamrában csökken a fényteljesítmény és emiatt a mért fotoakusztikus jel; a mikrofon membránjára kondenzálódó anyagok pedig tönkre is tehetik a mikrofont. Ezen hatások miatt a fotoakusztikus kamra hőmérsékletét terepi mérések során célszerű állandó, a gázmintára várható legmagasabb hőmérsékleténél valamivel magasabb értéken (általában 40-50°C) tartani. Az állandó hőmérséklettel kiküszöbölhető a rezonanciafrekvencia változása, a viszonylag magas hőmérséklet pedig kedvező az adszorpciós-deszorpciós folyamatok szempontjából, megakadályozza a magasabb forráspontú gázkomponensek kondenzációját a kamrában, és ezen a hőmérsékleten még a mikrofonok érzékenysége is elfogadható.

A változó hőmérséklet mellett környezetvédelmi célú mérések során a másik leggyakoribb problémát a levegőminták komplex összetétele okozza. A különböző légszennyező anyagok abszorpciós vonalai közötti átfedések okozta spektrális interferencia miatt terepi mérések során gyakran előfordul, hogy a megfelelő szelektivitás csak több hullámhosszon történő méréssel biztosítható [32, 35]. További problémát jelentenek a levegőben előforduló szilárd és cseppfolyós szennyezők, aeroszol részecskék, melyek elszennyezik a fotoakusztikus kamrát és a gázkezelő rendszert. Terepi mérések során ezért célszerű a gázkezelő rendszer elején valamilyen módon (pl. egy megfelelő pórusméretű szűrővel) elválasztani az aeroszol részecskéket.

A környezeti zajok és rezgések szintén problémát okozhatnak, főként nagyobb környezetvédelmi mérőállomásokon, ahol a különböző műszerek, és különösen a mintavételhez használt szivattyúk jelentős zajforrások. Ebben az esetben a fotoakusztikus kamrába beépített akusztikus szűrőkön kívül (ld. 2. ábra) szükség lehet további akusztikus szűrőkre is.

A fenti nehézségek ellenére azonban az utóbbi időben egyre több példa akad fotoakusztikus mérőrendszerek környezetvédelmi mérésekben történő sikeres alkalmazására. A Szegedi Tudományegyetemen régóta fejlesztett vízgőzmérő műszert több éve használják a felső troposzféra vízgőztartalmának mérésére [24], ezen kívül a levegő ózon [29] és aeroszol [36], valamint a természetes vizek benzol és toluol [37] tartalmának mérésére történtek ígéretes kísérletek. A levegő ammóniatartalmának fotoakusztikus elvű mérésének lehetőségeit a 2.2.2. fejezetben mutatom be részletesebben.



## **2.2. Az ammónia, mint légszennyező anyag**

Az ammóniát a kén-dioxiddal, nitrogén-oxidokkal, vagy az aeroszolokkal ellentétben sokáig nem sorolták a kiemelt fontosságú légszennyező anyagok közé, azonban az utóbbi időben egyre több figyelmet kap. A gyorsan növekvő érdeklődésnek két fő oka van (1) az ammóniaszennyezés és ezáltal az ammónia légköri koncentrációjának növekedése, ami a káros környezeti hatások erősödéséhez vezet és (3) a korábban bevezetett környezetvédelmi szabályozások sikere, azaz a korábban jelentős légszennyező anyagok kibocsátásának és koncentrációjának csökkenése, ami miatt előtérbe kerül az eddig nem szabályozott anyagok hatása.

Ebben a fejezetben ismertetem az ammónia legfontosabb környezeti hatásait, az ammóniaszennyezés mérésére alkalmas technikákat, végül pedig néhány nemzetközi projektet, melyek célja az ammónia környezeti szerepének jobb megértése, a megfelelő mérési technika kiválasztása és információszolgáltatás a szükséges környezetvédelmi szabályozások kidolgozásához.

### **2.2.1. Az ammónia előfordulása és környezeti hatásai**

A nitrogén az élő szervezetek számára nélkülözhetetlen, az aminosavak, fehérjék, nukleinsavak és a DNS fontos alkotóeleme. A levegő 78%-át alkotó nitrogéngázt ( $N_2$ ) azonban a legtöbb élőlény közvetlenül nem tudja hasznosítani. A legtöbb élő szervezet számára csak az ún. reaktív nitrogénvegyületek, azaz ammónia ( $NH_3$ ), nitrogén-oxidok ( $NO_x$ ), ammónium-vegyületek, nitritek, nitrátok, vagy szerves nitrogénvegyületek (szerves aminok, aminosavak, nukleinsavak stb.) jelentenek elérhető nitrogénforrást. A XX. század előtt a reaktív nitrogénvegyületek képződése, azaz a nitrifikáció kizárólag természetes úton történt, egyes mikroorganizmusok által, vagy villámlás következtében, ezért a reaktív nitrogénvegyületek koncentrációja alacsony volt, a nitrogén általában korlátozott mennyiségben állt az élőlények rendelkezésére. 1908-ban Fritz Haber kidolgozott egy eljárást az ammónia nitrogéngázból és hidrogéngázból való előállítására [38], majd Carl Bosch megtervezte az ammóniaszintézis ipari méretekben történő megvalósítására alkalmas létesítményeket [39]. A két kutató eredményei tették lehetővé a műtrágyák előállítását, és ezáltal a mezőgazdasági termelés megsokszorozását, ami elengedhetetlen volt a gyorsan növekvő népesség élelmiszerellátásának biztosításához. A felfedezés fontosságát mutatja, hogy eredményeiért mind Haber (1918), mind Bosch (1931) Nobel-díjat kapott. Az ammóniaszintézis elterjedése óta a reaktív nitrogénvegyületek túlnyomó része emberi tevékenység következtében kerül a környezetbe.

Jelenleg a világon a reaktív nitrogén mennyiségében hatalmas különbségek vannak [40]. Egyes területeken (Afrika, Közép- és Dél-Amerika) az intenzív mezőgazdaság és a nem megfelelő talajerő-utánpótlás következtében kevés a növények rendelkezésére álló reaktív nitrogénvegyület, ami a talaj kimerüléséhez vezet, ezért a mezőgazdasági termelés ezekben a térségekben nem képes kielégíteni a lakosság élelmiszerszükségletét. Más területeken (Európa, Észak-Amerika, Ázsia) az élelmiszerellátással nincsenek problémák, viszont a mezőgazdasági tevékenység és a fosszilis tüzelőanyagok égetése során jelentős mennyiségű reaktív nitrogénvegyület kerül a környezetbe, néhány területen akár 10–100-szor annyi, mint száz évvel ezelőtt, ami komoly környezeti problémákat okoz. A fejezet további részében a reaktív nitrogénvegyületekkel – és köztük kiemelten az ammóniával – mint légszennyező anyagokkal foglalkozom.

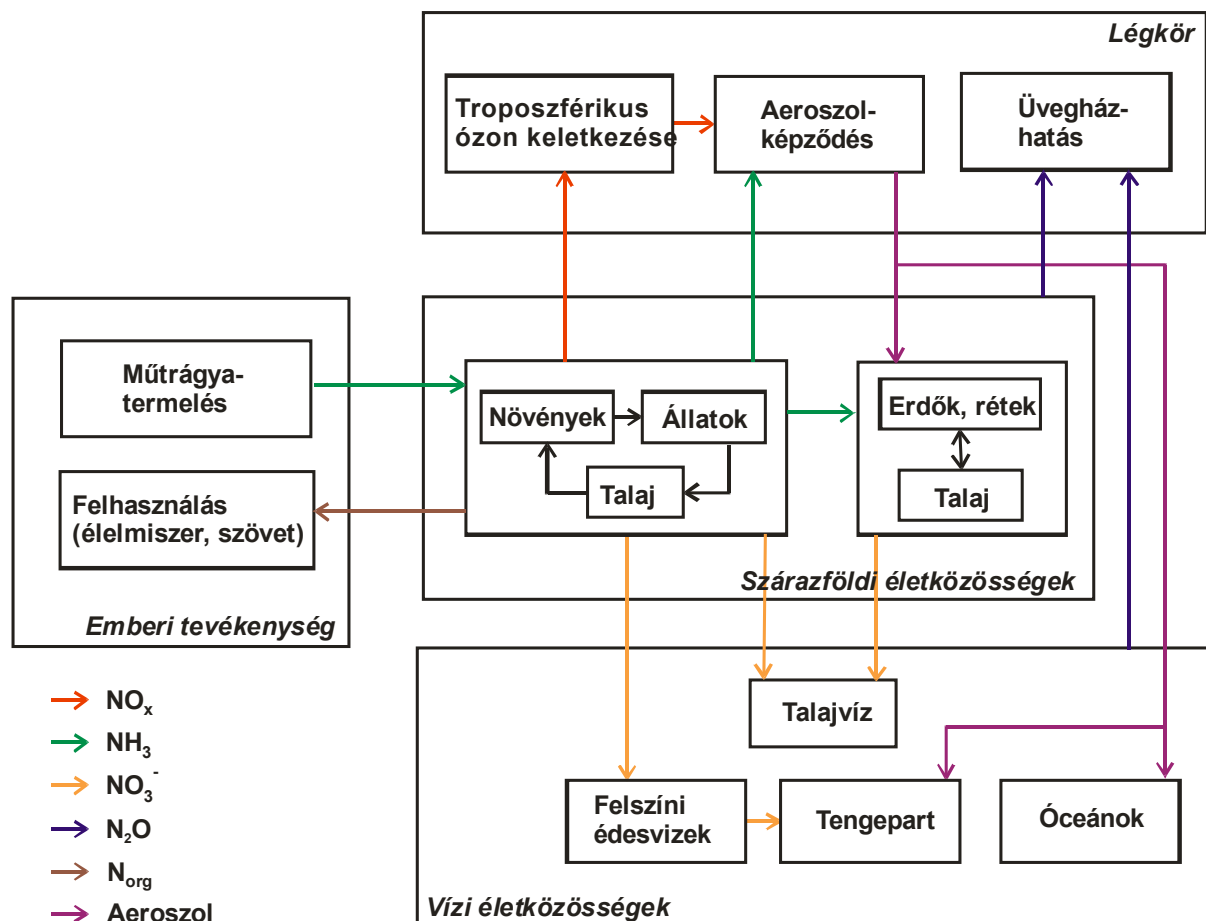
Az emberi tevékenység során szennyezésként a környezetbe kerülő reaktív nitrogénvegyületek közül a fosszilis tüzelőanyagok égetése során keletkező, kiemelt figyelmet kapó nitrogén-oxidok után az ammónia a leggyakoribb szennyezőanyag. Az ammónia antropogén forrásai közül a mezőgazdaság a legjelentősebb, ez adja az ammónia kibocsátás 80-90%-át. Az ammónia felszabadulhat közvetlenül az állati trágyából vagy műtrágyából, de a termesztett növények is kibocsáthatják – ilyen formában szabadulnak meg a fel nem használt nitrogéntől, amennyiben a talaj feleslegben tartalmaz reaktív nitrogénvegyületeket. A mezőgazdasági tevékenység mellett az antropogén ammóniaforrások között szerepel még a biomassza égetés és a katalizátorral ellátott dízelmotorok használata [41]. Az antropogén források mellett természetes folyamatok során is keletkezik ammónia, bár ezek hatása csak egyes területeken számottevő [42]. A nyílt tengeren például fontos ammóniaforrást jelentenek a madár és foka kolóniák.

Az ammónia koncentrációja a légkörben széles határok között változik: a források közelében elérheti a több tíz ppmV-t is, háttérkoncentrációja viszont igen alacsony, Magyarországon átlagosan  $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , azaz 2 ppbV [43]. Az ammónia a légkörben legnagyobb mennyiségben jelen lévő bázikus gáz, ezért fontos szerepet játszik a légköri sav-bázis folyamatokban. Semlegesíti a savas légszennyező anyagokat, így a kén-dioxidot és a nitrogén-oxidokat, viszont ezen reakciók nagyon finom, másodlagos aeroszolok képződésével járnak, amelyek egészségkárosító hatásúak, nagy mennyiségben pedig befolyásolhatják a Föld sugárzási mérlegét. A talajba vagy vizekbe kiülepedő ammóniát a baktériumok gyorsan oxidálják nitráttá vagy nitráttá, ami vízben oldva salétromos- illetve salétromsavvá alakul, ezáltal hozzájárul a talaj és a természetes vizek savanyodásához. Becslések szerint Hollandiában, ahol az intenzív mezőgazdaság következtében az európai átlagnál magasabb az átlagos ammónia koncentráció, a savasodás csaknem 50%-áért az ammónia felelős [44]. Az

ammónia az egyik leggyakoribb reaktív nitrogénvegyület, ezért a növények számára fontos hasznosítható nitrogén-, azaz tápanyagforrás. Természetes rétek, erdők nitrogén bevitelének jelentős hányadát adja a levegőből kiülepedő ammónia, valamint szántóföldeken is észlelték a közeli állattenyésztő telepekről származó ammónia terménynövelő hatását. Az ammóniaszennyezés növekedésével azonban megnő a természetes élőhelyek nitrogénbevétele, ami a nitrogénszegény környezethez szokott életközösségek átalakulásához, a nitrogénkedvelő fajok elszaporodásához, és ezáltal a biodiverzitás jelentős csökkenéséhez vezet [45]. Tavakban extrém nagy nitrogénterhelés esetén pedig akár eutrofizáció, azaz az algák és vízínövények túlszaporodása, és emiatt más élőlények (pl. halak) pusztulása is bekövetkezhet. Az ammónia közvetlen egészségkárosító hatása csak viszonylag magas, néhány 10 ppmV körüli koncentráció esetén jelentkezik, azonban rosszul szellőző istállók, baromfitelek esetén ezzel is számolni kell.

Az ammónia a fent felsorolt közvetlen hatásokon túl más reaktív nitrogénvegyületté átalakulva számos további hatást is kiválthat. A nitrogénvegyületek egymásba alakulásán alapuló, egymásra épülő hatásokat nevezzük nitrogén-kaszkádnak [46]. A különböző reaktív nitrogénvegyületek közötti átalakulások gyors folyamatok, a korlátozó tényező a nitrogén fixálás, azaz a műtrágya előállítása. Miután az inert nitrogéngáz valamilyen reaktív nitrogénvegyületté alakult, számos különböző környezeti problémát okozhat, és ugyanaz a nitrogénatom akár több folyamatban is részt vehet.

A 3. ábra a nitrogén-kaszkád egy részletét szemlélteti a műtrágyázás során a környezetbe kerülő reaktív nitrogén útján keresztül. A műtrágyázással a mezőgazdasági területekre juttatott reaktív nitrogénvegyületek egy része a mezőgazdasági terményekbe beépül és felhasználásra kerül. A hasznosított nitrogén aránya azonban meglehetősen kicsi, állati termékek esetén mindössze 6%, növényi termékek esetén 14% [47]. A növények által fel nem használt nitrogén ammónia vagy nitrogén-oxidok formájában a légkörbe, nitrát formájában pedig a talajvízbe és a felszíni édesvizekbe kerül. Az ammóniaszennyezés másodlagos aeroszolok képződéséhez vezet vagy a természetes életközösségek nitrogénbevitelét növeli; a nitrogén-dioxid elősegíti a troposzférikus ózon keletkezését, majd nitrogén-monoxiddá alakulva részt vehet másodlagos aeroszolok kialakulásában; a dinitrogén-oxid pedig üvegházhatású gáz. A vizek nitrát szennyezése savasodást és a nitrátra érzékeny élőlények pusztulását okozza. A nitrogéntartalmú aeroszol részecskék a szárazföldre vagy vizekbe kiülepedve további problémákat okozhatnak.



3. ábra: A nitrogén kaszkád [46].

A kén-dioxid és a nitrogén-oxidok kibocsátásának csökkentését célzó hatékony környezetvédelmi szabályozásoknak köszönhetően az általuk okozott környezeti problémák is jelentősen csökkentek, ezáltal érezhetővé vált az egyéb légszennyező anyagok, például az ammónia hatása. Becslések szerint 2020-ra az ammónia szerepe lesz a legjelentősebb a savasodás, az eutrofizáció és a másodlagos aeroszolok kialakulásában, ezért az ammónia légköri koncentrációjának mérése, környezeti hatásainak felmérése és megfelelő szabályozások kidolgozása aktuális környezetvédelmi feladat [48].

Az ammóniaszennyezés csökkentését célzó első nemzetközi szabályozás az 1979-es Genfi Egyezmény (Egyezmény a nagy távolságra jutó, országhatárokon áterjedő légszennyezésről) volt. Az Egyezmény 1999 novemberében elfogadott kiegészítése, a „Jegyzőkönyv a savasodás, az eutrofizáció és a talajközeli ózon csökkentéséről” a kén-dioxid, nitrogén-oxidok és illékony szerves vegyületek mellett külön foglalkozik az ammóniaszennyezéssel, kibocsátási határértékeket ír elő a Jegyzőkönyvet aláíró országok számára. A kibocsátási határértékeket országonként, az adott ország által okozott környezetszennyezés mértéke és a kibocsátás csökkentésének lehetőségei alapján határozták

meg, és a határértéket 2010-ig kell elérni. Magyarország esetében az ammóniára vonatkozó kibocsátási határérték 90 ezer t/év, ami az 1990-es szinthez képest 27%-os csökkentést jelent. További korlátozások vonatkoznak a fontosabb szennyezőforrásokra, ami az ammónia esetében a mezőgazdasági létesítményeket jelenti. Magyarország becsült ammónia kibocsátása 1992 óta a határérték alatt van [49].

A Genfi egyezmény keretében 1988-ban Bad Harzburgban tartott konferencián ún. kritikus szinteket állapítottak meg a fontosabb légszennyező anyagokra. A konferencián adott definíció szerint a kritikus szint az a légköri koncentráció, amely felett jelenlegi tudásunk szerint az adott szennyezőanyag közvetlen káros hatásai előfordulhatnak. A kritikus szintet egy óra, egy nap, egy hónap és egy év időtartamokra adják meg. Jelenleg az egy éves kritikus szint ammóniára  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , azaz kb. 11 ppbV, ami azonban az utóbbi időben szerzett új információk fényében túlságosan magas érték. Neil Cape és munkatársai szerint a kritikus szint drasztikus csökkentésére lenne szükség, mivel közvetlen káros hatások jóval a jelenlegi érték alatt is jelentkezhetnek [50]. Cape szerint az érzékeny életközösségekre (zuzmók, mohák) már az  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (1,4 ppbV) feletti ammónia koncentráció is veszélyt jelenthet, és a gyepek és erdők esetében is a jelenleginél jóval alacsonyabb,  $2\text{--}4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2,8–5,6 ppbV) körüli kritikus szinteket javasol. Ezen kívül felhívja a figyelmet az alacsony koncentrációk megbízható mérésére alkalmas mérőműszerek fejlesztésének fontosságára is.

Az ammónia légköri koncentrációja mellett a földfelszín és a légkör közötti kicserélődésének ismerete is szükséges a környezeti hatások felméréséhez. A kicserélődés mértékét a fluxussal jellemezzük, ami az egységnyi területen egységnyi idő alatt elnyelt (azaz a levegőből kiülepedett) vagy a talaj és a növényzet által kibocsátott ammónia mennyiségét jelenti. Az ammónia elnyelés vagy kibocsátás legnagyobb részben a növények gázcsereenyílásain keresztül történik, és irányát a légköri ammónia koncentráció és a növényi szövetek ammónium-ion tartalma (amit a talaj reaktív nitrogéntartalma befolyásol) határozza meg. A két mennyiség összevetése az ún. kompenzációs pont modell segítségével történik [51]. Ammónia kompenzációs pontnak nevezzük azt a légköri ammónia koncentrációt, amellyel az adott növényzet az adott időpontban egyensúlyban lenne, azaz a nettó ammónia fluxus nulla lenne. A kompenzációs pont alatti légköri koncentrációk esetén ammónia kibocsátás történik, e feletti koncentrációk esetén pedig a növényzet ammóniát köt meg a légkörből, azaz ülepedés történik. Mind a kibocsátás, mind az ülepedés legnagyobb részben a növények gázcsereenyílásain keresztül történik. Természetes rétekre, erdőkre az ammónia ülepedés jellemző és a természetes életközösségek nitrogénbevitelének jelentős részét adja a légkörből történő ammónia ülepedés. Kibocsátás legfeljebb nyári nappalokon fordul elő, és csak kismértékű. A mezőgazdasági területek ezzel szemben az ammónia forrásai, a vegetációs

időszakban jelentős ammónia kibocsátás történik. Ennek oka, hogy a műtrágyázás következtében a talajban sok felvehető nitrogén áll a növények rendelkezésére, ezért az ammónia kompenzációs pont többnyire lényegesen meghaladja a légköri koncentrációt. Éjszaka mezőgazdasági területeken is előfordulhat ammónia ülepedés; ilyenkor a növények gázcserenyílásai zárva vannak, de a nedves és hideg talajon, vagy a levelek felületén megkötődhet az ammónia.

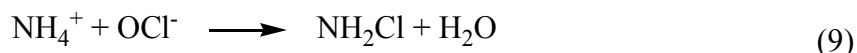
### **2.2.2. A levegő ammónia koncentrációjának mérésére alkalmas analitikai módszerek és mérőműszerek**

Az ammónia átlagos légköri koncentrációja mindössze néhány ppbV, a szennyezőforrások közelében azonban ennél akár 4-5 nagyságrenddel magasabb koncentrációk is előfordulhatnak. A mérőműszerekkel szemben támasztott két legfontosabb követelmény ezért az alacsony kimutatási határ és a széles dinamikus tartomány. Továbbá, az ammónia a légkörben gáz, szilárd (ammónium aeroszolk) és folyékony (csapadékvízben oldva) formában is jelen van, ezért megfelelő mintavételi módszerre van szükség, ami kiküszöböli az aeroszol részecskék és az esőcseppek zavaró hatását. További nehézséget okoz, hogy az ammónia poláros molekula, könnyen megkötődik szilárd felületeken, ami jelentősen megnöveli a mérőműszerek válaszüdejét, a mintavevők anyagának és méretének rossz megválasztása esetén pedig meghamisíthatja a mérést. Mintavétel során a nagymértékű adszorpció következtében előfordulhat, hogy lényegesen megváltozik a levegőminta ammóniatartalma, így a mérőkamrába a környezetitől jelentősen eltérő ammónia koncentrációjú levegő jut.

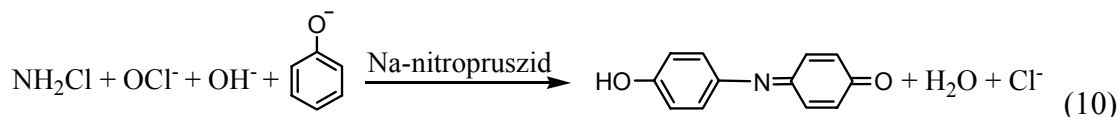
A légköri ammónia koncentráció mérésének legegyszerűbb módja az ammóniának valamilyen savas anyaggal történő megkötése és az így kapott minta laboratóriumi analízise. Ennek egy módja a savval (általában citromsavval) impregnált cellulózsűrővel (Whatman-sűrővel) történő mintavétel [52]. A szűrőn megkötődik a rajta átszívott levegő ammóniatartalma, a mintavétel után pedig leoldható a szűrőről. Az aeroszolk zavaró hatásának kiküszöbölése érdekében általában többfokozatú szűrőrendszert használnak: a savval impregnált szűrő előtt egy Teflon szűrőt is elhelyeznek, ami kiszűri a levegő aeroszol részecskéit.

A szűrő leoldása után kapott ammóniumtartalmú folyadékminta analízise laboratóriumban történik, *spektrofotometriás módszerrel* [53]. A mérés lényege, hogy a mérendő oldathoz különböző reagenseket adva az ammónium-ionokból színes (kék vagy zöld) vegyület képződik, amelynek abszorbanciája a megfelelő hullámhosszon mérhető. Az

oldat abszorbanciája arányos az ammónium-ion koncentrációval. A spektrofotometriás mérés többféle reagenssel megvalósítható (a két leggyakrabban használt reakció, az indolfenolkék és a szalicilát reakció legfontosabb paramétereit az 1. táblázat foglalja össze), a lejátszódó reakciók azonban a legtöbb reagens esetén lényegében megegyeznek. A mérendő mintához első lépésként hipoklorit-ionokat tartalmazó lúgos reagenst adunk (a szalicilát reakció esetében a hipoklorit-ionok a nátrium-diklór-izocianurát lúgos hidrolízise során, az oldatban in-situ keletkeznek). A hipoklorit a mintában lévő ammónium-ionokkal enyhén lúgos közegben monoklór-aminná alakul:



Ezután adjuk a mintához a színeképző reagenst, ami valamilyen aromás vegyületet (fenolt vagy Na-szalicilátot) és katalizátort (Na-nitropruszidot) tartalmaz. A klór-amin a színeképző reagenssel színes vegyületté alakul. Az indolfenolkék reakció során lejátszódó folyamatot a (10) egyenlet mutatja.



	<b>indolfenolkék reakció</b>	<b>szalicilát reakció</b>
<b>lúgos reagens</b>	NaOH NaOCl	NaOH Na-diklór-izocianurát
<b>színeképző reagens</b>	fenol Na-nitropruszid	Na-szalicilát Na-nitropruszid trinátrium-citrát
<b>szín</b>	kék (630 nm)	zöld (655 nm)
<b>kimutatási határ</b>	0,04 mg/l N	0,03-0,08 mg/l N

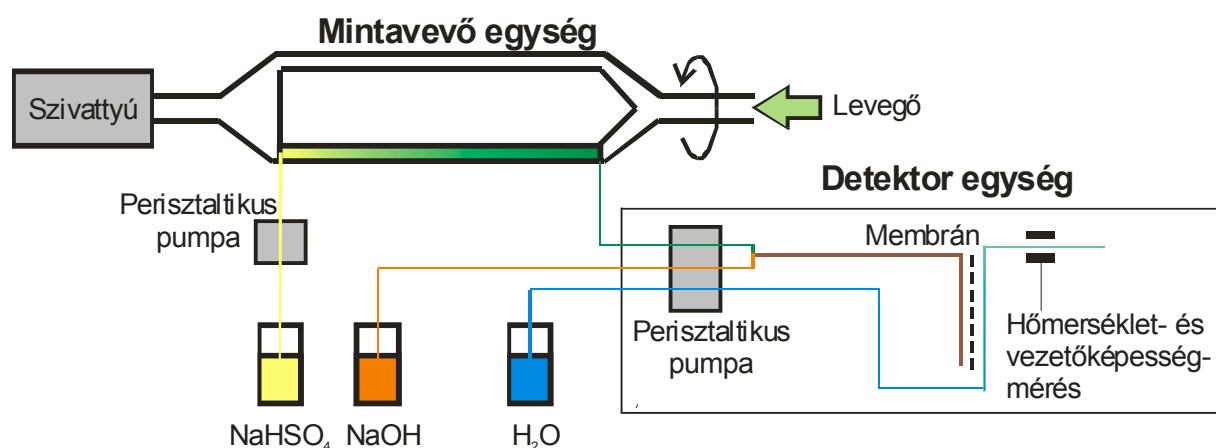
1. táblázat: Spektrofotometriás elven történő ammónia meghatározási módszerek összehasonlítása

A mintavétel szempontjából nagy áttörést jelentett szűrőpapír helyett az ún. denuder alkalmazása. A denuder egy cső, melynek falát olyan anyaggal vonják be, ami megkötí a mérendő komponenst (ammónia esetén általában valamilyen savat használnak), és a csövön olyan sebességgel szívják át a gázmintát, hogy lamináris áramlás alakuljon ki. A denuderek működésének alapja, hogy lamináris áramlás esetén a gázmolekulák diffúziós sebessége nagyságrendekkel nagyobb, mint az aeroszol részecskéké, így a csőhossz és az áramlási sebesség megfelelő megválasztásával elérhető, hogy a mérendő gázkomponens molekulái a diffúzió következtében biztosan elérjék a cső falát, és ott megkötődjenek, az aeroszol részecskék pedig a fal érintése nélkül haladjanak át a csövön [54, 55]. Az üvegcső függőleges elhelyezésével az aeroszol részecskék gravitációs ülepedés okozta lerakódása is

kiküszöbölhető, így az aeroszolkok által okozott mérési hiba tovább csökkenthető. Megfelelően hosszú mintavételi idő után a cső faláról a mérendő komponenst tartalmazó bevonatot lemossák és a kapott folyadékminta összetételét laboratóriumban mérik. Ammóniamérés esetén a denuderre felvitt savas bevonat ioncserélt vízzel lemosható és a kapott folyadékminta ammóniatartalma a fent ismertetett spektrofotometriás módszerekkel mérhető. Az eljárást elsőként Martin Ferm [56] alkalmazta a környezeti levegő ammóniatartalmának meghatározására, és 35 cm hosszú, 3 mm belső átmérőjű, oxálsavval bevont csöveket használva 3 l/perc áramlási sebesség és 24 órás mintavétel esetén a legkisebb kimutatható koncentrációt 0,01 ppbV-nek, a módszer precizitását pedig 15%-nak találta, ami lényegesen jobb a szűrőpapíros méréssel elérhető eredményeknél. Az aeroszolkok zavaró hatásának kiküszöbölésére is lényegesen megbízhatóbb megoldás a denuderes módszer, mint a többfokozatú szűrő használata. Szűrőpapíros mintavétel esetén előfordulhat, hogy az előtétiszűrőn lerakódott aeroszol részecskék megkötik az ammónia egy részét, vagy az illékonyabb aeroszol részecskék (pl. ammónium-nitrát) elbomlanak és a szűrőn ammónia keletkezik. A Ferm által kidolgozott módszert használták 1981 és 1995 között a Kecskemét melletti K-pusztán, az Országos Meteorológiai Szolgálat által üzemeltetett háttérszennyezettség-mérő állomáson [43], amelynek eredményeként egy páratlanul hosszú és pontos adatsor áll rendelkezésre az ammónia magyarországi háttérkoncentrációjáról. A mérések a mai napig folynak, 1996 óta az Európai Megfigyelési és Értékelési Program (European Monitoring and Evaluation Programme, EMEP) előírásai szerint szűrőpapíros mintavétellel.

A Ferm által kidolgozott mérési módszerhez azonban még mindig hosszú mintavételi időre van szükség, és a spektrofotometriás analízis is idő- és munkaigényes. Az ezen hátrányok kiküszöbölését célzó fejlesztéseket a holland ECN (Energy research Centre of the Netherlands) munkatársai végezték el, és egy folyamatos, automatikus ammóniamérésre alkalmas, *elektrokémiai* elven működő műszercsaládot fejlesztettek ki. A műszercsalád elsőként kifejlesztett tagja az *AMANDA* (Ammonia Measurement by ANnular Denuder sampling with on-line Analysis) nevű műszer, melynek sematikus rajza a 4. ábrán látható [57].





4. ábra: Az AMANDA műszer sematikus rajza [57]

A műszer két fő részből: egy mintavevő és egy detektor egységből áll. A mintavevő egység egy gyűrűs denuder, azaz két egybeeső tengelyű üvegcső, melyek átmérője között néhány mm különbség van. A levegő a két üvegcső között kialakult keskeny, gyűrű keresztmetszetű résen áramlik,  $\sim 30$  l/min sebességgel. A gyűrűs elrendezés előnye az egyszerű üvegcsővel szemben, hogy így nagyobb áramlási sebesség mellett is lamináris marad az áramlás, és a gyűrű kis vastagsága miatt az ammóniamegkötés hatásfoka sem csökken [58]. A belső üvegcső külső és a külső üvegcső belső falát a két cső közé folyamatosan pumpált nátrium-hidrogén-szulfát ( $\text{NaHSO}_4$ ) oldatból az üvegcsővek forgatásával kialakított filmréteg borítja, ebben nyelődik el a levegőminta ammóniatartalma. A  $\text{NaHSO}_4$  oldat folyamatos áramlása és a csövek forgatása következtében a csövek falán kialakult filmréteg folyamatosan cserélődik és a kapott, ammóniumtartalmú  $\text{NaHSO}_4$  oldatot egy perisztaltikus pumpa folyamatosan továbbítja a detektor egységbe,  $\sim 1,5$  ml/min áramlási sebességgel. A detektor egységben a  $\text{NaHSO}_4$  oldathoz nátrium-hidroxidot ( $\text{NaOH}$ ) kevernek, és az így kapott lúgos oldatot egy Teflon membrán egyik oldala mentén áramoltatják. A membrán másik oldalán desztillált víz áramlik, amelybe a membránon keresztül átdiffundál a  $\text{NaHSO}_4$  oldatban megkötött, majd a  $\text{NaOH}$  által felszabadított ammónia. A membránon átdiffundált ammónia mennyisége (ami arányos a levegő ammóniatartalmával) az így kapott oldat vezetőképességéből számítható ki. A műszer három mintavevő egységgel szerelhető fel, ezáltal alkalmas az ammónia koncentráció három különböző magasságban történő mérésére, és így az ammónia fluxus mérésére (ld. 2.2.3. fejezet)

A műszer detektor egysége ammónium-klorid oldatokkal pontosan kalibrálható, és mivel a mintavevő egységben a levegő ammóniatartalmának több mint 98%-a megkötődik, és mind az oldatok, mind a levegő áramlási sebessége pontosan ismert, ez a kalibráció helyettesíti a gázkeverékekkel történő kalibrációt. Ez nagy előnyt jelent, mivel a kalibráló

oldatok sokkal pontosabban elkészíthetők, mint az ammóniát megfelelően alacsony koncentrációban tartalmazó gázkeverékek. A mérési módszer hátránya azonban a vezetőképesség erős hőmérsékletfüggése ( $2\%/^{\circ}\text{C}$ ) ami miatt a detektor egység hőmérsékletének stabilizálása elengedhetetlen, továbbá az, hogy a műszer működtetéséhez nagy mennyiségű tiszta vegyszerre és gyakori kalibrációra, karbantartásra van szükség. A felsorolt nehézségek ellenére még manapság is ezt a mérési módszert tekintik a legpontosabbnak és legmegbízhatóbbnak.

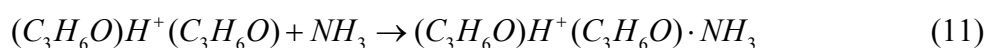
Az AMANDA műszer hosszú távú környezetvédelmi mérésekre optimalizált változata az *AMOR* (Ammonia MONitoR) nevű műszer. Az AMOR műszer működési elve pontosan megegyezik az AMANDA-val, ezen kívül vízálló, hőmérséklet stabilizált házzal rendelkezik, a kalibráció automatikusan történik, a mért adatok és a rendszer működési paraméterei (folyadék- és levegőáramlási sebességek, hőmérséklet) pedig különböző kommunikációs csatornákon lekérdezhetők [59]. Ilyen módon használható a műszer személyzet nélküli környezetvédelmi mérőállomásokon is, karbantartásra, ellenőrzésre nagyjából havonta van szükség. Az AMOR műszereket a holland automata környezetvédelmi mérőhálózat számára fejlesztették ki, ahol 1992 óta működnek [60].

Az AMANDA és AMOR műszerek újabb változata az *Airrmonia* [61]. Működéséhez 90%-kal kevesebb vegyszerre van szükség; a levegő- és folyadékáramlási sebességek, és a műszer áramfelvétele is lényegesen kisebb, mint az AMANDA és AMOR műszereké. További különbség, hogy a vegyszereket perisztaltikus pumpa helyett dugattyús pumpák áramoltatják, ami megbízhatóbb és egyenletesebb folyadékáramlást biztosít, továbbá a mintavétel során denuder használata helyett egy féligáteresztő membránon keresztül történő diffúzióval jut a mérendő levegő ammóniatartalma a membrán másik oldalán áramoltatott abszorpciós oldatba.

Hasonló elven működő mérőműszer a *GRAEGOR* (GRAdient of AErosol and Gases Online Registrator), mely az ammónia mellett további reaktív gázok ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ) és vízben oldható aeroszol részecskék mérésére alkalmas [62]. A mérendő gázok mintavételezése az AMANDA műszerekben is használt forgó gyűrűs denuderrel, aeroszolk mintavételezése pedig a denuder után elhelyezett gőzfúvókás mintavevővel történik. A mintavétel eredményeként kapott folyadékminták analízise  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  és  $\text{SO}_3^{2-}$  anionokra ionkromatográfiával, az ammónium ( $\text{NH}_4^+$ ) koncentráció mérése pedig egy, az *Airrmonia* műszerével megegyező detektor egységgel történik. A műszer két mintavevő egységet tartalmaz, melyek két különböző magasságban helyezhetők el, így koncentráció gradiens mérésére is alkalmas.

Közvetlenül gáz fázisban az *ion mobilitás spektrometria* alkalmas a levegő ammóniatartalmának mérésére. A módszer alapja, hogy a mérendő gázkomponens molekuláit ionizálják, és a kapott ionokat elektrosztatikus térben mért sebességük alapján azonosítják. A módszer használható ammóniamérésre is [63], azonban korlátozott szelektivitása miatt a gyakorlatban ritkán használják.

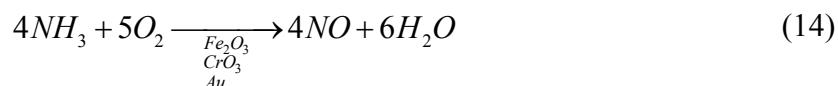
Az utóbbi időben bonyolultabb, nagyobb műszereket igénylő analitikai kémiai technikák terepi alkalmazásaira is találunk példákat. Egy ilyen technika a *kémiai ionizációs tömegspektrometria* (CIMS, chemical ionization mass spectrometry). A módszer lényege, hogy a mérendő komponenst kémiai reakció során ionizálják, majd a kapott ionok koncentrációját tömegspektrométerrel mérik. Ammónia esetében a leggyakrabban használt ionizáló reagensek az acetone protonált dimerje  $((C_3H_6O)H^+(C_3H_6O))$  [64], vagy víz és oxigén molekulákból előállított ionok  $(H_3O^+, O_2^+)$  [65]. Az ionizáló reagensek a következő egyenletek alapján, komplexképződéssel (10), és proton- (11), vagy elektronátadással (12) ionizálják a levegőben található ammónia molekulákat.



A reakciók eredményeként kapott ionok tömegspektrométerrel szelektíven és nagyon rövid válaszidővel detektálhatók; 0,1 ppbV alatti kimutatási határ és egy másodpercnél rövidebb válaszidő is elérhető. A mérési technika hátránya azonban a környezeti hatásokra való nagyobb érzékenység és a magas ár. További problémát jelent a viszonylag nagy és a levegő vízgőztartalmától függő háttérjel (a  $H_3O^+$  ionizáló reagens előállításához használt vízgőzből és a levegő nitrogéntartalmából ammónia is képződik, de a többi reakció esetén is megfigyelték a levegő vízgőztartalmától függő háttérjelet), ezért gyakori háttérjel mérésekre van szükség.

A kémiai elvű mérések nagy vegyszerszükségletét és az ebből eredő hibalehetőségeket (nem megfelelő tisztaságú vegyszerek, az oldatokat továbbító csövek eltömődése) küszöbölik ki a spektroszkópiai mérőmódszerek.

Az ammóniamérésre legrégebben használt spektroszkópiai módszer a *kemilumineszcencia spektroszkópia*. A módszer lényege, hogy a levegő ammóniatartalmát katalizátor segítségével nitrogén-monoxiddá alakítják, majd az így kapott nitrogén-monoxidot ózonnal nitrogén-dioxiddá oxidálják és a reakció során keletkező fény intenzitását mérik [66].



A kemilumineszcenciás elven működő ammóniamérők kimutatási határa azonban tipikusan néhány ppbV, ami nem felel meg a legtöbb környezetvédelmi célú mérés követelményeinek, ezért a gyakorlatban csak ritkán használnak ilyen műszereket.

Az *optikai abszorpciós spektroszkópia* szintén alkalmas az ammónia koncentráció mérésére. Már a 80-as években használtak az abszorpciós spektroszkópia elvén működő mérőrendszereket ipari gázok ammóniatartalmának mérésére [67], a 90-es években a diódalézerek elterjedésével pedig ezek a rendszerek jóval egyszerűbbé és olcsóbbá váltak [68]. A közép-infravörös tartományban működő fényforrások bonyolultsága és a diódalézerek kevésbé kedvező hullámhossza és kis fényteljesítménye miatt azonban az abszorpciós spektroszkópia elvén működő mérőrendszerek sokáig meg sem közelítették a környezeti levegő ammóniatartalmának méréséhez szükséges pontosságot (a fent említett mérőrendszerek kimutatási határa néhány ppmV).

Környezetvédelmi célokra is alkalmas, ppbV és ppbV alatti ammóniakoncentrációk mérésére alkalmas optikai abszorpciós elven működő műszerek csak a 2000-es években jelentek meg. A közép-infravörös tartományban működő kvantum kaszkád lézerek fejlődése lehetővé tette az ammónia rotációs-vibrációs átmeneteinek alapharmonikusain történő mérést egy viszonylag egyszerű felépítésű, terepen is alkalmazható fényforrással. Emellett a megfelelő érzékenység eléréséhez szükség volt a detektálás érzékenységének növelésére is, amit legtöbb esetben a fényút növelésével értek el. Az Aerodyne Research Inc. munkatársai a közép-infravörös tartományban működő kvantum-kaszkád lézer fényforrással, és 75-150 m fényutat biztosító Herriott mérőcellával 0,5 ppbV kimutatási határt értek el [69]. A műszereket több kutatócsoport terepi mérések során is használta [18, 19].

Néhány tíz vagy száz méteres fényút gázkezelő rendszer nélküli, szabad fényutas mérőrendszerekkel is biztosítható. Ebben az esetben a fényforrást és a detektort a szabadban, egymástól néhány 10-100 méterre helyezik el. A mérőrendszer a fényforrás és a detektor között elhelyezkedő levegő átlagos ammóniatartalmát méri. Jelenleg több kutatócsoport foglalkozik szabad fényutas ammóniamérő műszerek fejlesztésével, és az ultraibolya tartományban működő xenon lámpa fényforrással 1 ppbV körüli kimutatási határt értek el [70, 71].

Az érzékenység növelésének másik módja, hogy a fényutat a mérőcellában kialakított rezonátor segítségével több 1000 m-re növelik [72]. Ilyen hosszú fényút esetén a közeli infravörös tartományban működő telekommunikációs diódalézerekkel is elérhető egy ppbV

alatti kimutatási határ. Ezek a fényforrások jóval olcsóbbak, egyszerűbbek és hosszabb élettartamúak, mint a kvantum kaszkád lézerek, ezáltal a mérőműszer is jobban megfelel a terepi mérés követelményeinek. A Los Gatos Research Inc. munkatársai ezen az elven működő mérőműszerek fejlesztésével foglalkoznak, és ammóniamérés esetén 1 s átlagolási idővel 2 ppbV kimutatási határt értek el, hosszabb átlagolási idővel pedig ppbV alatti kimutatási határ is lehetséges [73].

Szintén a fényút növelésén alapul a *lecsengési spektroszkópia* (az angol szakirodalomban „cavity ringdown spectroscopy”, CRDS). A módszer további előnye, hogy egy lézerimpulzus lecsengési idejét méri a mérőkamrában kialakított optikai rezonátorban, amely szintén arányos a fényt elnyelő gázkomponens koncentrációjával, viszont sokkal pontosabban mérhető, mint a transzmittált fény intenzitásának csökkenése [74]. A lecsengési spektroszkópia elvén, közeli infravörös fényforrással működnek a Picarro cég műszerei, amelyek néhány perces mérési idő mellett 0,2 ppbV kimutatási határral rendelkeznek [75].

A *fotoakusztikus spektroszkópia* az optikai abszorpciós spektroszkópiához hasonló tulajdonságokkal rendelkezik és további előnyös tulajdonsága a fotoakusztikus mérőrendszerek egyszerűbb felépítése. Szén-dioxid lézer fényforrás használatával fotoakusztikus rendszerekkel is sikerült a környezeti levegő ammóniatartalmának méréséhez szükséges pontosságot elérni, és a szén-dioxid lézerek fejlődésével, stabilitásuk növekedésével, méretük csökkenésével lehetővé vált ezen mérőrendszerek terepi körülmények között történő alkalmazása is. Fotoakusztikus ammóniamérő rendszerrel az első, több hónapig tartó terepi mérést Rooth és munkatársai végezték 1989 nyarán Hollandiában [32], a 2000-es években pedig megjelent két újabb, kereskedelmi forgalomban is kapható, szén-dioxid lézer fényforrással működő fotoakusztikus ammóniamérő műszer. Mindkét műszert (TGA 300 Series, Omnisens [23] és Nitrolux, Pranalytica Inc. [76]) sikerrel alkalmazták több terepi mérés során [23, 62, 77, 78].

A szén-dioxid lézerrel működő fotoakusztikus műszerek hátránya azonban a fényforrás továbbra is fennálló viszonylagos bonyolultsága és környezeti hatásokra való nagyobb érzékenysége mellett, hogy a szén-dioxid lézer hullámhosszain erős szén-dioxid és vízgőz abszorpciós vonalak is találhatóak, azaz a spektrális interferenciával számolni kell [32]. Az ammóniamérés szelektivitása csak több hullámhosszon történő méréssel, vagy vízgőz és szén-dioxid szenzorok beépítésével és utólagos korrekcióval biztosítható. Az elosztott visszacsatolású diódalézerek megoldást jelenthetnek erre a problémára, mert hullámhosszuk folyamatosan hangolható, így lehetővé válik olyan mérési hullámhossz kiválasztása, ahol a vízgőz és a szén-dioxid abszorpciója elhanyagolható. A diódalézerek ezen kívül a szén-dioxid lézereknél lényegesen egyszerűbb felépítésűek, a környezeti hatásokra

kevésbé érzékenyek és hosszabb élettartamúak, azaz terepi mérőműszerekben praktikusabb fényforrások. Közeli infravörös hullámhosszuk és mindössze néhány 10 mW-os fénytjeljesítményük azonban sokkal kisebb érzékenységet eredményez, a diódalézeres fotoakusztikus ammóniamérő műszerek kimutatási határa tipikusan néhány 10-100 ppbV [27, 35].

A Szegedi Tudományegyetemen korábban kifejlesztett diódalézeres fotoakusztikus ammóniamérő műszer felépítése rendkívül egyszerű: mindössze egy fotoakusztikus kamrát, egy diódalézert és egy vezérlő elektronikai egységet tartalmaz, a levegőmintavétel pedig egy membránszivattyú segítségével történik, ami folyamatos levegőáramlást biztosít a fotoakusztikus kamrán keresztül. Két éves fejlesztési munka eredményeként egy olyan, automatikus működésű és terepi mérésekre alkalmas mérőrendszert sikerült elkészíteni, amely 50 ppbV kimutatási határral, kiváló szelektivitással és néhány tíz másodperces válaszidővel képes a levegő ammóniatartalmának meghatározására [35, 79]. A műszer környezetvédelemben való alkalmazásához azonban a mérési pontosság legalább két nagyságrenddel történő növelése szükséges. A pontosság növelésének kézenfekvő módja a fényforrás teljesítményének, vagy a mikrofon érzékenységének növelése. A közvetlenül nem szennyezett környezeti levegő ammóniatartalmának méréséhez szükséges pontosságot azonban optikai szálal erősítővel 10-szeresére növelt fénytjeljesítménnyel sem sikerült elérni [80, 81], az elektrét mikrofonoknál érzékenyebb, újonnan kifejlesztett optikai mikrofonok pedig bonyolult felépítésük miatt még nem alkalmasak laboratóriumon kívüli mérésekre.

### **2.2.3. Az ammónia fluxus meghatározására alkalmas mikrometeorológiai módszerek**

A földfelszín és a légkör közötti anyag- és energiaáramok leírásával a mikrometeorológia foglalkozik. A felszín közelében az anyag és energia szállítása turbulens diffúzió útján, azaz a légkörben kialakuló kisebb (két méternél kisebb, jellemzően 0,1 s – 30 min periódusidejű) örvények segítségével történik. A mikrometeorológiai fluxusmérési módszerek alapja, hogy a szennyezőanyag koncentrációjának eloszlását a földfelszínen kibocsátott vagy elnyelt szennyezőanyag mennyisége (azaz a szennyezőanyag fluxusa) és a meteorológiai paraméterek által meghatározott turbulencia, azaz a szennyezőanyag elkeveredésének hatékonysága határozza meg [82]. Ha ismerjük a szennyezőanyag koncentrációjának időbeli vagy térbeli eloszlását és a légköri turbulencia mértékét, kiszámítható az adott szennyezőanyag fluxusa.

A fluxus mérésére alkalmas direkt mérési technika az *eddy kovariancia* módszer. A módszer alapja, hogy a szennyezőanyag fluxusa ( $F$ ,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  egységben) kiszámítható a

szennyezőanyag koncentrációja ( $c$ ,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  egységben) és a függőleges irányú szélesség (azaz az örvények által okozott légmozgás,  $w$ ,  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  egységben) kovarianciájaként:

$$F = \overline{c'w'}, \quad (16)$$

ahol a felülvonás időbeli átlagot jelent, a vessző pedig az adott mennyiség fluktuációját, azaz az átlagos értéktől való pillanatnyi eltérését. A módszer alapegyenlete rendkívül egyszerű, és a számításokhoz nincs szükség empirikus paraméterekre, csupán a koncentráció és szélesség értékeket kell megfelelően nagy (0,1 s) időfelbontással mérni. A függőleges szélesség gyors mérése megoldható szónikus anemométerrel, és ha a mérni kívánt komponens koncentrációjának mérésére is létezik gyors műszer (mint például a szén-dioxid és a vízgőz esetén a LI-COR gázelemzők [83]), az eddy kovariancia módszert tekintik a legjobb fluxusmérési technikának. Ammóniamérés esetén azonban a szükséges időbeli felbontás általában nem érhető el. Az előző fejezetben bemutatott legtöbb ammóniamérő műszer válaszüzeje néhányszor tíz másodperc vagy hosszabb, ami a mintavevő csövek falán lejátszódó adszorpciós–deszorpciós folyamatok miatt nehezen csökkenthető, a gázkezelő rendszer nélküli, szabad fényutas rendszerek esetében pedig a szükséges mérési pontosság eléréséhez nagyon hosszú fényútra van szükség, ezért nem alkalmasak az ammónia kicserélődését vezérlő kisebb örvények hatásának vizsgálatára. A fenti nehézségek ellenére a közelmúltban végeztek eddy kovariancia módszerrel ammónia fluxus méréseket az optikai abszorpciós spektroszkópia [18, 84] és a kémiai ionizációs tömegspektrometria [85] elvén működő műszerekkel. Mintavételi problémák miatt azonban ezek a műszerek jelentősen alulbecsülik az ammónia fluxust, ezért további fejlesztésük szükséges.

A mérőműszerrel szemben kisebb elvárásokat támasztó fluxusmérési technika a ***gradiens módszer***. A módszer Fick első törvényén alapul, mely szerint a fluxus megadható a felszín felett kialakuló koncentráció gradiens és a diffúziós együttható szorzataként:

$$F = -K_D \cdot \frac{\partial c}{\partial z}, \quad (17)$$

ahol  $K_D$  a turbulens diffúziós együttható,  $c$  a nyomanyag koncentrációja,  $z$  pedig a felszín feletti magasság. A koncentráció gradiens kiszámítható több magasságban végzett koncentráció mérések alapján, a turbulens diffúziós együttható pedig a meteorológiai paraméterekből. Ennél a módszernél nincs szükség gyors mérésre, a koncentráció gradienst elegendő néhány 10 perces időbeli felbontással mérni. A módszer hátránya viszont, hogy csak akkor használható, ha a koncentrációmérés magasságain belül (tipikusan néhány méter) állandó a fluxus. Ez a feltétel többnyire teljesül (a földfelszín feletti 20 méteres réteget ezért állandó fluxusú rétegnek is nevezik), azonban ha az adott nyomanyagnak forrásai vagy nyelői vannak a mérési magasságok között (pl. kémiai reakciók vagy advekció következtében), a

mért koncentráció gradiens már nem lesz arányos a földfelszín és a légkör közötti szennyezőanyag kicserélődéssel, ebben az esetben korrekciókra van szükség, amelyek bizonytalanabbá teszik a számításokat [86]. További problémát jelent, hogy a gradiens módszer megbízhatóságát jelentősen befolyásolja a légköri határreteg stabilitása. Erős turbulencia (azaz erősen labilis rétegződés) esetén a hatékony keveredés miatt a koncentráció gradiens kicsi, ezért nem mérhető megfelelő pontossággal, a fluxus viszont nagy lehet (mivel a diffúziós állandó ebben az esetben nagy). Fordított helyzetben, azaz gyenge turbulencia esetén nagy, így könnyen mérhető koncentráció gradiens alakul ki, a diffúziós együttható meghatározása azonban a légköri határreteg szélsőségesen nagy stabilitása miatt bizonytalan. Ezen korlátok ellenére az ammónia fluxus mérése általában gradiens módszerrel történik, az előző fejezetben ismertetett AMANDA műszerekkel végzett gradiens mérést tartják az ammónia fluxusmérés legmegbízhatóbb, legpontosabb módjának, ezt a módszert használják az újabb fluxusmérési technikák és mérőműszerek fejlesztése során referenciaként [18, 87].

Szennyezőanyagok fluxusának mérésére ismert egy harmadik módszer is, amely ötvözi az egy ponton történő mérést (és ezáltal kiküszöböli a koncentráció gradiens mérésből adódó hibalehetőségeket) és a mérőműszerrel szemben támasztott kevésbé szigorú elvárásokat. A módszert **eddy akkumulációs** technikának nevezik, és a turbulens keveredésért felelős örvények felfelé és lefelé szálló ágai közötti koncentrációkülönbség mérésén alapul. A függőleges szélességet folyamatosan mérik, és az iránya alapján két külön tartályba vesznek mintát a levegőből, majd megméri a szennyezőanyag koncentrációját a két tartályban. A fluxus és a két tartályban mért koncentráció különbsége közötti kapcsolatot az alábbi egyenlet adja meg:

$$F = \beta \cdot \sigma_w \cdot (c_+ - c_-), \quad (18)$$

ahol  $c_+$  és  $c_-$  a felfelé ill. lefelé áramló levegőben mért koncentráció,  $\sigma_w$  a függőleges szélesség szórása, ami a légköri turbulencia, azaz a keveredés hatékonyságát jellemzi,  $\beta$  pedig egy empirikus arányossági tényező. A koncentrációmérést ebben az esetben sem kell gyorsan végezni, viszont a két levegőmintában mért koncentráció különbsége nagyon kicsi, tipikusan a szennyezőanyag légköri koncentrációjának kevesebb mint 5%-a, ezért nagyon pontos mérőműszerre van szükség. Ez a mérési pontosság azonban valószínűleg egyszerűbben elérhető, mint az eddy kovariancia méréshez szükséges rövid válaszidő. Több kutatócsoport kísérletezett eddy akkumulációs ammónia fluxus méréssel denuderes mintavételt követő spektrofotometriás analízissel [88] (ebben az esetben a levegőminták tárolására szolgáló tartályokat a denuderek helyettesítik), az AMANDA típusú, elektrokémiai elven működő műszerek pedig alkalmasak folyamatos, automatikus eddy akkumulációs mérésekre [87]. Egy összehasonlító kísérlet szerint az elektrokémiai műszerekkel végzett



eddy akkumulációs mérés az ammónia fluxus mérésének optimális megoldása lehet, de ezeket a méréseket nagyon gondosan kell elvégezni, és szükség van a műszerek pontosságának, megbízhatóságának további növelésére [89].

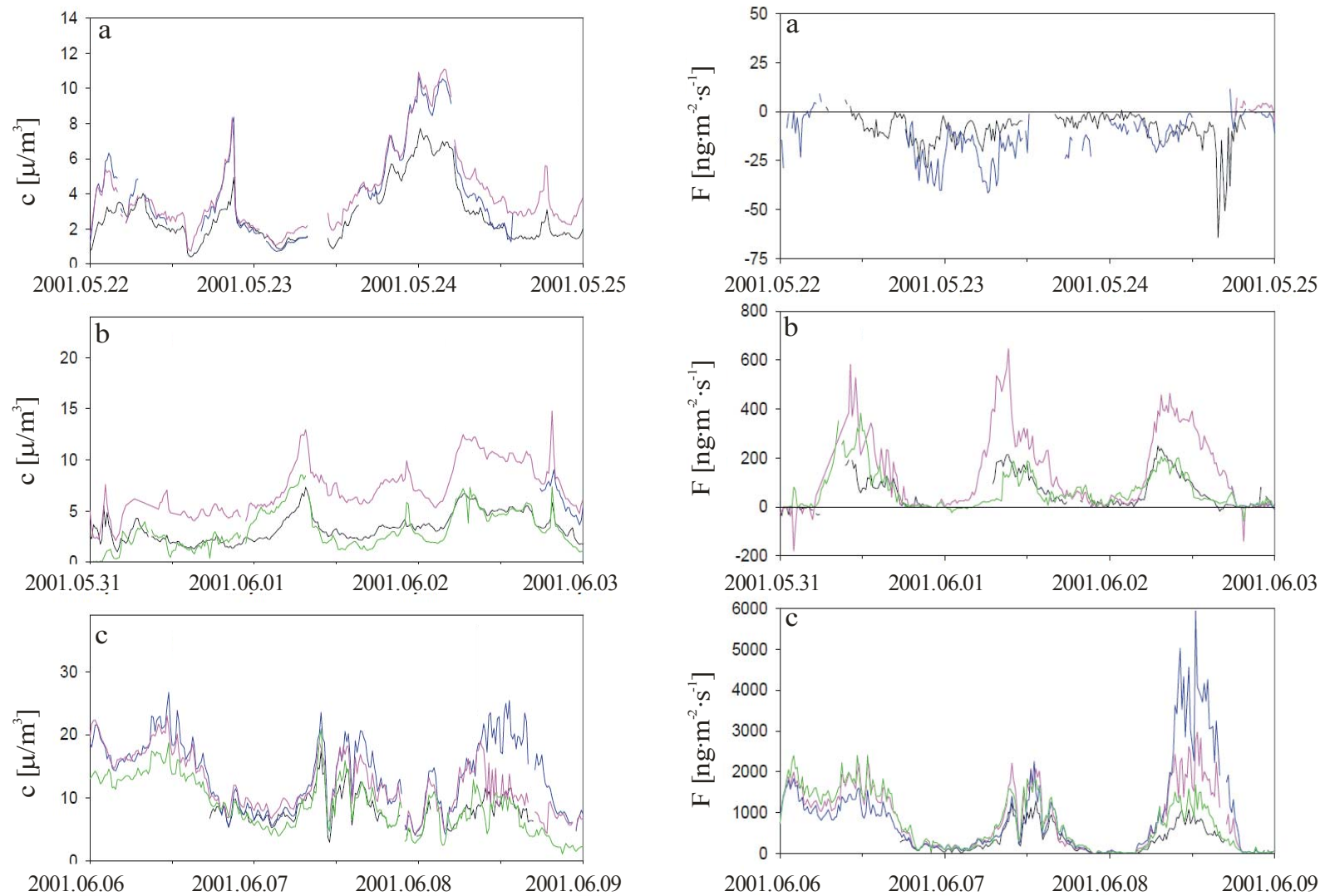
#### 2.2.4. Az ammóniaszennyezéssel foglalkozó nemzetközi projektek

Az **EXAMINE** (EXchange of AMmonia IN Europe, 1994-1997) volt az első nemzetközi projekt, amelynek célja a földfelszín és a légkör közötti ammónia kicserélődés mérése volt, több jellemző európai területen. A projekt keretében egy több mint 30 napos terepi kísérletet szerveztek a skóciai North Berwick mellett egy repcetáblán, mely során folyamatosan, egyidejűleg több ponton és több mérőműszerrel mérték az ammónia koncentrációt és fluxust [90]. Az ammónia mellett egyéb gázok (HCl, HNO<sub>3</sub>) és az ammóniumtartalmú aeroszolk fluxusát is mérték. A mérés eredménye egy rendkívül részletes és megbízható adatbázis a mezőgazdasági területek ammóniaháztartásról, a mérési adatok alapján pedig kifejlesztették a fluxust leíró kompenzációs pont modellt (ld. 21. old.).

Európai füves területek (természetes vagy természetközeli rétek és mezőgazdasági művelés alatt álló kaszálók és legelők) ammónia háztartását vizsgálta a **GRAMINAE** (GRassland AMmonia Interactions Across Europe) projekt [91]. A projekt keretében hat különböző éghajlatú területen állítottak fel mérőállomásokat, ahol folyamatosan mérték a földfelszín és a légkör közti ammónia kicserélődést, és vizsgálták a fluxust befolyásoló tényezőket. A projektben egy magyar kutatócsoport is részt vett, a magyarországi mérőállomást a Hortobágyon, Püspökladány közelében állították fel [92]. A folyamatos mérések mellett egy három hetes nemzetközi terepi méréssorozatot is végeztek 2000-ben a németországi Braunschweig közelében [93, 94]. A mérések során összesen 14 ammóniamérő műszert használtak (többségében AMANDA, vagy hasonló elven működő műszereket), amelyekkel egy mezőgazdasági területen (egy állattenyésztő telep közelében elhelyezkedő kaszálón) különböző pontokon mérték az ammónia koncentrációt és fluxust. Az állattenyésztő teleptől különböző távolságokban mért koncentráció adatok alapján vizsgálták a telep ammónia kibocsátását, valamint a kísérlet során a területet lekaszálták, majd műtrágyázták, így lehetőség volt a különböző mezőgazdasági műveletek ammónia koncentrációra és fluxusra gyakorolt hatásának vizsgálatára is.

Az 5. ábrán látható néhány mérési eredmény, melyek jól mutatják a különböző mezőgazdasági műveletek hatására kialakult ammónia koncentráció és fluxus jellemző nagyságrendjét [95]. Az ammónia háttérkoncentrációja a vizsgált területen és időszakban néhány ppbV, és kismértékű ammónia ülepedés történik. Kaszálás után a koncentráció

kismértékben emelkedik, a fluxus pedig irányt vált. Ammónia kibocsátás történik, nagyobb részben a növényzet kaszálás miatt megváltozott nitrogénháztartása miatt, kisebb részben a területen hagyott lekaszált fű bomlásának következtében. Az ábrán jól látható az ammónia kibocsátás jellemző napi menete is: a kibocsátás nappal történik, amikor a növények gázcsere-nyílásai nyitva vannak. Műtrágyázás hatására tovább nő a koncentráció és az ammónia kibocsátás, hiszen ilyenkor a talaj nitrogéntartalma jelentősen növekszik, a felesleges nitrogént pedig a növényzet nem használja fel, hanem ammónia formájában bocsátja a levegőbe. A műtrágyázás után mért ammónia koncentráció kb. egy, a fluxus legalább két nagyságrenddel nagyobb a kísérlet elején mért háttérértékeknél. Ez a különbség a mérési adatok számában is megfigyelhető: a kisebb koncentrációk és fluxusok mérése nehezebb feladat, gyakrabban előfordul, hogy a mérőműszer pontatlansága, kisebb hibája miatt nem használhatók az adatok.



5. ábra: Az ammónia koncentráció ( $c$ ) és fluxus ( $F$ ) változása különböző mezőgazdasági műveletek hatására, egy németországi kaszálón végzett kísérlet során. a) kaszálás előtt, b) kaszálás után, c) műtrágyázás után, a különböző színek különböző kutatócsoportok által üzemeltetett AMANDA mérőműszerek által mért adatokat jelölik [95].

A nitrogén körforgás átfogó, európai szintű vizsgálatát célozza a 2006 februárjában indult **NitroEurope** projekt [96]. A projekt keretében végzett egymásra épülő kutatások hat fő csoportba sorolhatók:

- egy, a nitrogénkörforgás és az azt befolyásoló tényezők vizsgálatára szolgáló mérőhálózat létrehozása és működtetése,
- a különböző emberi tevékenységek hatásának vizsgálata terepen végzett kísérleteken keresztül,
- a szén és nitrogén körforgás kisléptékű modellezése,
- tájléptékű vizsgálatok és modellezés,
- a modellek kontinensnyi méretekre történő kiterjesztése,
- az előrejelzések és becslések pontosságának, megbízhatóságának értékelése.

Az adatokat szolgáltató mérőhálózatot különböző felszereltségű és különböző, Európában jellemző éghajlattal és növényzettel rendelkező állomások alkotják. A legnagyobb állomások (összesen 13 darab, ebből 4 erdőben, 3 füves területen, 4 szántóföldön 2 pedig lápos területen található) feladata az összes fontosabb reaktív nitrogénvegyület fluxusának és a szükséges meteorológiai paramétereknek folyamatos, nagy időbeli felbontással történő mérése a projekt teljes időtartama (négy és fél év) alatt. Az egyik ilyen mérőállomás Magyarországon, Bugacon található. A mérőhálózat ezen kívül 8 közepes felszereltségű állomást tartalmaz, melyek feladata a reaktív nitrogénvegyületek koncentrációjának és fluxusának egyszerűbb (olcsóbb és kevésbé munkaigényes) technikákkal, hosszabb (néhány hetes vagy hónapos) időszakokra vonatkozó átlagértékének meghatározása. Végül pedig, a mérőhálózat 58 legkisebb állomásának feladata a reaktív nitrogénvegyületek légköri koncentrációjának és a talaj szén- és nitrogéntartalmának havi átlagértékeinek mérése.

A projektben négy magyarországi kutatócsoport is részt vesz, melyek feladata a bugaci mérőállomás működtetése és az adatok feldolgozása, előkészítése a mérési adatokra épülő elemzést, modellezést végző kutatók számára. A Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportjának feladata ezen belül egy ammónia koncentráció és fluxus mérésére alkalmas mérőműszer fejlesztése, és a műszer Bugacon történő működtetése.

Az előző fejezetekben részletezett okok miatt a levegő ammónia koncentrációjának és fluxusának mérése még nem megoldott feladat, jelenleg is több kutatócsoport foglalkozik ammóniamérő műszerek fejlesztésével. Az újonnan fejlesztett műszerek gyakorlati alkalmazhatóságát laboratóriumi és terepi összehasonlító mérésekkel vizsgálják. A fent felsorolt nemzetközi projektek egyik fontos feladata nagyobb, nemzetközi összehasonlító mérések szervezése, melyek alapján a különböző mérési technikák összehasonlíthatók.

Az egyik legkorábbi összehasonlító mérést az 1990-es évek elején, Hollandiában végezték [44]. A mérés célja egy automata légszennyezettség-mérő hálózat számára megfelelő ammóniamérő műszer kiválasztása volt. A méréssorozatban hat műszer vett részt: egy denuderes mintavételen alapuló, on-line elektrokémiai analízissel működő AMANDA műszer, három kemilumineszcenciás elven működő műszer, melyek közül kettőt dúsító adszorberrel egészítettek ki ( $V_2O_5$  ill.  $WO_3$ ), egy szén-dioxid lézer fényforrással működő fotoakusztikus műszer és egy szabad fényutas optikai abszorpciós spektrométer. Laboratóriumi és terepi összehasonlító mérések során vizsgálták a hat műszer pontosságát, stabilitását, mérési tartományát és a levegő gyakori szennyezőire való keresztérzékenységet. A méréssorozat eredményei azt mutatták, hogy az AMANDA műszerek megfelelnek a mérőhálózat által támasztott követelményeknek, ezért 1992-ben ilyen műszerekkel szereltek fel 8 hollandiai mérőállomást [60]. A többi műszer esetében azonban hiányosságokat tapasztaltak; a kemilumineszcenciás műszerek szelektivitása nem megfelelő a nitrogén-oxidokra, salétromsavra és az ammónium aeroszolokra fennálló jelentős keresztérzékenységük miatt, a két optikai elvű műszer pedig az optikai elemek bonyolultsága és érzékenysége miatt nagyon gyakori karbantartást, ellenőrzést igényel.

A GRAMINAE projekt keretében végzett összehasonlító mérés eredményei (5. ábra) is bizonyítják, hogy az ammónia koncentráció és fluxus mérése nem tekinthető megoldott feladatnak, még a hasonló működési elvű, de különböző kutatócsoportok által üzemeltetett műszerekkel mért adatok között is lehetnek nagy, akár többszörös különbségek. Ez a megfigyelés felhívja a figyelmet arra, hogy az AMANDA típusú mérőműszerek üzemeltetése nagy körültekintést igényel, és egyúttal indokoltá teszi más, egyszerűbben kezelhető mérőműszerek fejlesztését.

A 2005-ben indult NitroEurope projekt keretében szintén több összehasonlító mérést végeztek. Whitehead és munkatársai ólom-só diódalézer és kvantum kaszkád lézer fényforrással működő optikai abszorpciós spektrométereket hasonlítottak össze egy AMANDA mérőműszerrel, terepi körülmények között a skóciai Easter Bush mérőállomáson [18]. A három műszer által mért ammónia koncentráció adatok közötti korreláció nagyon jó volt, az optikai abszorpciós műszerek azonban 30-40%-kal kisebb koncentrációt mértek (az eltérést nagyrészt mintavételi problémák okozták). A projekt svájci mérőállomásán (Oensingen) szintén végeztek összehasonlító mérést [105]. A mérésben két elektrokémiai analízist használó mérőműszer (Airmonia és GRAEGOR) mellett egy kémiai ionizációs tömegspektrométer vett részt. Az eredmények azt mutatják, hogy megfelelő mintavétel esetén mindhárom műszer alkalmas lehet a környezeti levegő ammóniatartalmának mérésére.

### 3. Célkitűzés

Az utóbbi években az ammónia, mint légszennyező anyag egyre több figyelmet kap. Környezeti hatásainak pontos felméréséhez elengedhetetlen az ammónia légköri koncentrációjának és a földfelszín és a légkör közti kicserélődésének (az ammónia fluxusnak) megfelelő pontosságú, hosszú távú mérése. A jelenleg rendelkezésre álló mérőműszerek azonban csak részben felelnek meg a környezetvédelmi célú mérés követelményeinek: a kevés karbantartást igénylő, automatikus műszerek mérési pontossága csak néhány speciális alkalmazás követelményeinek felel meg, a pontos mérőműszerek pedig meglehetősen érzékenyek a különböző környezeti hatásokra és több ellenőrzést, karbantartást igényelnek, mint ami a környezetvédelmi mérőállomásokon általában biztosítható.

A Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportjának eredményei bizonyítják, hogy a diódalézeres fotoakusztikus spektroszkópia terepi körülmények között is alkalmas lehet nagy mérési pontosságot igénylő feladatok elvégzésére. Ennek egy példája a csoport által korábban fejlesztett vízgőzmérő műszer, amely a CARIBIC (Civil Aircraft for Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container) program keretében több éve működik utasszállító repülőgépeken, és a klímakutatók számára értékes mérési adatokat szolgáltat a felső troposzféra vízgőztartalmáról [24]. Ezen kívül több ipari alkalmazás igazolja, hogy a diódalézeres fotoakusztikus spektroszkópia alkalmas különböző gázkomponensek koncentrációjának akár ppmV pontosságú mérésére, terepi körülmények között is [26, 97].

A csoportban korábban megépített diódalézeres fotoakusztikus ammóniamérő rendszer [35, 79] kimutatási határa azonban nem felel meg a környezetvédelmi célú ammónia koncentráció és fluxus mérések által támasztott követelményeknek. A műszer mérési pontosságát legalább két nagyságrenddel kell növelni, aminek egy lehetősége a dúsítással történő mintaelőkészítés.

***Célul tűzöm ki az ammónia légköri koncentrációjának és fluxusának mérésére alkalmas, automatikus működésű és kevés karbantartást igénylő mérőműszer megépítését és gyakorlati alkalmazhatóságnak bizonyítását.***

A kitűzött cél elérése érdekében az alábbi részfeladatokat kell elvégezni:

1. Az ammónia gáz fázisban történő dúsítására alkalmas adszorber anyagának kiválasztása, és egy olyan adszorber elkészítése, ami alkalmas fotoakusztikus mérőrendszerek mérési pontosságának legalább két nagyságrenddel történő növelésére.
2. Az elkészített adszorber beépítése a fotoakusztikus ammóniamérő rendszerbe, a mérőrendszer optimális működési paramétereinek meghatározása, és a műszer automatikus működésű, terepi körülmények között is használható prototípusának megépítése.
3. A dúsító adszorberrel kiegészített ammónia koncentráció mérő műszert alkalmassá tétele az ammónia fluxus mérésére.
4. Az elkészített mérőműszer kalibrációja, mérési pontosságának és megbízhatóságának értékelése terepi körülmények között, referencia műszerek segítségével végzett összehasonlító mérések alapján.
5. A műszer gyakorlati alkalmazhatóságának bizonyítása különböző területeken végzett ammónia koncentráció- és fluxusmérésekkel.

## 4. Új tudományos eredmények

### *4.1. Fotoakusztikus ammóniamérő műszer mérési pontosságának növelése dúsító adszorber beépítésével*

A (4) egyenlet szerint a fotoakusztikus mérőrendszerek érzékenysége növelhető (és ezáltal az (5) egyenlet alapján a kimutatási határ csökkenthető) a mikrofon érzékenységének ( $M$ ) vagy a fényforrás teljesítményének ( $P$ ) növelésével, illetve a fényforrás hullámhosszának jobb megválasztásával ( $\alpha_m$  növelése). Elvileg mindhárom út járható, azonban általában meglehetősen bonyolult és drága alkotóelemek (pl. optikai mikrofon, szén-dioxid lézer) beépítésével valósíthatók meg, ami megnehezíti a mérőműszer gyakorlatban, terepi körülmények között történő alkalmazását.

A mérési pontosság növelésének létezik egy további módja is: az analitikai kémiában rutinszerűen alkalmazott dúsítás. A dúsítás gázfázisú fotoakusztikus spektroszkópia esetén olyan adszorberrel valósítható meg, ami a gázmintából megköti a mérendő komponenst, és a megkötött anyag az adszorber fűtésével gáz fázisban visszanyerhető. Dúsítás esetén a mérési folyamat két részre osztható: az első, mintavételi periódus során nagy mennyiségű gázt szívunk át az adszorberen, amiből az megköti a mérendő komponenst; az ezt követő mérési periódusban pedig az adszorbert fűtve felszabadítjuk a megkötött anyagot és kis áramlási sebességgel a mérőkamrába vezetjük. Ilyen módon a mintavétel során az adszorberen átszívott nagy térfogatú gázból a mérendő komponenst 2–3 nagyságrenddel kisebb térfogatban, ezáltal 2–3 nagyságrenddel nagyobb koncentrációban kapjuk vissza.

A dúsítás a mérőrendszer érzékenységén kívül általában annak szelektivitását is növeli. Egy alkalmasan választott adszorber a mérendő gázból szelektíven, csak a mérendő komponenst köti meg, más komponenseket nem vagy csak sokkal kisebb mértékben dúsít. Ilyen szelektív adszorber lehet az ammónia esetében bármilyen savas anyag, mivel az ammónia a légkör gyakorlatilag egyetlen bázikus komponense.

A szakirodalomban számos példa található ammóniamérő műszerek érzékenységének dúsítással történő növelésére. Az ammónia nagy adszorpciós képességének köszönhetően dúsítására alkalmasak a legegyszerűbb kromatográfiás töltetek (szilikagél, Chromosorb, Porasil), amit használtak gázkromatográf [98], és fotoakusztikus mérőrendszer [99] érzékenységének növelésére is. Szintén alkalmasak az ammónia dúsítására különböző fém-oxidok, melyek savas tulajdonságaik következtében szelektív adszorberként működnek. A 80-as években kemilumineszcenciás ammóniamérő műszerek érzékenységének növelésére használtak volfrám-, vanádium- és molibdén-oxidos adszorbereket [100, 101, 102, 103].



#### 4.1.1. A dúsításhoz használt adszorber elkészítése

Kísérleteim során a fent említett adszorberek közül választottam ki a fotoakusztikus mérőrendszer kimutatási határának csökkentésére legalkalmasabbat.

Az első kísérletek során szilikagél adszorbert használtam. Ennek hátránya azonban, hogy az ammóniát fiziszorpcióval köti meg, ami viszonylag gyenge kötést jelent, ezért könnyen, akár mintavétel közben is lemosódhat a már megkötött ammónia egy része az adszorberről. Tapasztalataim szerint az adszorber ammóniamegkötő kapacitása sem elegendően nagy, és fűtéssel a megkötött ammónia csak lassan, 5-10 perc alatt szabadítható fel az adszorberről. A szilikagél adszorber tehát nem alkalmas a fotoakusztikus mérőrendszer kimutatási határának kellő mértékű csökkentésére.

A fém-oxidos adszorberek a szilikagélnél erősebben, kemiszorpcióval kötik meg az ammóniát és savas tulajdonságuknak köszönhetően szelektívek is. Hátrányuk viszont, hogy magas hőmérsékleten oxidáló katalizátorként működnek, elősegítik az ammónia nitrogén-monoxiddá történő oxidációját, ezért nem biztos, hogy a megkötött ammónia oxidáció nélkül felszabadítható az adszorberről. A fent említett három leggyakrabban használt fém-oxid közül először volfrám-oxiddal végeztem kísérleteket, mivel irodalmi adatok alapján a három anyag közül a volfrám-oxid esetében következik be legmagasabb hőmérsékleten az oxidáció.

Az adszorbereket a Braman és munkatársai által kidolgozott módszer alapján készítettem el [100]. Üvegcsövek belső felületét vontam be volfrám-oxid réteggel, az alábbi eljárással. Első lépésként a csövek falára volfrám réteget párologtattam egy halogén izzókból kisserelt izzószárlól. Az izzószálat rögzítettem az üvegcső tengelyében, és egy tartályban helyeztem el, melyben kb. 10 mbar-ra csökkentetem a nyomást. Az izzószálat a rajta átfolyó árammal vörös izzásig hevítve néhány perc alatt kialakul az üvegcső belső felületén egy átlátszatlan, sötétszürke volfrámréteg. Az így kapott, volfrámréteggel bevont üvegcsövet kivettem a vákuum kamrából, eltávolítottam belőle az izzószálat, és fűtőszálat csavartam köré. A cső két végén 1,5-1,5 cm-t szabadon hagytam, és ezekről a részekről lemostam a volfrámréteget. Az üvegcsövet a fűtőszál segítségével szobalevegőn  $\sim 350^{\circ}\text{C}$ -ra fűtöttem, aminek hatására a kialakult volfrámréteg oxidálódott, halványsárga volfrám-oxiddá alakult. Az elkészített adszorber szilikoncsövekkel csatlakoztatható a fotoakusztikus műszer gázkezelő rendszerébe és az oxidáláshoz is használt fűtőszállal fűthető. Az adszorber fényképe a 6. ábrán látható.

Különböző hosszúságú és keresztmetszetű üvegcsövek belső felületét vontam be volfrám-oxiddal. A kísérletek során 15 cm hosszú 5 mm belső átmérőjű adszorberekkel sikerült a legnagyobb dúsítási arányt elérnem. Az adszorberrel végzett mérések alapján megállapítottam, hogy a volfrám-oxid alkalmas az ammónia gáz fázisban történő dúsítására, a

ammóniamegkötő képessége azonban néhány hét után jelentősen csökken, ezért csak rövidebb mérésekre alkalmas. Hosszabb távú mérésekhez más adszorbert kell keresni.



6. ábra: A dúsításhoz használt volfrám-oxidos adszorber fényképe

Keuken és munkatársai [102] vanádium-pentoxidos adszorberrel több hónapig végeztek folyamatos méréseket, és azt tapasztalták, hogy az adszorber ammóniamegkötő képessége ez idő alatt nem változott. Adszorberként üvegből készült gyűrűs denudert használtak, amelynek belső felületét vizes vanádium-pentoxid szuszpenzióval öblítették át, majd az adszorber felmelegítésével rögzítették a vanádium-pentoxid réteget felületen. Az adszorbert egy kemilumineszcenciás nitrogén-monoxid detektorral használták, ezért a mintavételt követően az adszorbert egy kályha segítségével olyan magas hőmérsékletre ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ) fűtötték, ahol a megkötött ammónia nemcsak felszabadul az adszorberről, hanem nitrogén-monoxiddá oxidálódik.

Hosszabb távú mérésekhez a Keuken és munkatársai által használthoz hasonló adszorbert készítettem, azonban mind az adszorber geometriáján, mind a vanádium-pentoxid réteg előállításának módján változtattam. A vanádium-pentoxidos adszorberekhez is a volfrám-oxid esetén bevált geometriát használtam, 15 cm hosszú, 5 mm belső átmérőjű üvegcső belső felületét vontam be vanádium-pentoxiddal és az adszorber fűtését a körécsavart fűtőszállal oldottam meg. A vanádium-pentoxid réteget ammónium-metavanadát telített vizes oldatából készítettem: az oldattal átöblítettem az üvegcsövet, majd a fűtőszál segítségével  $\sim 350^\circ\text{C}$ -ra hevítettem. Ezen a hőmérsékleten az ammónium-metavanadát vanádium-oxiddá alakul. Az eljárást néhányszor megismételve a cső falán vörösesbarna vanádium-oxid réteg alakul ki, amely a szuszpenzióból készített rétegnél egyenletesebb és stabilabb. A üvegcsövet ezután 10 percig fűtöttem  $350^\circ\text{C}$ -on, miközben levegőt áramoltattam át rajta, így a bevonat maradéktalanul sárga színű vanádium-pentoxiddá alakult. Az elkészült adszorber fényképe a 7. ábrán látható. A mérések során az adszorbert  $\sim 350^\circ\text{C}$ -os hőmérsékletre fűtöttem, ezen a hőmérsékleten felszabadul az adszorberről a mintavétel során megkötött ammónia, de még nem oxidálódik. Megállapítottam, hogy a vanádium-pentoxid is alkalmas az ammónia gáz fázisban történő dúsítására, és a vanádium-pentoxidos dúsító adszorberek ammóniamegkötő képessége több hónapig állandó. A vanádium-pentoxidos és a volfrám-oxidos adszorberek

ammóniamegkötő képessége között nem tapasztaltam mérhető különbséget, a fotoakusztikus mérőműszer érzékenysége a két adszorberrel hasonló, különbség csak az adszorberek élettartamában van.

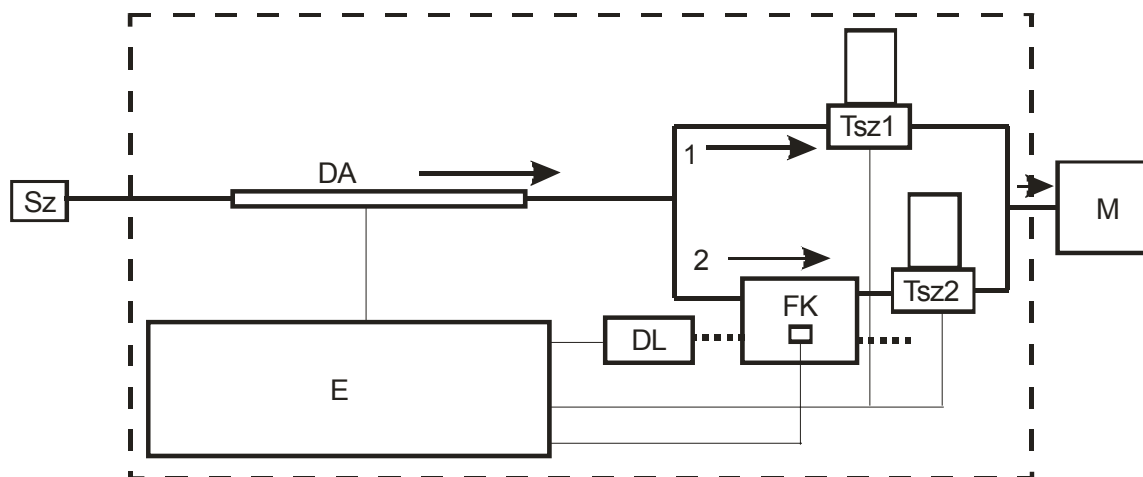


7. ábra: A vanádium-pentoxidos dúsító adszorber fényképe

#### 4.1.2. Dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus ammóniamérő műszer építése

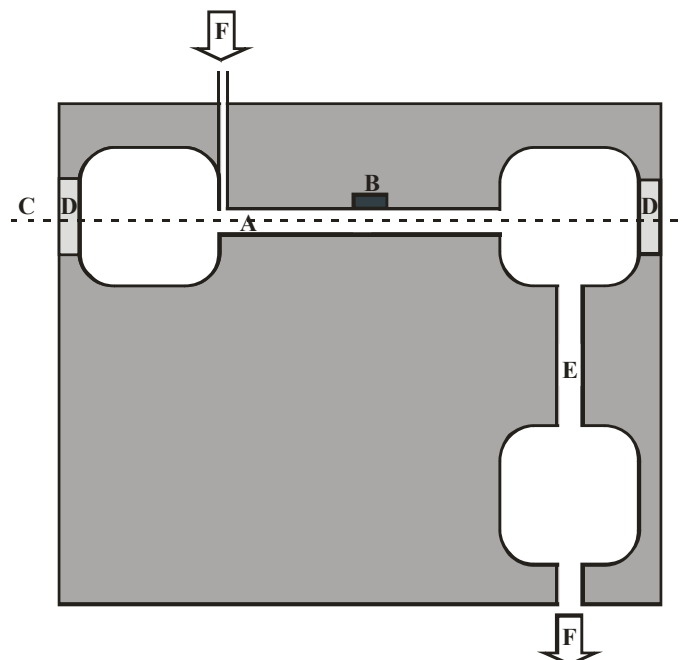
##### *A mérőrendszer felépítése*

A dúsító adszorber beépítését a fotoakusztikus mérőműszerbe a 8. ábra szerint valósítottam meg. A mérőrendszert egy  $60 \times 45 \times 35$  cm méretű, vízálló, fűthető műszerdobozba építettem. A műszerdobozon kívül egy külön, vízálló tokban helyezkedik el a gázáramlást biztosító membránszivattyú (az ábrán M). Szintén a műszerdobozon kívül található a mintavételhez használt 8 mm belső átmérőjű Teflon mintavevő cső. A mintavevő cső az adszorpciós veszteségek csökkentése érdekében fűtőkábel segítségével  $50^{\circ}\text{C}$ -ra fűthető és a cső végén  $1\text{ }\mu\text{m}$  pórusméretű Teflon szűrő (Sz) található, ami az aeroszolok zavaró hatását csökkenti. A mintavevő cső után, a műszerdobozban található a dúsító adszorber (DA), és ezután a gázkezelő rendszert egy T elem két ágra osztja. Az ábrán 1.-el jelölt ágon történik a mintavétel, és a mintavételhez szükséges áramlási sebesség a TSz1-gyel jelölt tömegáramlás-szabályzóval állítható be. A mintavételt követő mérés a 2.-vel jelölt ágon történik. Az adszorberről felszabaduló ammónia keresztülhalad a fotoakusztikus kamrán (FK), ahol a mérés történik, az áramlási sebesség pedig a TSz2 jelű tömegáramlás-szabályzóval szabályozható.



8. ábra: A dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus mérőműszer sematikus rajza. Sz: szűrő, DA: dúsító adszorber, TSz1 és TSz2: tömegáramlás-szabályzó, FK: fotoakusztikus kamra, DL: diódalézer, M: membránszivattyú, E: elektronikai egység. A vastag vonalak gázvezető csöveket, a vékony vonalak elektromos vezetékeket jelölnek, a szaggatott keret pedig egy vízálló, fűthető műszerdobozt. A nyilak a gázáramlás irányát mutatják.

A fotoakusztikus kamra (FK) felépítése lényegében megegyezik a 2. ábrán bemutatott kamra felépítésével: egy 4 cm hosszú, 4 mm átmérőjű rezonátort tartalmaz, amelyhez akusztikus szűrő csatlakozik. A fotoakusztikus jelet a rezonátor közepén elhelyezett elektrét mikrofón (Knowles Electronics, EK 23029) méri. A kamrán a dúsítással történő mérés speciális követelményeinek megfelelően kisebb változtatásokat hajtottam végre (ld. 9. ábra).



9. ábra: A mérésekhez használt fotoakusztikus kamra sematikus rajza. A: rezonátor, B: mérőmikrofón, C: lézervfény, D: ablak, E:  $\lambda/4$  akusztikus szűrő, F: gáz be- és kivezető nyílás.

A dúsító adszorber fűtésével kapott gázminta mindössze néhányszor  $10\text{ cm}^3$  térfogatú, és ammóniatartalma a környezeti levegő ammóniatartalmának több százszorosa. A méréshez ezt a gázmintát a lehető legkisebb veszteséggel kell a fotoakusztikus kamrába juttatni, amit elsősorban az adszorpció-deszorpció folyamatok nehezítenek. Ahhoz, hogy a lehető legkisebbre csökkentsem az adszorpció okozta veszteségeket és megakadályozzam a minta felhígulását, elkeveredését az akusztikus szűrőben, a dúsítás után kapott gázt nem az akusztikus szűrőn keresztül, hanem közvetlenül, a 9. ábrán látható módon, egy  $\sim 1\text{ mm}$  átmérőjű lyukon keresztül vezettem a rezonátorba. A későbbi mérések során megállapítottam, hogy ez a módosítás jelentősen csökkenti az adszorpció okozta veszteségeket, de nem befolyásolja a kamra akusztikai tulajdonságait. Az adszorpció okozta veszteségek további csökkentése érdekében a kamra Teflonból készült és a körécsavart fűtőszál segítségével  $50^\circ\text{C}$ -ra fűthető.

Az adszorpció okozta veszteségek további csökkentése érdekében a dúsító adszorber és a fotoakusztikus kamra közötti távolságot is a lehető legrövidebbre csökkentettem: a TSz2 jelű tömegáramlás-szabályzót a kamra után helyeztem el és a dúsító adszorbert a kamrával egy mindössze néhány cm hosszú,  $1\text{ mm}$  belső átmérőjű Teflon csővel kötöttem össze.

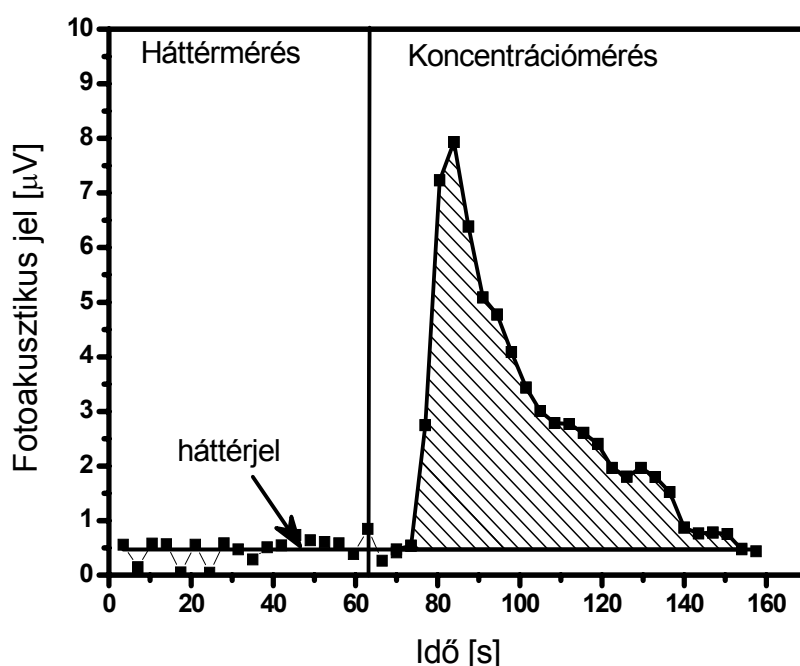
A mérésekhez használt fényforrás megegyezik a diplomamunkám során használttal [79]. Telekommunikációs célra gyártott elosztott visszacsatolású diódalézer használtam (FOL15DCWD-A82-19560-A, Furukawa Inc., a 8. ábrán DL), melynek hullámhossza  $1530,9$  és  $1533,4\text{ nm}$  között folyamatosan hangolható, a lézer hőmérsékletének ( $\sim 0,1\text{ nm}/^\circ\text{C}$  mértékben) vagy áramának ( $\sim 0,01\text{ nm}/\text{mA}$  mértékben) változtatásával. Méréseim során a lézer hőmérsékletét úgy állítottam be, hogy a kibocsátott fény hullámhossza a lézer működési tartományába eső legerősebb ammónia abszorpcióos vonal hullámhosszával essen egybe ( $1531,7\text{ nm}$ ), a fény hullámhosszának modulálását pedig a lézer áramának modulálásával oldottam meg.

A mérőrendszer részegységeinek vezérlését a Videoton Holding Zrt. és a Fotoakusztikus Kutatócsoport munkatársai által közösen fejlesztett integrált elektronikai egység végzi (a 8. ábrán E). Az elektronikai egység a lézer vezérlése és a mikrofons jelének feldolgozása mellett számos kiegészítő funkciót is ellát: a tömegáramlás-szabályzók vezérlését, a dúsító adszorber fűtésének be- és kikapcsolását, valamint a fotoakusztikus kamra és a műszerdoboz hőmérsékletének szabályzását. Az elektronikai egység ezen kívül elvégzi a mérési adatok kiértékelését (ld. később), és előre meghatározott kalibrációs paraméterek segítségével az ammónia koncentráció kiszámítását. A fent leírt feladatok elvégzése egy előre megírt program alapján, automatikusan történik.

### ***A mérés menete, az adatok kiértékelése és az optimális működési paraméterek meghatározása***

A mérési ciklus három részre osztható: az első lépés a mintavétel, mely során nagy mennyiségű levegő áramlik át az adszorberen; ezután következik a mérés, azaz az adszorber felmelegítése és a felszabaduló ammóniának a fotoakusztikus kamrában történő mérése; a harmadik lépés pedig az adszorber lehűtése és előkészítése a következő mérési ciklusra.

A mintavétel során az adszorberen átszívott levegő ammóniatartalma a mérési ciklus második szakaszában, az adszorber fűtésekor felszabaduló ammóniának a fotoakusztikus kamrán történő áthaladása során kapott mérési görbe alapján számítható ki. A 10. ábra egy tipikus mérési görbét mutat.



10. ábra: A mérési ciklus második részében, a dúsító adszorber fűtésével kapott koncentrált gázmintának a fotoakusztikus kamrán való áthaladása során kapott mérési görbe. Az adszorber fűtésének bekapcsolását a függőleges vonal jelzi, és a sátozott terület arányos az adszorber által a mintavétel során megkötött ammónia mennyiségével.

A mérés két részre osztható: háttérmérésre és koncentrációmérésre. A háttérmérés során az adszorber szobahőmérsékletű, és a levegő a koncentrációméréshez használt kis áramlási sebességgel áramlik át rajta. Az így kapott mérési pontok átlaga adja a háttérjelet (a 10. ábrán vízszintes vonal jelöli). Nagyjából egy perc háttérmérés után következik az adszorber fűtése. A felszabaduló ammónia néhány másodperc múlva eléri a fotoakusztikus kamrát, és a kamrán való áthaladása során egy csúcs jelenik meg a fotoakusztikus jelben. A csúcs után a jel egy-másfél perc alatt visszatér a háttérszintre. A görbe alatti terület arányos az

adszorberről felszabaduló ammónia mennyiségével. A görbe alatti területet a mintavétel során az adszorberen átszívott levegő térfogatával elosztva a levegő ammónia koncentrációjával arányos mennyiséget kapunk, melynek mértékegysége  $\mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Ezt a mennyiséget a későbbiekben a fotoakusztikus műszer válaszjelének nevezem.

A 10. ábrán látható görbe alatti terület nagyságát jelentősen befolyásolja a dúsító adszorber fűtési hőmérséklete. Alacsonyabb hőmérsékleten a megkötött ammóniának csak egy része szabadul fel az adszorberről, ezért a görbe alatti terület kisebb lesz. Magas hőmérsékleten szintén csökken a görbe alatti terület, mivel a felszabaduló ammónia egy része nitrogén-oxidá oxidálódik. Kísérleteim során azt tapasztaltam, hogy  $\sim 350^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleten a legnagyobb a görbe alatti terület (azaz ezzel a fűtési hőmérséklettel érhető el a legnagyobb érzékenység), ezért ezt a hőmérsékletet használtam a mérések során az ammónia adszorberről történő felszabadításához.

A mérési periódus során használt áramlási sebesség szintén befolyásolja a görbe alatti terület nagyságát és a görbe alakját. Minél kisebb az áramlási sebesség, annál kisebb térfogatban (és ezáltal nagyobb koncentrációban) nyerhető vissza az adszorberről felszabaduló ammónia. A kisebb áramlási sebesség viszont hátrányos a kamra falán lejátszódó adszorpciós–deszorpciós folyamatok szempontjából, a fotoakusztikus jel a maximumot követően nagyon lassan csökken, ezért jelenősen nő a méréshez szükséges idő. A mérések során a  $15\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  áramlási sebességet találtam optimálisnak. Ekkor a mért fotoakusztikus jel 10-15 másodperc alatt eléri a maximumot és kb. másfél perc alatt visszatér a háttérszintre, azaz a teljes görbe felvétele a koncentrációmérést megelőző háttérméréssel együtt kb. három percre tart.

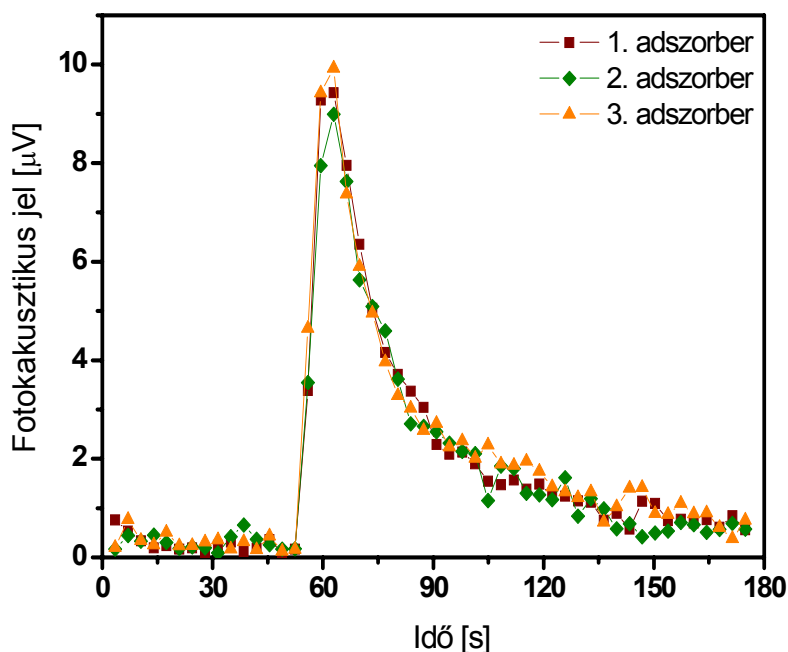
A kimutatási határ csökkentése és a mérési pontosság növelése az adszorberen megkötött ammónia mennyiségének növelésével érhető el, ezért a mintavétel során célszerű minél nagyobb áramlási sebességet használni. Az adszorber ammóniamegkötő hatásfoka ugyan csökken az áramlási sebesség növelésével, de a megkötött ammónia mennyiségének emiatti csökkenése kisebb, mint a nagyobb áramlási sebességnek köszönhető nagyobb mintatérfogat okozta növekedés. A nagyobb áramlási sebesség a szűrőn és a mintavevő cső falán bekövetkező adszorpció miatti veszteséget is csökkenti. A mérések során  $4\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  mintavételi sebességet használtam.

A mérést követően az adszorber szobahőmérsékletre történő lehűtéséhez három percre van szükség.

#### 4.1.3. A dúsító adszorber tulajdonságainak vizsgálata

A dúsító adszorberek gyakorlati alkalmazása előtt fontos ismerni az egyes adszorberek közötti esetleges különbségeket, mivel ez határozza meg, hogy szükséges-e megismételni a kalibrációt az adszorber cseréjét követően. További fontos paraméter a műszer dinamikus tartománya, azaz az a koncentráció tartomány, amelyen belül a műszer válaszjele és a levegőminta ammónia koncentrációja között lineáris összefüggés van.

Első lépésként az adszorberek készítésének reprodukálhatóságát vizsgáltam. Ugyanazzal az eljárással több adszorbert készítettem, majd azonos ammónia koncentráció és mintavételi idő mellett összehasonlítottam a különböző adszorberekkel kapott mérési görbéket. A 11. ábra három különböző adszorberrel kapott mérési görbét mutat.



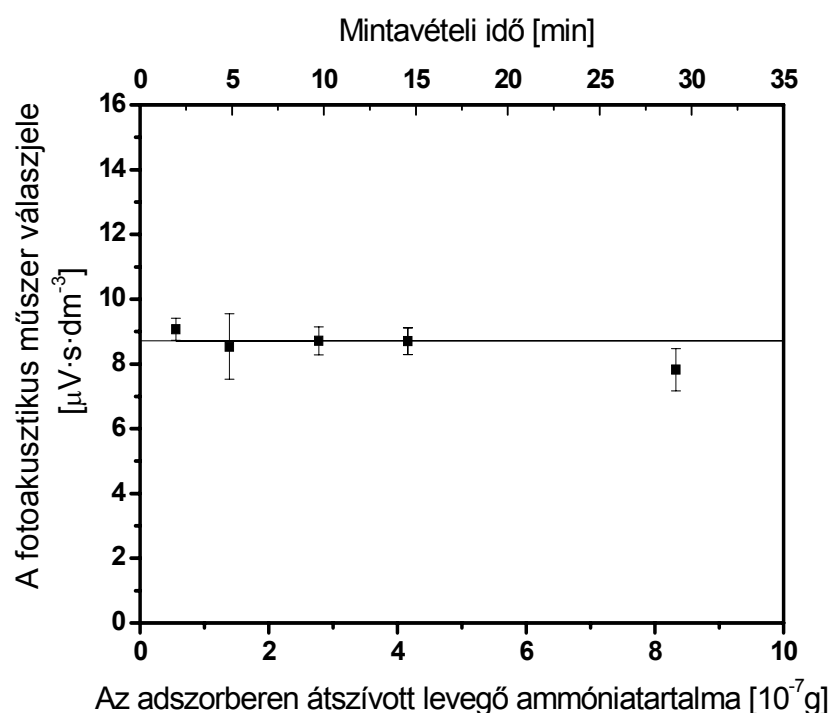
11. ábra: Három különböző dúsító adszorberrel kapott mérési görbe azonos ammónia koncentráció és mintavételi idő esetén

Az ábrán látható, hogy a görbék alakja megegyezik, és a görbe alatti területek között kevesebb, mint 5% eltérés van. Ez a meglepően jó egyezés igazolja, hogy az adszorberek készítésekor elegendő a bevonat vastagságát és egyenletességét szemmel ellenőrizni, nincs szükség a rétegvastagság és a réteg minőségének pontosabb vizsgálatára, szabályozására. A kalibrációt azonban célszerű megismételni a dúsító adszorber cseréjét követően, és ezzel ellenőrizni az új adszorbert.

Következő lépésként vizsgáltam a mérőműszer dinamikus tartományát. A fotoakusztikus mérőrendszerek dinamikus tartománya kivételesen széles, tipikusan négy-öt nagyságrend, ezért a dúsító adszorberrel kiegészített mérőrendszer dinamikus tartományát



valószínűleg az adszorber határozza meg. A dúsító adszorberek kapacitása véges, és csak abban az esetben van lineáris összefüggés az egységnyi levegőből megkötött ammónia mennyisége és a koncentráció között, ha a megkötött ammónia mennyisége jóval kisebb az adszorber kapacitásánál. Méréseim során ellenőriztem, hogy a terepi mérések során várható ammónia koncentrációk esetén teljesül-e ez a feltétel. A méréseket egy zárt szobában végeztem, ahol a levegő ammóniatartalma állandó, 10 ppbV körüli volt, és az adszorber által megkötött ammónia mennyiségét a mintavételi idő változtatásával változtattam. A mérések eredménye a 12. ábrán látható.



12. ábra: Az adszorber fűtésekor kapott mérési görbe alatti terület az adszorberben átszívott levegő ammóniatartalmának függvényében

Látható, hogy a mért jel a vizsgált, kb. egy nagyságrendnyi tartományban nem függ az adszorberben átszívott levegő mennyiségétől. Ahhoz, hogy a műszer dinamikus tartományát tovább növeljem, a mintavételi időt a levegő ammónia koncentrációjának függvényében változtattam; nagyobb koncentrációk esetén rövidebb, kisebb koncentrációk esetén hosszabb mintavételi időt használtam. A következő fejezetben bemutatott mérések során a mintavételi idő 2–24 perc között változott (ami 8-30 perc teljes mérési időt jelent). A mintavételi idő kiszámítása és beállítása is az elektronikai egység segítségével, automatikusan történt, az adott mérési ciklust megelőző mérési ciklus során mért koncentráció alapján.

#### 4.1.4. A műszer kalibrációja

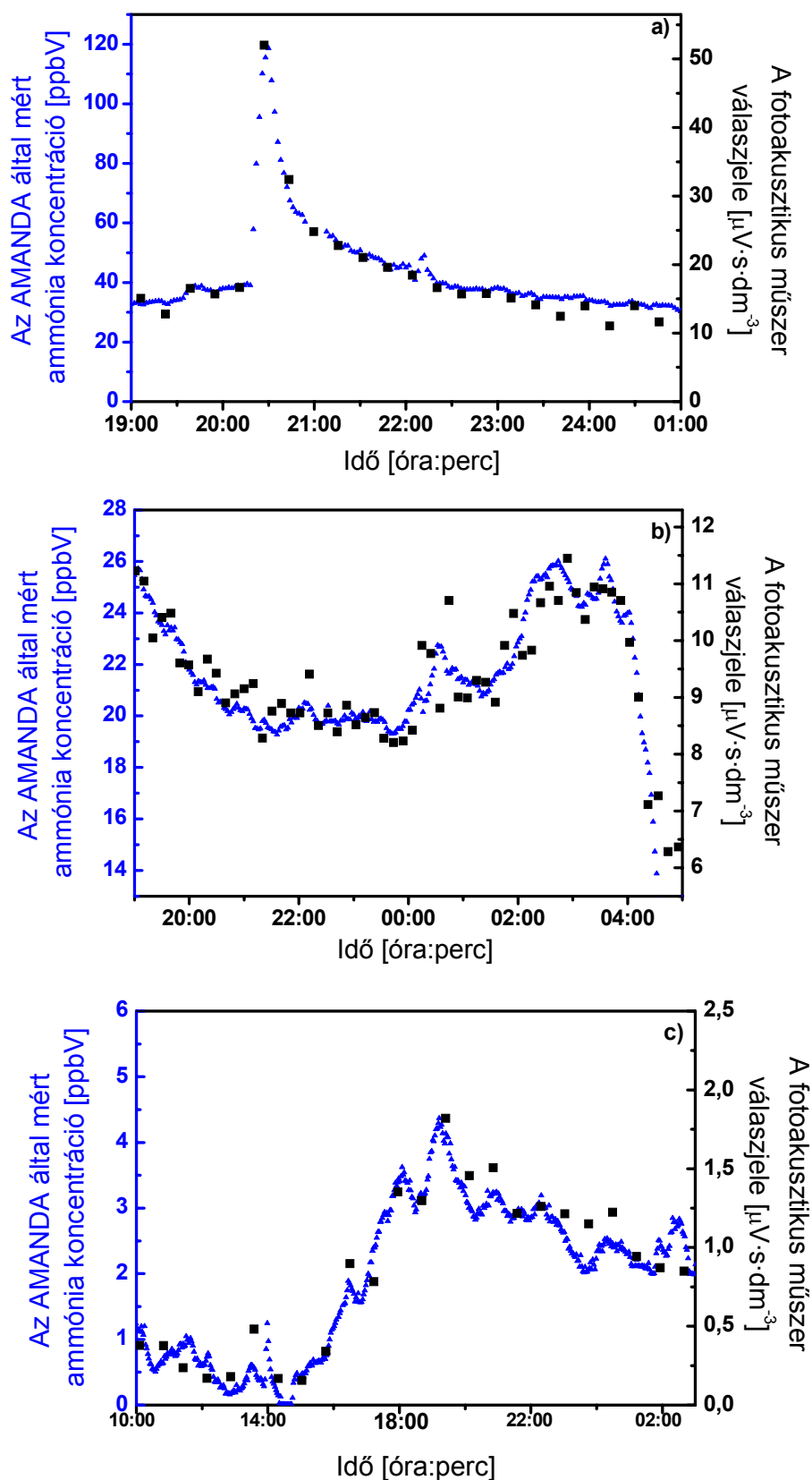
Ammónia esetén a gázkeverékekkel végzett kalibráció, főleg alacsony koncentrációk esetén nehezen kivitelezhető. A 2.1.4. fejezetben leírtakból következik, hogy gázkeverékek előállításakor az ammóniának a csövek és az áramlási sebességet szabályzó elemek (tömegáramlás-szabályzók, tűszelepek) falán történő adszorpciója miatt a mérőkamrába jutó gáz összetétele más lehet, mint amit a beállított áramlási sebességek alapján várnánk. További nehézséget okoz a hígításhoz használt gáz előállítása, hiszen nagyon tiszta, ppbV alatti ammónia koncentrációjú gázra van szükség. Ezen nehézségek kiküszöbölhetők, ha ismert összetételű kalibráló gázkeverékek helyett a környezeti levegőt használjuk, és ammóniatartalmát a kalibrálandó műszerrel párhuzamosan egy megfelelő referencia műszerrel is mérjük.

Az elkészített műszer kalibrációjához az utóbbi módszert alkalmaztam. A kalibrációt több napig tartó folyamatos mérésekkel végeztem, három különböző koncentráció tartományban. Referenciaként egy AMANDA műszert [57] használtam, melyet 3–4 naponta ammónium-klorid oldatokkal kalibráltam.

Az első mérést a laboratóriumban végeztem, ahol a levegő ammónia koncentrációja viszonylag magas, 30-40 ppbV volt. A műszerek közelében egy szalmiákszesszel töltött üveget helyeztem el, amelyet a mérés során néhány percre kinyitottam, így gyors és nagymértékű koncentrációváltozást idéztem elő. A mérés egy néhány órás szakasza a 13.a ábrán látható, feketével a fotoakusztikus műszer válaszjele (jobb oldali skála), kékkel pedig az AMANDA által mért ammónia koncentráció (bal oldali skála).

Ezt követően az egyetem Dóm téri épületének tetején végeztem méréseket, ahol az ammónia koncentráció alacsonyabb, a városokra jellemző 10-20 ppbV közötti volt (13.b ábra).

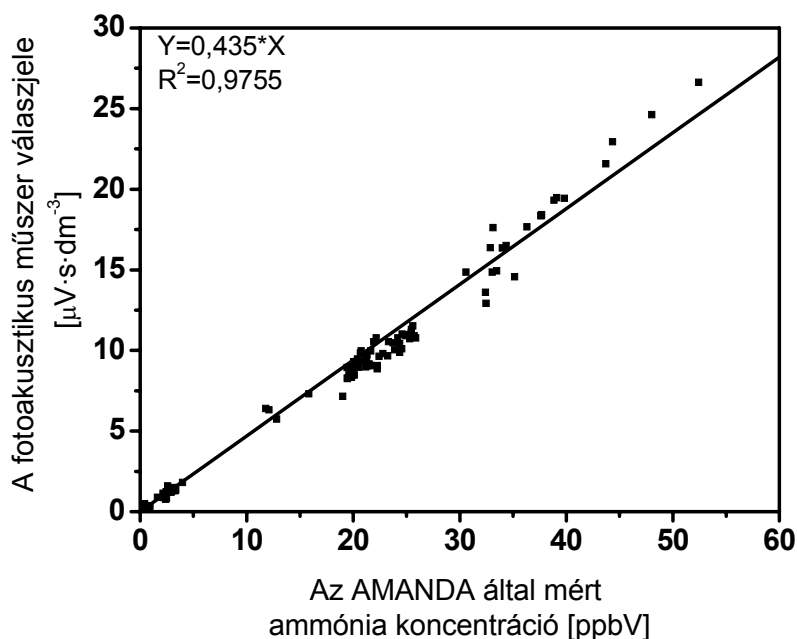
Végül pedig a szegedi repülőtéren, az ammónia magyarországi háttérkoncentrációjánál alig magasabb tartományban végeztem méréseket (13.c ábra).



13. ábra: A fotoakusztikus műszer válaszele (fekete négyzetek) és az AMANDA által mért ammónia koncentráció (kék háromszögek) különböző koncentráció tartományokban végzett mérések során. Az ábrán a több napos mérések egy-egy néhány órás szakasza látható.

Az ábrákon látható, hogy a fotoakusztikus műszer válaszjele és az AMANDA által mért koncentráció közötti egyezés mindhárom koncentráció-tartományban nagyon jó.

A kalibrációs egyenest (14. ábra) a három különböző koncentráció tartományban végzett mérésorozat eredményeiből szerkesztettem. Az AMANDA által mért ammónia koncentrációt a fotoakusztikus műszer mintavételi periódusainak idejére átlagoltam, és az így kapott átlagos koncentráció értékek függvényében ábrázoltam a fotoakusztikus műszer válaszjelét.



14. ábra: A 13. ábrán bemutatott mérések eredményeiből szerkesztett kalibrációs egyenes

Mivel a dúsítást alkalmazó mérőrendszerek precizitása és a legkisebb kimutatható koncentráció függ a mintavétel során az adszorberen átszívott levegő mennyiségétől, az ilyen műszereket jobban jellemzi a legkisebb kimutatható anyagmennyiség (MDA). Ez a legkisebb kimutatható koncentrációhoz hasonlóan számítható ki:

$$MDA = \frac{3\sigma'}{m}, \quad (19)$$

ahol  $\sigma'$  a nulla koncentráció esetén kapott görbe alatti terület szórása ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}$  mértékegységben),  $m$  pedig a kalibrációs egyenes meredeksége ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{ppbV}^{-1}$ ). A számítás során a nulla koncentráció mellett mért szórásat technikai okokból a nulla mintavételi idővel mért jel szórásával helyettesítettem, és  $7 \mu\text{V}\cdot\text{s}$  értéket kaptam. A 14. ábrán látható kalibrációs görbe meredeksége  $0,435 \mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{ppbV}^{-1}$ . Ezek alapján legkisebb kimutatható ammónia mennyisége  $1,7 \text{ nmol}$ , azaz  $29 \text{ ng}$ , ami  $24$  perces mintavételi idő ( $30$  perc teljes mérési idő) esetén  $0,5 \text{ ppbV}$  legkisebb kimutatható koncentrációt jelent. Összehasonlításként a korábban

megépített, dúsító adszorber nélküli fotoakusztikus ammóniamérő műszerrel kimutatható legkisebb koncentráció 50 ppb [79]. A dúsító adszorber beépítésével tehát két nagyságrenddel csökkentettem a legkisebb kimutatható koncentrációt.

#### **4.1.5. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása**

1. Az ammónia dúsítására alkalmas, volfrám-oxid illetve vanádium-pentoxid alapú adszorbereket készítettem, amelyeket beépítettem egy diódalézeres fotoakusztikus ammóniamérő rendszerbe. Kísérleti úton igazoltam, hogy dúsító adszorber beépítésével jelentősen csökkenthető a mérőrendszerrel kimutatható legkisebb ammónia koncentráció. Megállapítottam, hogy a vanádium-pentoxid dúsító adszorberek élettartama a volfrám-oxid alapúaknál lényegesen hosszabb, több hónap, ezért ez az adszorber alkalmas hosszú távú folyamatos mérésre is [104].

2. Megépítettem a dúsító adszorberrel kiegészített ammónia koncentrációmérő fotoakusztikus műszer terepi körülmények között használható, automatikusan működő változatát, és referencia műszer segítségével kalibráltam. Terepi körülmények között, különböző koncentráció-tartományokban végzett kalibráció alapján megállapítottam, hogy a mérések során használt 8-30 perces időbeli felbontás mellett a mérőműszerrel kimutatható legkisebb ammónia koncentráció 0,5 ppbV. Ez az érték a dúsító adszorber nélküli fotoakusztikus ammóniamérő műszerénél két nagyságrenddel alacsonyabb [104].

## ***4.2. A dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus ammóniamérő műszer gyakorlati alkalmazhatóságának vizsgálata***

A dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus műszer gyakorlati alkalmazhatóságát terepen végzett mérésekkel vizsgáltam. Ebben a fejezetben három mérés eredményeit mutatom be: egy három hetes nemzetközi összehasonlító mérés, egy egy hetes, mezőgazdasági területen végzett mérés és egy több éves, folyamatos mérés eredményeit. Ezeket a méréseket a fotoakusztikus műszer továbbfejlesztett, háromcsatornás, koncentráció gradiens mérésre alkalmas változatával végeztem (ld. 4.3.2. fejezet), de ebben a fejezetben csak az egyik csatornán mért koncentráció adatokat mutatom be. A műszer három csatornáján mért koncentrációk közötti egyezést a 4.3.3. fejezetben elemzem, a fluxusmérés eredményeit pedig a 4.3.4. fejezetben mutatom be.

### **4.2.1. A skóciai Easter Bush mérőállomáson végzett nemzetközi összehasonlító mérés**

A 2.2 fejezetben részletezett okok miatt a levegő ammónia koncentrációjának mérése még nem megoldott feladat, jelenleg is több kutatócsoport foglalkozik ammóniamérő műszerek fejlesztésével. A különböző – főleg spektroszkópiai – mérési technikák és mérőműszerek gyors és folyamatos fejlődése miatt indokolt újabb összehasonlító méréseket végezni. A NitroEurope projekt keretében 2008. augusztus 20. és szeptember 4. között Skóciában szerveztek összehasonlító mérést. A mérés célja a projekt keretében az ammónia koncentráció mérésére használt, illetve újonnan fejlesztett műszerek összehasonlítása volt. A kísérletben a korábbi összehasonlító mérésekhez képest (ld. 2.2.4. fejezet) lényegesen több, összesen 11 ammóniamérő műszer vett részt, köztük a dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus műszer.

#### ***A mérőállomás és a mérés menete***

A három hetes mérésre a skóciai Easter Bush mérőállomáson (55°52' É, 3°12' Ny, 190 m) került sor, Edinburgh-tól 10 km-re délre. A mérőállomástól keletre, kb. 1 km távolságban húzódnak a Pentland Hills 500 m magas dombjai. A mérőállomáson 1998 óta folynak ammónia koncentráció és fluxus mérések, a GRAMINAE [106] és a NitroEurope projekt [96] keretében, és több kisebb összehasonlító mérést is végeztek már az állomáson [18, 84, 87].

A mérőállomás intenzív mezőgazdasági területen helyezkedik el, két, kb. 5 ha területű legelő határán. A legelőket azonos módon művelik, juhokkal és marhákkel legeltetik, és

évente három alkalommal műtrágyázzák. A környező legelőket szintén hasonló módon művelik. A terület jellemző növényfaja (>90%) az angolperje (*Lolium perenne*). A mérőállomás környékéről készült légifelvétel a 15. ábrán látható.

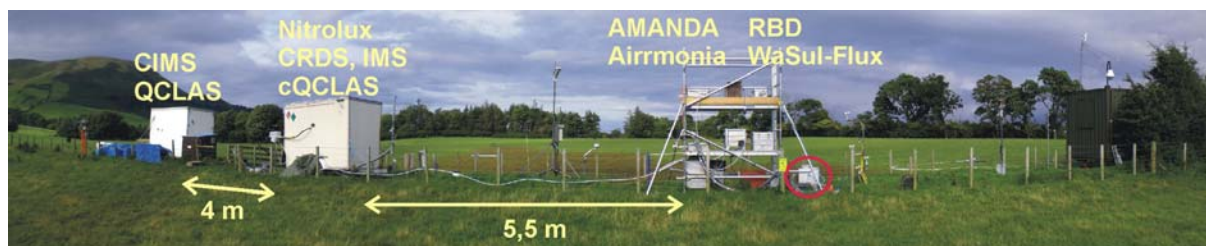
A mérés ideje alatt az időjárás hűvös és nedves volt, 12,8°C-os átlaghőmérséklettel és számos kisebb esőzéssel (0-4,9 mm/h). Az uralkodó szélirány délnyugati volt, 3 m/s átlagos szélereősséggel. Az esős idő miatt a levegő relatív páratartalma a mérés ideje alatt végig magas volt, 58-100% között változott.



15. ábra: Az Easter Bush mérőállomás környezetéről készült légifelvétel. A piros keret mutatja a két legelőt, melyek határán helyezkedik el az állomás (az ábrán ponttal jelölve).

A kísérletben összesen 11 műszer vett részt, melyek 8 különböző mérési technikán alapulnak. Az egyes mérési technikák részletes leírása a 2.2.2. fejezetben található, a műszerek legfontosabb jellemzőit pedig a 2. táblázatban foglaltam össze. A műszereket a két legelőt elválasztó kerítés mentén állítottuk fel (ld. 16. ábra). A tizenegy mérőműszer közül öt (AMANDA, Airrmonia, RBD, WaSul-Flux, OP-FTIR) a szabadban, valódi terepi körülmények között működött, hatot (QCLAS, cQCLAS, CRDS, Nitrolux, IMS, CIMS) pedig a mérőállomáson felállított zárt konténerekben helyeztek el.

A levegő mintavétel a különböző műszerekhez azonos, 1,1 m-es magasságban történt. A két legelőre augusztus 28-án 35 kgN/ha karbamid alapú műtrágyát szórtak.



16. ábra: Az Easter Bush mérőállomás az összehasonlító mérésben résztvevő műszerekkel. A rövidítések magyarázata a 2. táblázatban található. A dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus műszert (WaSul-Flux) a piros kör jelzi.

### Mérési eredmények

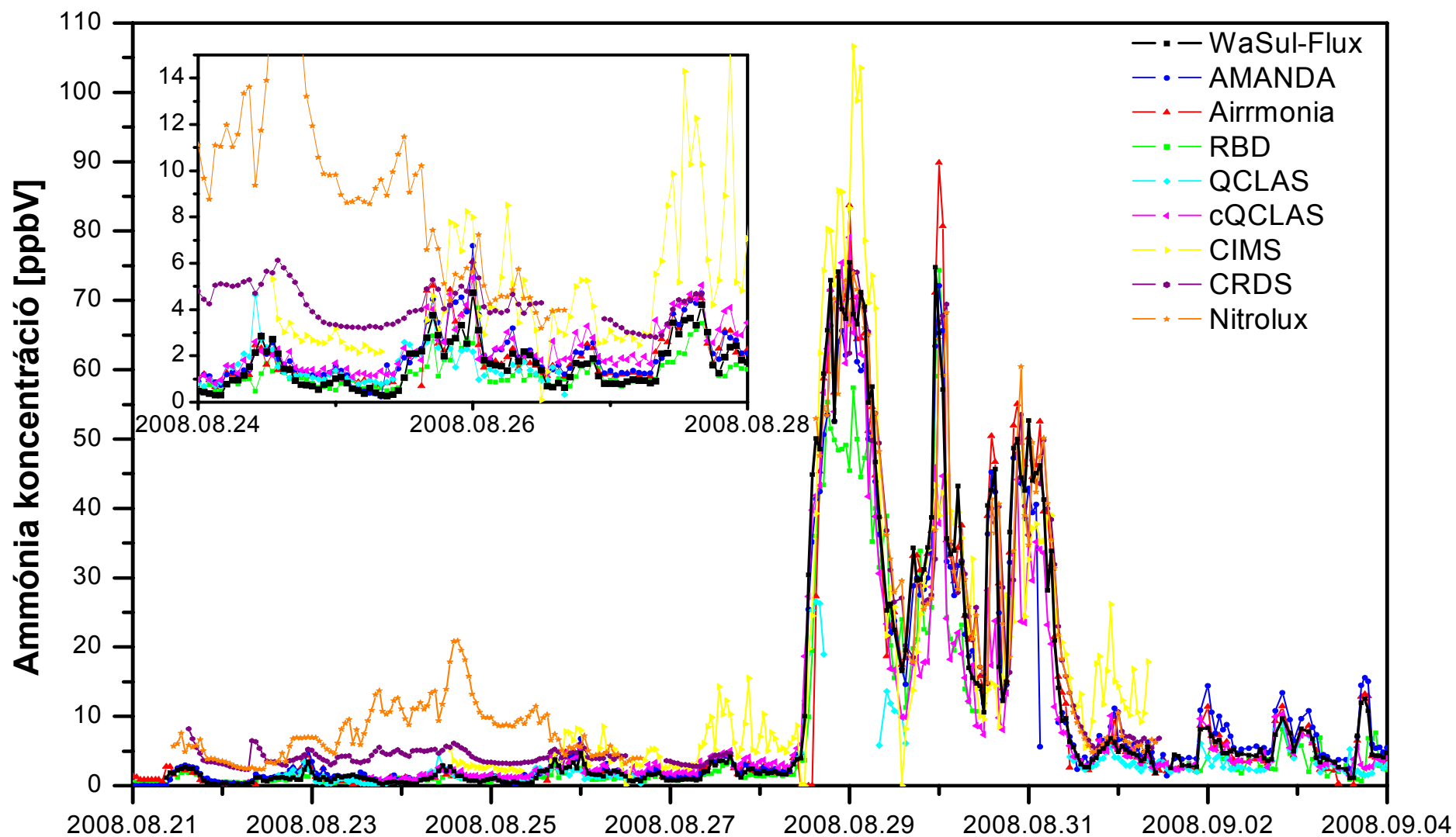
A különböző időbeli felbontással működő műszerek által mért koncentráció adatokból egy órás átlagokat számoltunk, ezek az egy órás átlagok láthatók a 17. ábrán. Az IMS és OP-FTIR műszerek a mérés ideje alatt gyakran meghibásodtak, csak nagyon kevés megbízható mérési adatot szolgáltatottak, ezért a két műszer adatait nem tüntettem fel az ábrán. A QCLAS szintén nem működött a magasabb koncentrációk esetén. A Nitrolux és CRDS műszerek a mérés elején lényegesen nagyobb koncentrációkat mértek, mint a többi műszer, ezt a hibát azonban a mintavételi cső elején elhelyezett szűrők szennyezettsége okozta, a szűrők cseréje után (augusztus 27.) a többi műszerrel egyező koncentráció értékeket mértek. A CIMS műszer által mért értékek szórása nagyobb, mint a többi műszeré, aminek oka valószínűleg a műszer instabilitása és a háttérmérések nem megfelelő gyakorisága. A fent említett, egyes műszereket érintő problémáktól eltekintve a mért koncentráció adatok között jó egyezést tapasztaltunk.

Az egyes műszerek pontosságát és megbízhatóságát egy referencia koncentrációval történő összehasonlítással vizsgáltuk. A referencia koncentrációt az adott időpontban működő műszerek által mért koncentráció értékek átlaga adta, ennek függvényében ábrázoltuk az egyes műszerek által mért koncentrációt, és a kapott pontokra egyenest illesztettünk. Az összehasonlítást elvégeztük az összes mérési adatra, majd külön a 10 ppbV alatti koncentrációkra is, így két különböző koncentráció tartományban külön vizsgálhattuk az egyes műszerek tulajdonságait. Az illesztett egyenesek meredeksége, tengelymetszete, valamint az egyes műszerek által mért koncentráció értékek és a referencia koncentráció közötti korrelációs együtthatók a 3. táblázatban láthatók.



<i>Műszer</i>	<i>Működési elv</i>	<i>Gyártó, irodalom</i>	<i>Precizitás [ppbV]</i>	<i>Időbeli felbontás [s]</i>
<b>WaSul-Flux</b>	<b>diódalézeres fotoakusztikus spektroszkópia mintadúsítással</b>	SzTE <sup>1</sup> , [104]	0,2-1,0	300-1800
<b>AMANDA</b>	denuderes mintavétel, on-line elektrokémiai analízissel	ECN <sup>2</sup> , [57]	0,02	450
<b>Airrmonia</b>	membrános mintavétel, on-line elektrokémiai analízissel	R&R Mechatronics [61]	0,05	600
<b>RBD</b>	denuderes mintavétel , off-line ionkromatográfiás analízissel	ECN <sup>2</sup> , [107]	0,02	3600
<b>QCLAS</b>	kvantum kaszkád lézeres optikai abszorpciós spektroszkópia	ARI <sup>3</sup> , [18]	0,018	60
<b>cQCLAS</b>	kvantum kaszkád lézeres optikai abszorpciós spektroszkópia	ARI <sup>3</sup> , [19]	0,05	60
<b>OP-FTIR</b>	szabad fényutas Fourier transzformációs optikai abszorpciós spektroszkópia	MIDAC Corp.	nincs adat	120
<b>CIMS</b>	kémiai ionizációs tömegspektrometria	GIT <sup>4</sup> , [64]	0,94	60
<b>CRDS</b>	lecsengési spektroszkópia	Picarro, [74]	0,07	300
<b>Nitrolux</b>	szén-dioxid lézeres fotoakusztikus spektroszkópia	Pranalytica Inc., [76]	0,1	300
<b>IMS</b>	ion mobilitás spektrometria	Bruker Daltonik	nincs adat	60

2. táblázat: Az összehasonlító mérésben résztvevő műszerek legfontosabb tulajdonságai. (<sup>1</sup>Szegei Tudományegyetem, <sup>2</sup>Energy research Centre of the Netherlands, <sup>3</sup>Aerodyne Research Inc., <sup>4</sup>Georgia Institute of Technology).



17. ábra: Az összehasonlító mérésben résztvevő kilenc műszer által mért ammónia koncentráció adatok. A jelmagyarázatban szereplő rövidítések magyarázata a 2. táblázatban található.

	összes adat			10 ppbV alatt		
	meredekség	tengelymetszet [ppbV]	$R^2$	meredekség	tengelymetszet [ppbV]	$R^2$
<b>WaSul-Flux</b>	<b>1,03</b>	<b>-0,69</b>	<b>0,98</b>	<b>0,81</b>	<b>-0,15</b>	<b>0,85</b>
<b>AMANDA</b>	1	0,2	0,99	1,02	-0,08	0,85
<b>Airrmonia</b>	1,13	-0,72	0,98	0,83	-0,02	0,9
<b>RBD</b>	1,07	-0,74	0,94	0,89	-0,33	0,85
<b>QCLAS</b>	-	-	-	0,86	-0,19	0,66
<b>cQCLAS</b>	0,98	-0,72	0,96	0,72	0,71	0,81
<b>CIMS</b>	0,8	2,69	0,84	0,95	1,93	0,65
<b>CRDS</b>	0,99	1,9	0,98	0,5	3,14	0,56
<b>Nitrolux</b>	0,97	1,86	0,98	0,42	3,42	0,52
<b>IMS</b>	-	-	-	1,15	-0,61	0,87

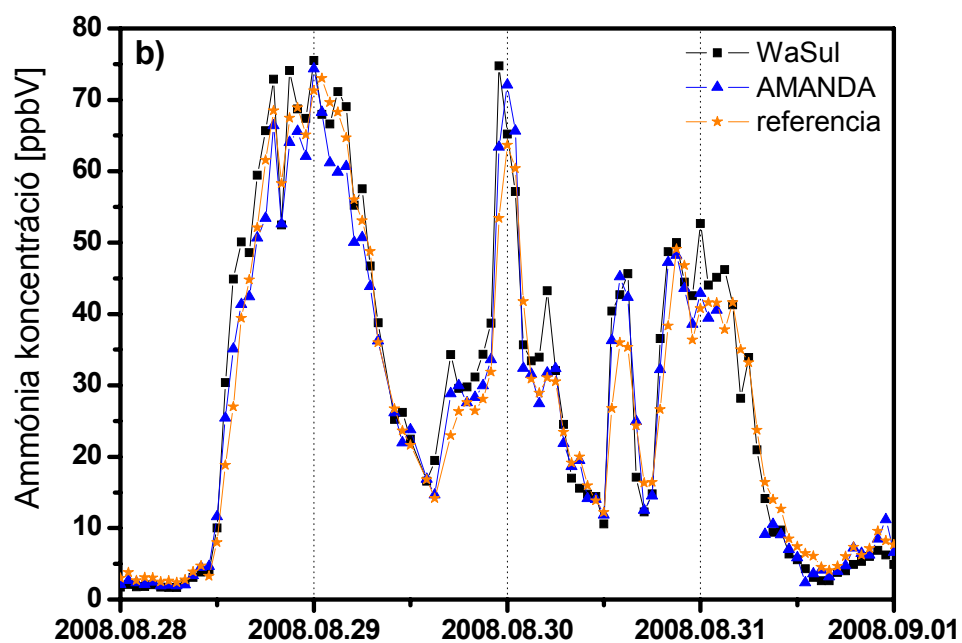
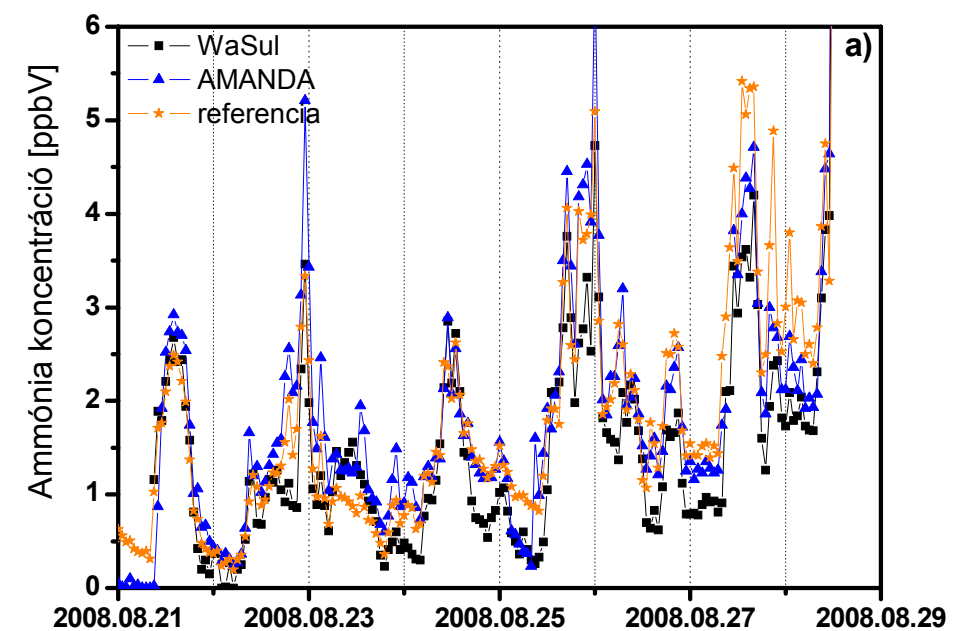
3. táblázat: Az egyes műszerek által mért koncentráció értékeknek a referencia koncentráció függvényében történő ábrázolásával kapott pontokra illesztett egyenesek paraméterei.

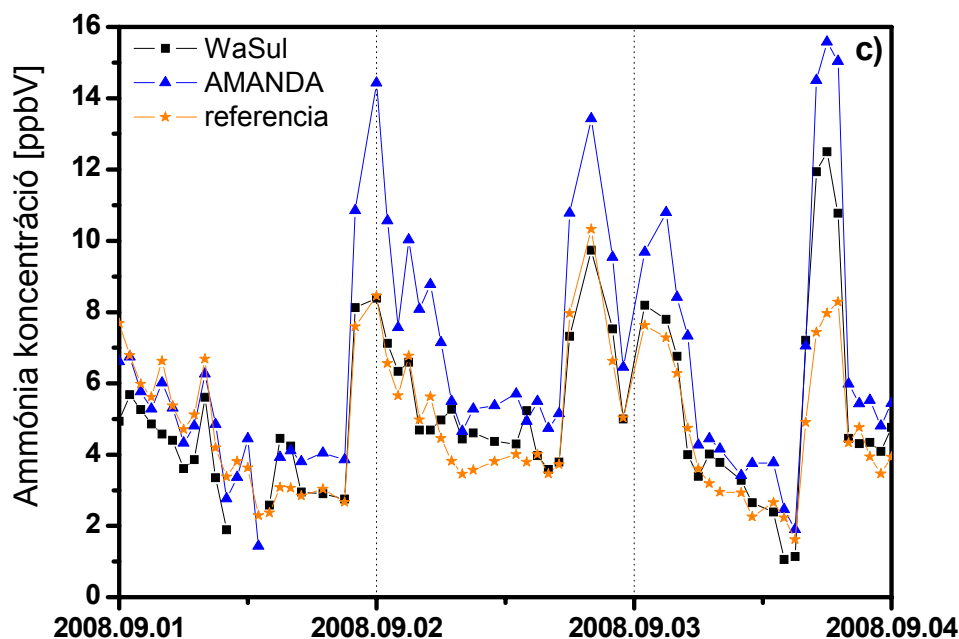
A 3. táblázatban bemutatott adatokból látható, hogy az összes mérési adatot figyelembe véve nagyon jó egyezést találunk a különböző műszerek által mért adatok között (0,8-1,13 közötti meredekségek, 0,84 feletti korrelációs együtthatók). Alacsony koncentrációk esetén az egyezés természetesen rosszabb, de a legtöbb műszer esetén még megfelelő. Néhány műszer esetén tapasztaltunk alacsony koncentrációk esetén jelentős szisztematikus eltérést (a Nitrolux és a CRDS esetén egynél lényegesen kisebb meredekséget és 3 ppbV feletti tengelymetszetet) vagy kisebb korrelációs együtthatót (Nitrolux, CRDS, CIMS, QCLAS).

A referencia koncentráció mellett a legmegbízhatóbbnak tekintett műszer, az AMANDA adataival is összehasonlítottam a fotoakusztikus műszer adatait. A fotoakusztikus műszerrel mért koncentráció értékeket az AMANDA által mért koncentráció függvényében ábrázolva az összes mérési adatot figyelembe véve -0,86 ppbV tengelymetszetű, 1,02 meredekségű egyenes, 10 ppbV alatti koncentrációk esetén pedig -0,06 ppbV tengelymetszetű, 0,77 meredekségű egyenes illeszthető a mérési pontokra.

A 18. ábra a fotoakusztikus műszer és az AMANDA által mért koncentráció értékeket és a referencia koncentrációt mutatja, három különböző koncentráció-tartományban. Az ábrán megfigyelhető, hogy a mérési adatok közötti egyezés mindhárom koncentráció-tartományban jó. A fotoakusztikus műszer ugyan nagyon alacsony, 2 ppbV alatti koncentrációk esetén (18. a ábra) a referencia koncentrációnál és az AMANDA-nál néhány tized ppbV-vel alacsonyabb, magas koncentrációk esetén (18.b. ábra) pedig néhány ppbV-vel magasabb értékeket mért, de ezek a különbségek nem jelentősek. A 18.c. ábra a műtrágyázás után néhány nappal megfigyelt, a háttérértéknél valamivel magasabb koncentráció-tartományt

mutatja (a mérés ezen szakaszában az AMANDA a többi mérőműszernél valamivel magasabb koncentrációkat mért).





18. ábra: A fotoakusztikus műszer és az AMANDA által mért koncentráció, valamint az összes műszer által mért értékekből számított referencia koncentráció a skóciai mérés során a) a műtrágyázás előtt, b) a műtrágyázást követő három napon és c) több nappal a műtrágyázás után.

A három hetes mérés ideje alatt a fotoakusztikus mérőműszer problémamentesen működött, a mintavételhez használt szűrők hetenkénti cseréjén kívül nem volt szükség semmiféle karbantartásra. A 17. és 18. ábrákon és a 3. táblázatban bemutatott eredmények alapján megállapítható, hogy a fotoakusztikus mérőműszer megbízhatóan, megfelelő pontossággal működik, alkalmas környezetvédelmi célú ammónia koncentráció mérésekre.

#### 4.2.2. Egy lengyelországi mezőgazdasági területen végzett mérés

2008 októberében Lengyelországban újabb ammónia fluxus mérést végeztem. A mérésre Choryn falu közelében (52°02'É, 16°46'Ny, 80 m), egy 18 ha területű őszi búza földön, egy szarvasmarha teleptől 120 m-re került sor. A területről készült légifelvétel a 19. ábrán látható. A környező területek szintén mezőgazdasági művelés alatt állnak.

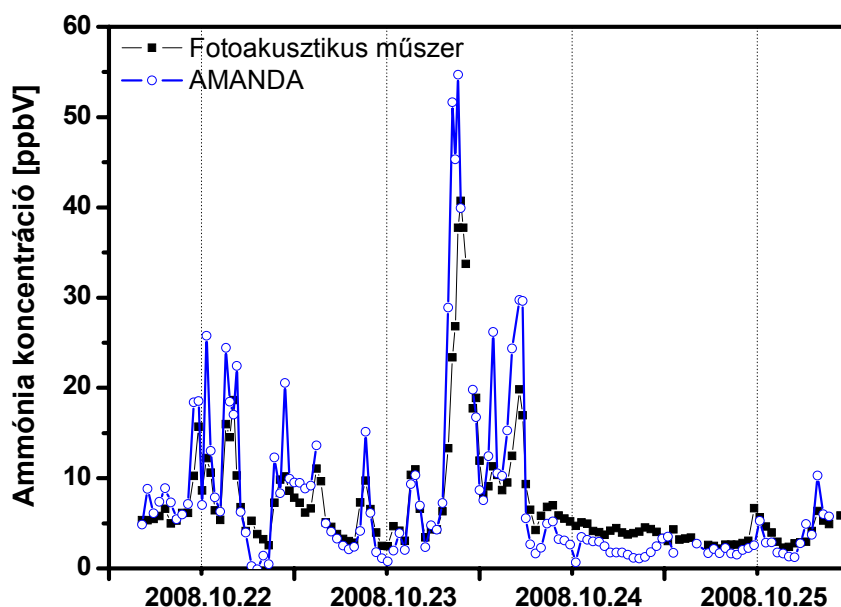
Az időjárás a mérés ideje alatt hideg és napos volt, nappal 10-15°C körüli csúcshőmérsékletekkel, éjszakánként fagyponthoz közeli minimumokkal. Csapadék a héten egyszer fordult elő (október 22-én késő este, 8,6 mm), a levegő páratartalma azonban végig magas volt és éjszakánként gyakran alakult ki köd és harmat.



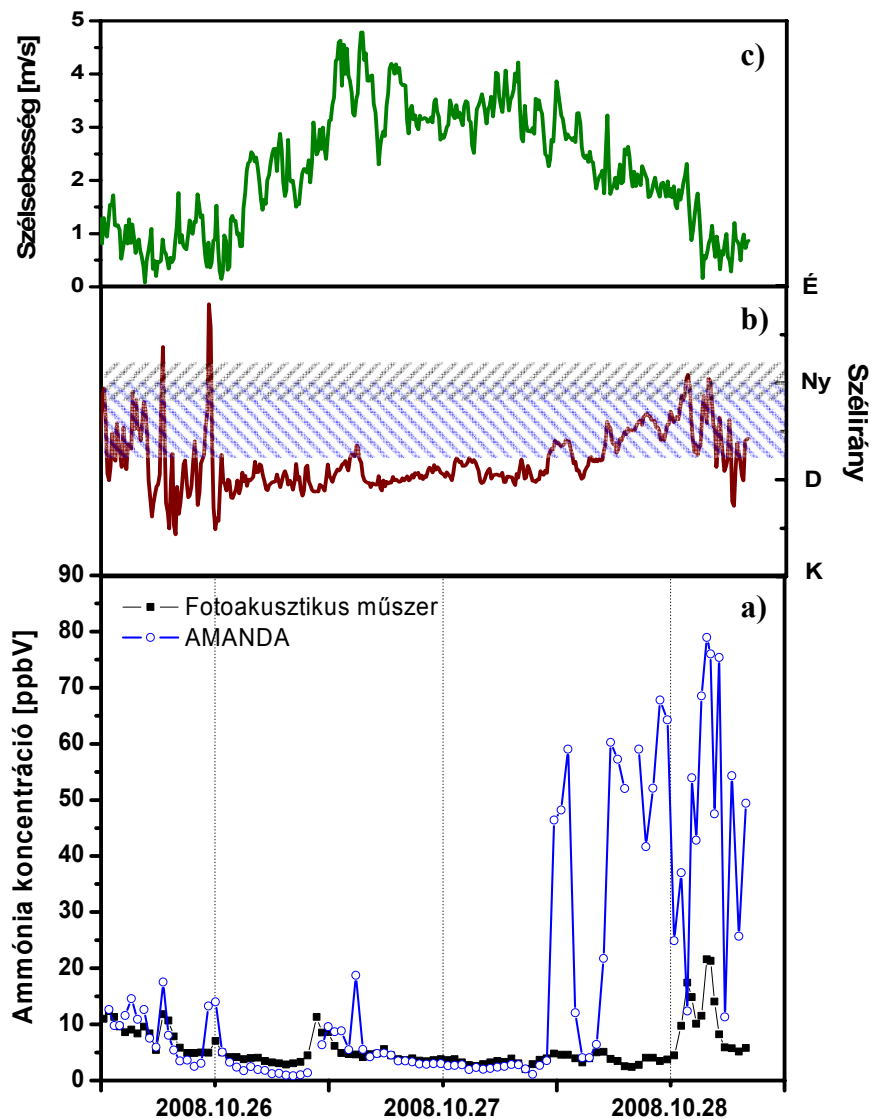
19. ábra: A lengyelországi mérés helyszínéről készült légifelvétel.

A levegő ammónia koncentrációját a fotoakusztikus műszerrel és egy egy mintavevő egységgel működő AMANDA műszerrel mértem. A két műszer a mérés első négy napján egymás mellett, a 19. ábrán 1-essel jelölt ponton működött, majd október 25-én az AMANDA műszert az ábrán 2-essel jelzett pontra telepítettük. A meteorológiai paraméterek mérését az ELTE Meteorológiai Tanszékének munkatársai által felállított mikrometeorológiai mérőállomás végezte az 1-essel jelzett mérési ponton.

A 20. ábra a fotoakusztikus műszerrel és az AMANDA-val mért ammónia koncentráció értékeket mutatja, arra az időszakra, amikor mindkét műszer a 19. ábra szerinti 1-es mérési ponton működött. A két műszerrel mért értékek között jó egyezést tapasztaltam.



20. ábra: A fotoakusztikus műszerrel és az AMANDA-val a 19. ábra szerinti 1-es mérési ponton mért ammónia koncentrációk.



21. ábra: a) A fotoakusztikus műszer és az AMANDA által mért ammónia koncentráció a lengyelországi mérés ideje alatt, amikor a fotoakusztikus műszer a 19. ábra szerinti 1-es ponton, az AMANDA a 2-es ponton működött, b) szélirány és c) szélesség. A b) grafikonon a téglalapok azokat a szélirány-tartományokat előlik, melyek esetén a fotoakusztikus műszer (szürke sávozás) ill. az AMANDA (kék sávozás) a szarvasmarha telep által kibocsátott ammónia csóvában helyezkedik el.

A 21.a. ábra mutatja a fotoakusztikus műszer és az AMANDA által mért ammónia koncentrációt október 25-e után, amikor a fotoakusztikus műszer az 1-es, az AMANDA pedig a 2-es mérési ponton működött. A két különböző ponton mért ammónia koncentrációból, modellszámítások segítségével becsülhető a szarvasmarha telep ammónia kibocsátása. A 21.b. ábrán a szélirányt, a 21.c ábrán pedig a szélességet tüntettem fel. A

21.b. ábrán a szürke és kék sávozott területek jelzik azokat a szélirány-tartományokat, melyek esetén a fotoakusztikus műszer ill. az AMANDA a szarvasmarha telep által kibocsátott ammónia csóvában helyezkedik el. A 21.a. ábrán jól látszik, hogy a szarvasmarha telep felől fújó szél esetén mindkét műszer magasabb ammónia koncentrációt mért, mint más szélirányok esetén.

#### 4.2.3. A bugaci NitroEurope mérőállomáson végzett mérés

A fotoakusztikus műszer hosszútávú megbízhatóságát a NitroEurope projekt bugaci mérőállomásán vizsgáltuk. A műszer egyik prototípusát 2008 júniusában telepítettük a mérőállomásra, ahol azóta is működik. Ebben a fejezetben a 2008. július 1. és 2010. december 31. között mért ammónia koncentráció adatokat mutatom be.

##### *A mérőállomás*

A bugaci mérőállomás (46°41' É, 19°36' K, 110 m) a Kiskunsági Nemzeti Park területén, kontinentális éghajlatú, száraz, homokos területen fekszik. Az állomás környékéről készült légifelvétel a 22. ábrán látható.

A területre jellemző évi középhőmérséklet 10,5°C, az átlagos csapadékmennyiség 530 mm. A talaj csernozjom típusú homoktalaj, melyen gyeptársulás alakult ki, domináns fajai a sovány csenkesz (*Festuca pseudovina*), a keskenylevelű sás (*Carex stenophylla*), a mezei zsálya (*Salvia pratensis*) és a csillagpázsit (*Cynodon dactylon*). A területen évszázadok óta szürkemarkarha legeltetés folyik (0,5-0,8 állat/ha).



22. ábra: A bugaci mérőállomás környékéről készült légifelvétel.

A mérőállomást 2002-ben a Greengrass projekt keretében állították fel. A projekt célja az üvegházhatású gázok művelt gyepterületek és légkör közötti kicserélődésének

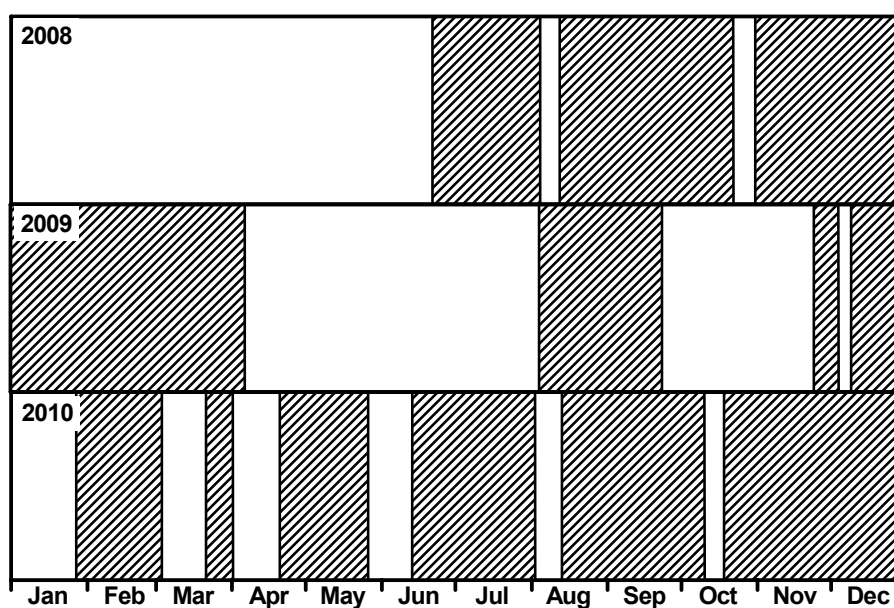


vizsgálata volt. Ennek megfelelően az állomáson különböző mikrometeorológiai paraméterek, sugárzási és energiamérleg komponensek mellett a szén-dioxid és a dinitrogén-oxid fluxusát mérték [108]. 2006 óta az állomás a NitroEurope projekt egy mérőállomása, ezért további műszerekkel szerelték fel. 2006 óta gradiens módszeren alapuló NO, NO<sub>x</sub> és O<sub>3</sub>, valamint ún. statikus kamrákkal végzett NO, N<sub>2</sub>O és CH<sub>4</sub> fluxus mérések is folynak a területen [109].

A fotoakusztikus ammóniamérő műszert szintén a NitroEurope projekt keretében, 2008 júniusában telepítették az állomásra. A műszert egy klimatizált faházban helyezték el, ezért az időjárás viszonyosságai nem jelentettek problémát. A mintavevő csövek 6 m hosszú, 8 mm belső átmérőjű fűtött Teflon csövek. A mintavevő egységek elején elhelyezett Teflon szűrőket kéthetente cserélik, hogy minimalizálják a szűrőn lerakódott aeroszol részecskék által okozott mérési hibát.

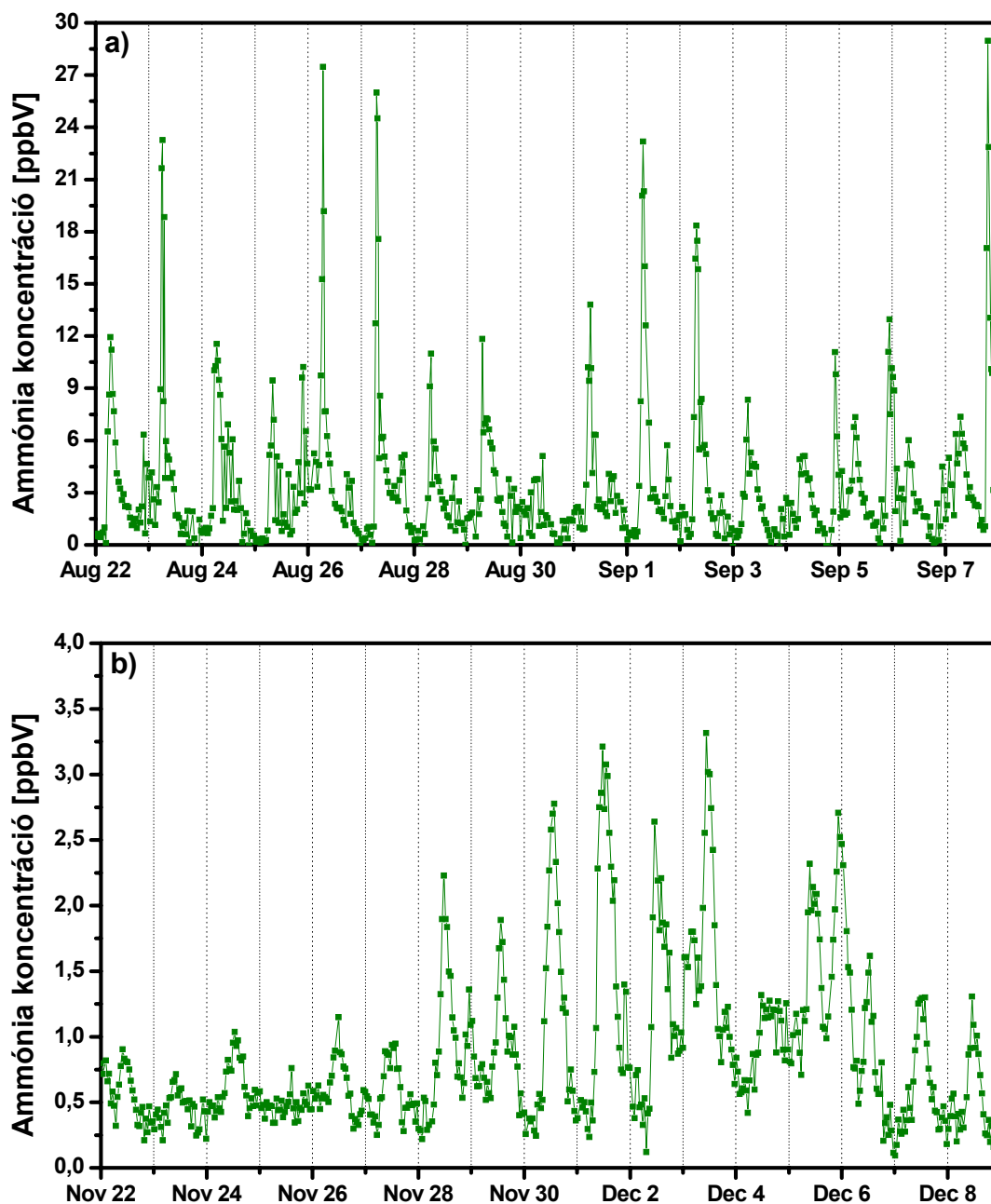
### ***Mérési eredmények***

A 23. ábrán a sátozott terület jelöli azokat az időtartamokat, amikor a műszer megbízható koncentráció adatokat szolgáltatott. 2009 nyarán a műszeren különböző változtatásokat végeztünk, ezért ebben az időszakban nem a bugaci mérőállomáson működött. A rövidebb idejű hiányzó adatokat a mérőállomás áramellátási problémái, nem megfelelő szűrőcsere vagy a műszer karbantartása, kalibrációja okozták. A műszer 2010 végéig összesen 634 napon keresztül, a teljes mérési időszak 69%-ában működött.



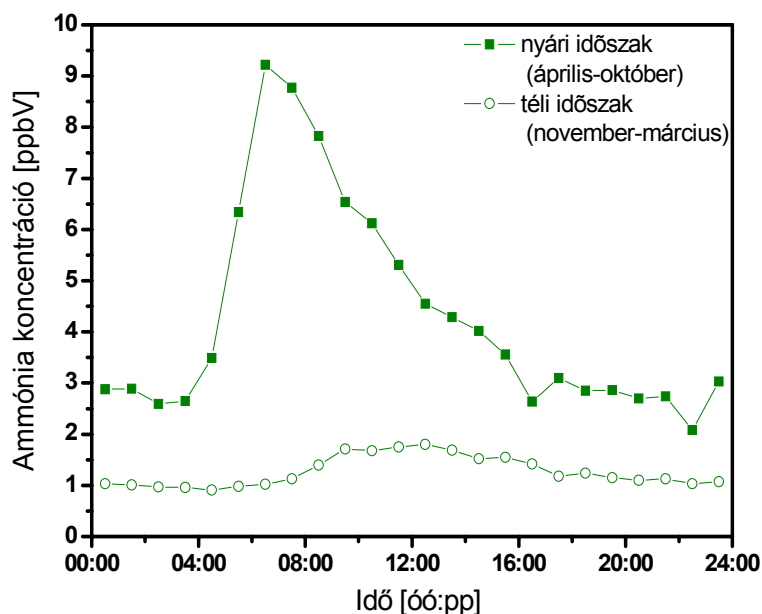
23. ábra: A bugaci mérések időtartama. A sátozott terület jelzi azokat az időszakokat, amikor a fotoakusztikus műszer megbízhatóan működött a bugaci mérőállomáson.

A 24.a és b ábra a mért koncentráció adatokat mutatja egy jellemző nyári és téli időszakra. Az ábrán jól látszik az ammónia koncentráció jellemző napi menete: nappal magasabb, éjszaka alacsonyabb a levegő ammónia koncentrációja. Az ammónia koncentráció éjszaka és hideg téli napokon alacsony, tipikusan 1 ppbV alatti, meleg nyári napokon viszont a növények ammónia kibocsátása és a közelben végzett mezőgazdasági tevékenység következtében meghaladhatja a 20 ppbV-t is (a mért legmagasabb koncentráció érték 54 ppbV volt).



24. ábra: A bugaci mérőállomáson a) 2008. augusztus 22. és szeptember 8. és b) 2008. november 22. és december 9. között mért ammónia koncentráció adatok.

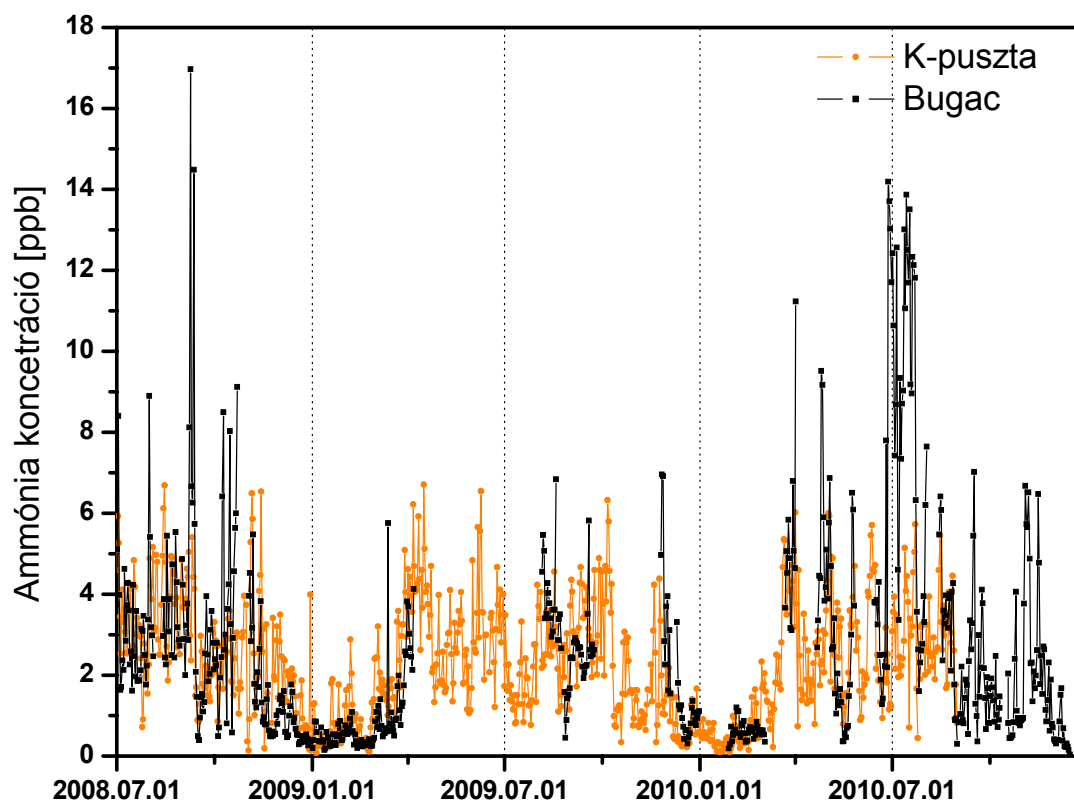
A mérési adatokból kiszámítottam az ammónia koncentráció átlagos napi menetét, külön a nyári (áprilistól októberig) és téli (novembertől márciusig) hónapokra (25. ábra). A nyári időszakban a legmagasabb koncentrációk kora reggel fordultak elő, aminek oka valószínűleg a mezőgazdasági munka kezdete. Télen is megfigyelhető az ammónia koncentráció napi ingadozása, de lényegesen kisebb mértékben, mint nyáron.



25. ábra: Az ammónia koncentráció átlagos napi menete.

A Bugacon mért ammónia koncentráció adatokat összehasonlítottam a K-pusztán spektrofotometriás módszerrel mért adatokkal (ld. 2.2.2. fejezet). A két mérőállomás egymástól kb. 30 km távolságban, nagyobb településektől távol, természetes növényzettel borított területen helyezkedik el, ezért az ammónia koncentráció a két területen várhatóan hasonló. A 26. ábra a két mérőállomáson mért ammónia koncentráció napi átlagértékeit mutatja a Bugacon végzett mérés teljes időtartama alatt. A két adatsor között jó egyezést tapasztaltam. Bugacon nyáron valamivel magasabb koncentrációk is előfordultak, ennek oka valószínűleg a közelben folytatott mezőgazdasági tevékenység.

A bugaci mérés eredményei bizonyítják, hogy a dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus mérőműszer hosszú idejű mérések végzésére is használható



26. ábra: A Bugacon és K-pusztán mért ammónia koncentráció adatok

#### 4.2.4. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

3. A 2. tézispontban bemutatott mérőműszer gyakorlati alkalmazhatóságát egy terepi körülmények között végzett nemzetközi összehasonlító mérésorozattal bizonyítottam. A három hetes mérés során összesen 11 különböző ammóniamérő műszer összehasonlítása történt meg. A mérés eredményeiből megállapítható, hogy a dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus műszer kimutatási határa és időbeli felbontása megfelel a környezetvédelmi célú ammónia koncentrációmérés elvárásainak, továbbá lényegesen kevesebb karbantartást igényel és egyszerűbben működtethető, mint a legtöbb, más elven működő mérőműszer [110].

4. A 2. tézispontban bemutatott mérőműszer hosszú távú mérésekre való alkalmasságát a NitroEurope EUVI projekt keretében Bugacon felállított mérőállomáson vizsgáltam, ahol két és fél éven keresztül végeztem ammónia koncentrációméréseket. Megállapítottam, hogy a mért adatok alkalmasak az ammónia koncentráció napszakos és évszakos változásainak elemzésére, és jó egyezést mutatnak a közeli K-pusztai mérőállomáson mért koncentráció adatokkal [111].

### 4.3. Az ammónia fluxus mérésére alkalmas műszer építése

A dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus műszer fejlesztésének következő lépése egy fluxusmérésre alkalmas műszer építése volt. Ebben a fejezetben elsőként a fluxusszámításhoz választott ún. gradiens módszert mutatom be részletesebben. A fejezet második szakaszában a fotoakusztikus műszeren végrehajtott változtatásokat ismertetem, amelyek lehetővé tették a gradiens módszerhez szükséges, több különböző magasságban egyidejűleg történő koncentrációmérést. A fejezet további részeiben a koncentráció gradiens mérésére alkalmas műszerrel végzett tesztmérések eredményeit és két különböző mezőgazdasági területen mért ammónia fluxus adatokat mutatom be.

#### 4.3.1. Fluxusszámítás gradiens módszerrel

A 2.2.3. fejezetben bemutatott fluxusszámítási módszerek közül a gradiens módszert választottam, mivel a 4.1. fejezetben bemutatott mérőműszer pontossága és időbeli felbontása megfelel a módszer követelményeinek, mindössze az egyidejűleg több ponton történő koncentrációmérést kell megvalósítani. A gradiens módszer a legrégebben használt fluxusszámítási technika [112], ennek köszönhetően a szükséges korrekciós tényezők és az elmélet alkalmazhatóságának feltételei már pontosan ismertek. Továbbá, egy koncentráció gradiens mérésre alkalmas fotoakusztikus műszerrel mért fluxus értékek közvetlenül összehasonlíthatók a szintén gradiens mérésre használt, általánosan elfogadott AMANDA műszerrel mért értékekkel, az összehasonlítást nem befolyásolják a fluxusszámításhoz használt mikrometeorológiai módszerek pontossága közötti esetleges különbségek.

A továbbiakban a gradiens módszerrel történő fluxusszámítás legfontosabb lépéseit ismertetem. A számolás részletesebb leírása a [82] hivatkozásban olvasható.

Az ammónia fluxust a következő egyenlet adja meg:

$$F = -u_* \cdot c_*, \quad (20)$$

azaz a fluxus ( $F$ ,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) két, a mikrometeorológiában elterjedten használt paraméter, a súrlódási sebesség ( $u_*$ , m/s) és a dinamikus koncentráció ( $c_*$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) szorzata. A súrlódási sebesség szónikus anemométerrel mért szélesebbesség adatokból számítható eddy kovariancia módszerrel:

$$u_* = \sqrt{-\overline{u' \cdot w'}}, \quad (21)$$

ahol  $u$  (m/s) a szélesebbesség vízszintes,  $w$  (m/s) a függőleges komponense. A felülvonás időbeli átlagot jelent, a vessző pedig az adott mennyiség fluktuációját, azaz az átlagos értéktől való pillanatnyi eltérését.

A dinamikus koncentráció a mért koncentráció profil, azaz a koncentráció magasság szerinti változása alapján határozható meg, a légkör stabilitásának figyelembevételével:

$$c_* = \frac{\partial c \cdot \kappa}{\partial [\ln(z-d) - \varphi(\zeta)]}, \quad (22)$$

ahol  $c$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a koncentráció,  $\kappa$  a Kármán konstans (értéke 0,4),  $z$  (m) a növényzet tetőszintjétől mért magasság,  $d$  (m) a felszín érdességétől függő nullpont-eltolódás és  $\varphi$  a légkör stabilitásától függő ún. univerzális függvény (ld. később), ami a  $\zeta = (z-d)/L$  dimenziómentes stabilitási paraméter függvénye.  $L$  (m) a légkör stabilitásának számszerű jellemzésére szolgáló Monin–Obukhov-féle hossz, melyet az alábbi egyenlet ad meg:

$$L = \frac{u_*^3}{\kappa \cdot \frac{g}{T} \cdot \frac{Q_H}{\rho \cdot c_p}}, \quad (23)$$

ahol  $g$  ( $\text{m}/\text{s}^2$ ) a gravitációs gyorsulás,  $T$  a levegő hőmérséklete (K),  $Q_H$  az érzékelhető hőáram ( $\text{W}/\text{m}^2$ ),  $\rho$  a levegő sűrűsége ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $c_p$  pedig a levegő állandó nyomáson mért fajhője ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Az érzékelhető hőáram a szónikus anemométerrel mért hőmérséklet és függőleges irányú szélesebbesség adatokból számítható, az eddy kovariancia módszerrel:

$$Q_H = c_p \cdot \rho \cdot \overline{w'T'}. \quad (24)$$

Több magasságban mért koncentráció értékekből a dinamikus koncentráció a (22) egyenlet integrált alakja segítségével határozható meg:

$$c_* = \frac{[c(z_i) - c(z_j)] \cdot \kappa}{\ln \frac{z_i}{z_j} + \Psi(\zeta_i) - \Psi(\zeta_j)}, \quad (25)$$

a fluxust pedig a dinamikus koncentráció és a súrlódási sebesség szorzata adja:

$$F = \frac{[c(z_i) - c(z_j)] \cdot u_* \cdot \kappa}{\ln \frac{z_i}{z_j} + \Psi(\zeta_i) - \Psi(\zeta_j)}, \quad (26)$$

ahol  $z_i$  és  $z_j$  (m) a növényzet tetőszintjétől mért két különböző magasság,  $\Psi$  pedig az univerzális függvény integrált alakja, ami a koncentráció profil logaritmikus profiltól való eltérését adja meg a dimenziómentes stabilitási paraméter függvényében. A számoláshoz a Dyer által javasolt univerzális függvényeket használtam [113]. Stabilis rétegződés esetén ( $\zeta > 0$ ) a koncentráció profil log-lineáris profillal közelíthető, az univerzális függvény integrált alakját a (27) egyenlet adja meg. Labilis rétegződés ( $\zeta < 0$ ) esetén a (28) egyenlettel leírt univerzális függvényt használtam.

$$\Psi(\zeta) = -5 \cdot \zeta = -5 \cdot \frac{z-d}{L}, \quad \text{ha } \zeta > 0 \quad (27)$$

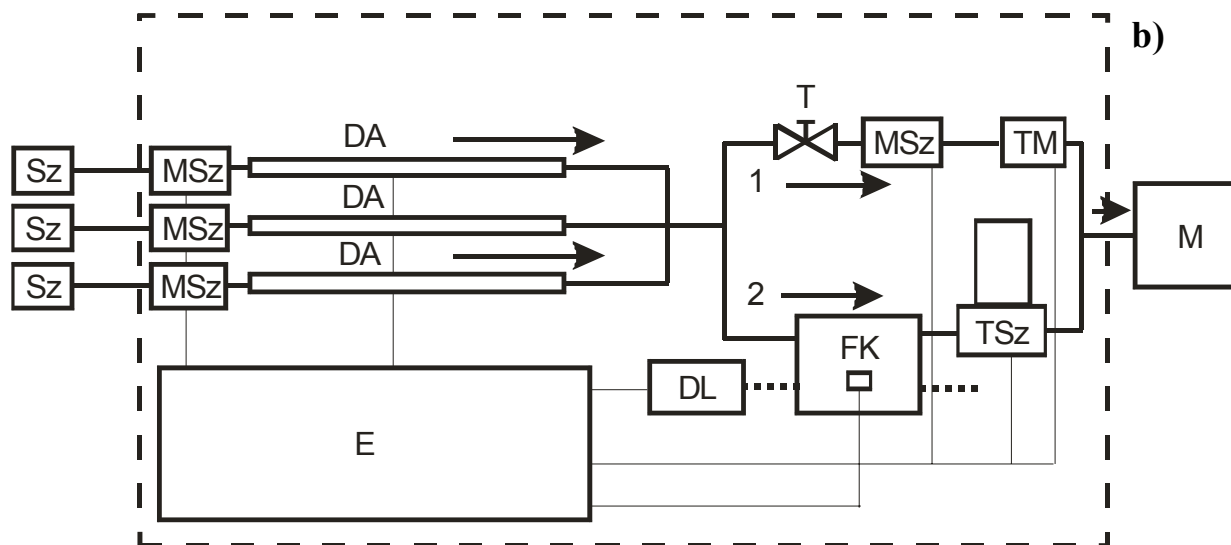
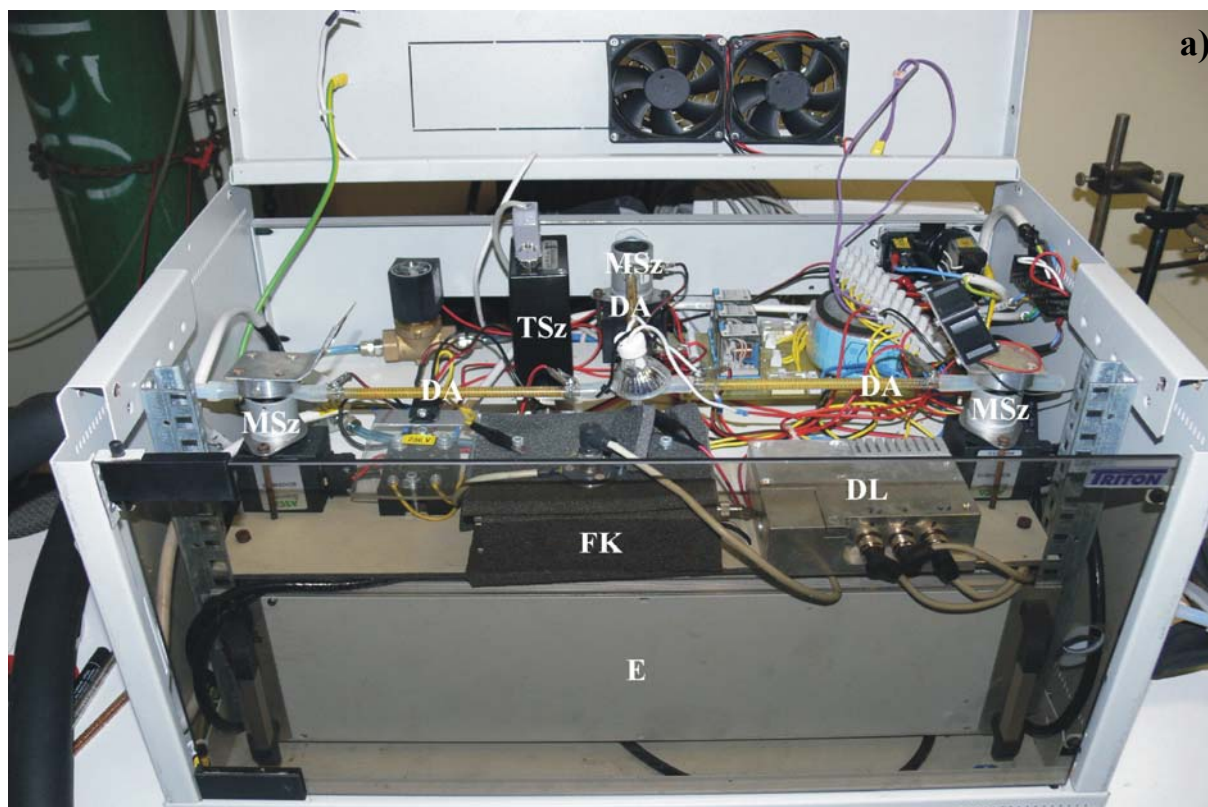
$$\Psi(\zeta) = 2 \cdot \ln\left(1 + \sqrt{1 - 16\zeta}\right) = 2 \cdot \ln\left(1 + \sqrt{1 - \frac{16 \cdot (z-d)}{L}}\right), \quad \text{ha } \zeta < 0 \quad (28)$$

A fluxusszámítás során figyelembe vettem, hogy a gradiens módszer nagyon stabilis rétegződés ( $\zeta > 1$ ), vagy kis szélesség ( $u < 0,8$  m/s) esetén nem használható [82], így ezekben az esetekben nem számoltam fluxust. Ezen kívül kihagytam a számításból azokat az időszakokat, amikor nem teljesült a felszín homogenitása, azaz a szél valamilyen tereptárgy (épület, másik műszer stb.) irányából fűjt. A nem monoton koncentráció profilokat szintén nem használtam a számításokhoz.

#### 4.3.2. A fluxusmérésre alkalmas műszer felépítése

A koncentráció profil meghatározásához általában 2-6 különböző magasságban mért koncentráció értéket használnak. A fluxus számításához elvileg elegendő két különböző magasságban mérni, a további mérési pontok a számítás pontosságát, megbízhatóságát növelik. A fotoakusztikus műszert három mintavevő ággal szereltem fel, ami három különböző magasságban történő mérést tesz lehetővé. A műszer fényképe a 27.a, sematikus rajza a 27.b ábrán látható.

A műszer gázkezelő rendszere a 8. ábrán bemutatott egysatornás mérőrendszeréhez hasonló, azzal a különbséggel, hogy három mintavevő ágat tartalmaz és a dúsító adszorberek előtt egy-egy mágnesszelep helyezkedik el, amelyekkel az egyes mintavevő ágak elzárhatók. A mintavétel a három mintavevő ágon párhuzamosan történik, a koncentráció meghatározás pedig egymás után, ugyanabban a fotoakusztikus kamrában. A mágnesszelepeket a mintavevő ágak elején elhelyezett Teflon szűrőkkel néhány méter hosszú, 8 mm belső átmérőjű Teflon csövek kötik össze, így a szűrők (azaz a mintavételi pontok) különböző magasságokban helyezhetők el.



27. ábra: Az ammónia gradiens mérésére alkalmas háromcsatornás fotoakusztikus mérőműszer (a) fényképe és (b) sematikus rajza.

Sz: szűrő, MSz: mágnesszelep, DA: dúsító adszorber, TSz: tömegáramlás-szabályzó, T: tűszelep, TM: tömegáramlás-mérő, M: membránszivattyú, E: vezérlő elektronika, DL: diódalézer, FK: fotoakusztikus kamra. A vastag vonalak gázvezető csöveket, a vékony vonalak elektromos vezetékeket jelölnek. A nyilak a gázáramlás irányát jelzik, a szaggatott keret a műszer vízálló, fűthető házát.



A mintavétel a három mintavevő ágon párhuzamosan történik, ilyenkor a mágnesszelepek nyitva vannak, a gázáramlást a T-vel jelölt túszelep szabályozza és a TM-mel jelölt tömegáramlás-mérő méri. Az egyes mintavevő ágak nem tartalmazzak az áramlási sebességet mérő vagy szabályzó eszközöket, viszont azonos elemekből állnak, ezért az áramlási sebesség a három ágon azonosnak feltételezhető. A mintavételt követő koncentráció meghatározás a három ágon egymás után történik: egyszerre egy dúsító adszorber fűtése történik, és amíg a fűtött adszorberről felszabaduló ammónia a fotoakusztikus kamrába jut, a másik két mintavevő ágot (és a mintavételhez használt, az ábrán 1.-el jelölt ágot) mágnesszelepek elzárják.

A 4.1.2. fejezetben ismertetett adszorpciós veszteségek minimalizálása érdekében az adszorbereket a 27.a. ábrán látható módon helyeztem el, úgy, hogy az egyik végük a fotoakusztikus kamra felett helyezkedjen el, és a három adszorber összekötését egy üveg csatlakozóval oldottam meg. Az üveg csatlakozót a fotoakusztikus kamrával a műszer egysatornás változatához hasonlóan egy rövid, 1 mm átmérőjű tefloncső köti össze. Ilyen módon a dúsító adszorberek és a fotoakusztikus kamra közötti adszorpciós veszteségek nem nagyobbak az egysatornás műszer esetén fellépő veszteségeknél.

Hosszú távú gradiens mérések megbízhatóságának növelése érdekében célszerű rendszeres időközönként egy magasságba helyezni a három mintavételi pontot, és az így végzett összehasonlító méréssel ellenőrizni a három csatornán mért koncentrációk egyezését. Erre a célra a Videoton Holding Zrt. munkatársai egy speciális állványt készítettek, amelyen a három mintavevő cső végén található szűrő rögzíthető, és azok automatikusan egy, vagy három különböző magasságba állíthatók. Ezt az állványt a bugaci mérések során használtam, a rövidebb idejű, néhány hetes mérések során nem volt szükség a mintavételi pontok helyének automatikus változtatására.

#### **4.3.3. A műszer precizitásának, érzékenységének és stabilitásának vizsgálata**

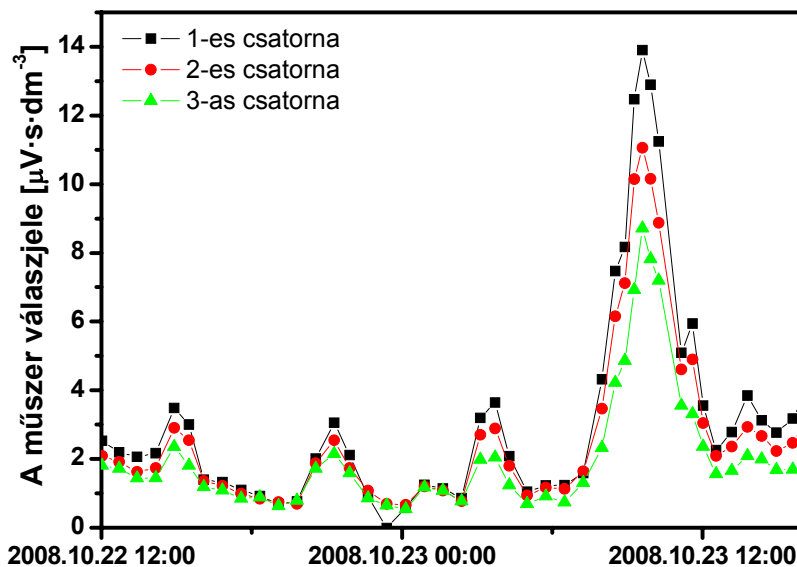
A megépített műszer tulajdonságait 1-3 hetes, terepi körülmények között végzett mérések során vizsgáltam. Ebben a fejezetben négy méréssorozat eredményeit mutatom be, melyek legfontosabb jellemzői a 4. táblázatban láthatók. A méréseket a szegedi repülőtéren, a K-pusztai mérőállomáson, a skóciai Easter Bush mérőállomáson és a lengyelországi Choryn falu területén végeztem. A négy méréssorozat alatt a levegő ammónia koncentrációja különböző tartományokban változott, a szegedi és K-pusztai mérések során az ammónia koncentráció alacsony, 20 ppbV alatti volt, míg a másik két mérés során a területen folytatott mezőgazdasági tevékenység következtében magasabb koncentrációk is előfordultak. A négy mérés elsődleges célja a fotoakusztikus műszer tesztelése volt. A mintavétel a műszer három

csatornájához azonos magasságban történt (azaz a mintavételhez használt Teflon csövek végén található szűrőket azonos magasságban helyeztem el), és vizsgáltam a műszer három csatornája által mért válaszjel egyezését. Előzetes kalibráció alapján a mért válaszjelekből ammónia koncentrációt számoltam, amit referencia műszerekkel mért koncentráció adatokkal hasonlítottam össze. Referencia műszerként a szegedi és lengyelországi mérések során AMANDA műszert használtam, a K-pusztai mérés során pedig az állomáson használt spektrofotometriás analízis eredményeit vetettem össze a fotoakusztikus műszer által mért koncentráció értékekkel. A skóciai mérésben a fotoakusztikus műszer mellett további tíz mérőműszer is részt vett, ebben az esetben referenciaként a tizenegy mérőműszer adataiból számított referencia koncentrációt használtam (ld. 4.2.1. fejezet). A skóciai és lengyelországi mérések célja a műszertesztelés mellett az ammónia fluxus meghatározása volt, ezen két mérés második felében a három mintavételi pont három különböző magasságban helyezkedett el, és a mért koncentráció adatokból fluxust számoltam. Ebben a fejezetben csak a mérés első felében, egy magasságban mért koncentráció adatokat elemzem, a fluxusmérések eredményeit a 4.3.4. fejezetben mutatom be.

<i>mérés helye és ideje</i>	<i>a terület jellemzője</i>	<i>a mérés célja</i>	<i>előforduló koncentrációk</i>	<i>mintavevő cső</i>	<i>referencia</i>
<b>szegedi repülőtér</b> 2008.06.12.- 2008.06.17.	városterem	műszertesztelés	0-18 ppbV	6 m hosszú	AMANDA
<b>K-puszta</b> 2008.09.22.- 2008.10.10.	természetes erdő és gye	műszertesztelés	0-14 ppbV	1 m hosszú	spektro- fotometriás módszer
<b>Easter bush (Skócia)</b> 2008.08.20.- 2008.08.29.	mezőgazdasági terület	műszertesztelés, fluxusmérés	0-84 ppbV	6 m hosszú, fűtött	referencia koncentráció*
<b>Choryn (Lengyel.)</b> 2008.10.21.- 2008.10.28.	mezőgazdasági terület	műszertesztelés, fluxusmérés	0-35 ppbV	3 m hosszú, fűtött	AMANDA

4. táblázat: Az ammónia fluxus mérésére alkalmas fotoakusztikus műszerrel végzett terepi mérések jellemzői (\*ld. 4.2.1. fejezet).

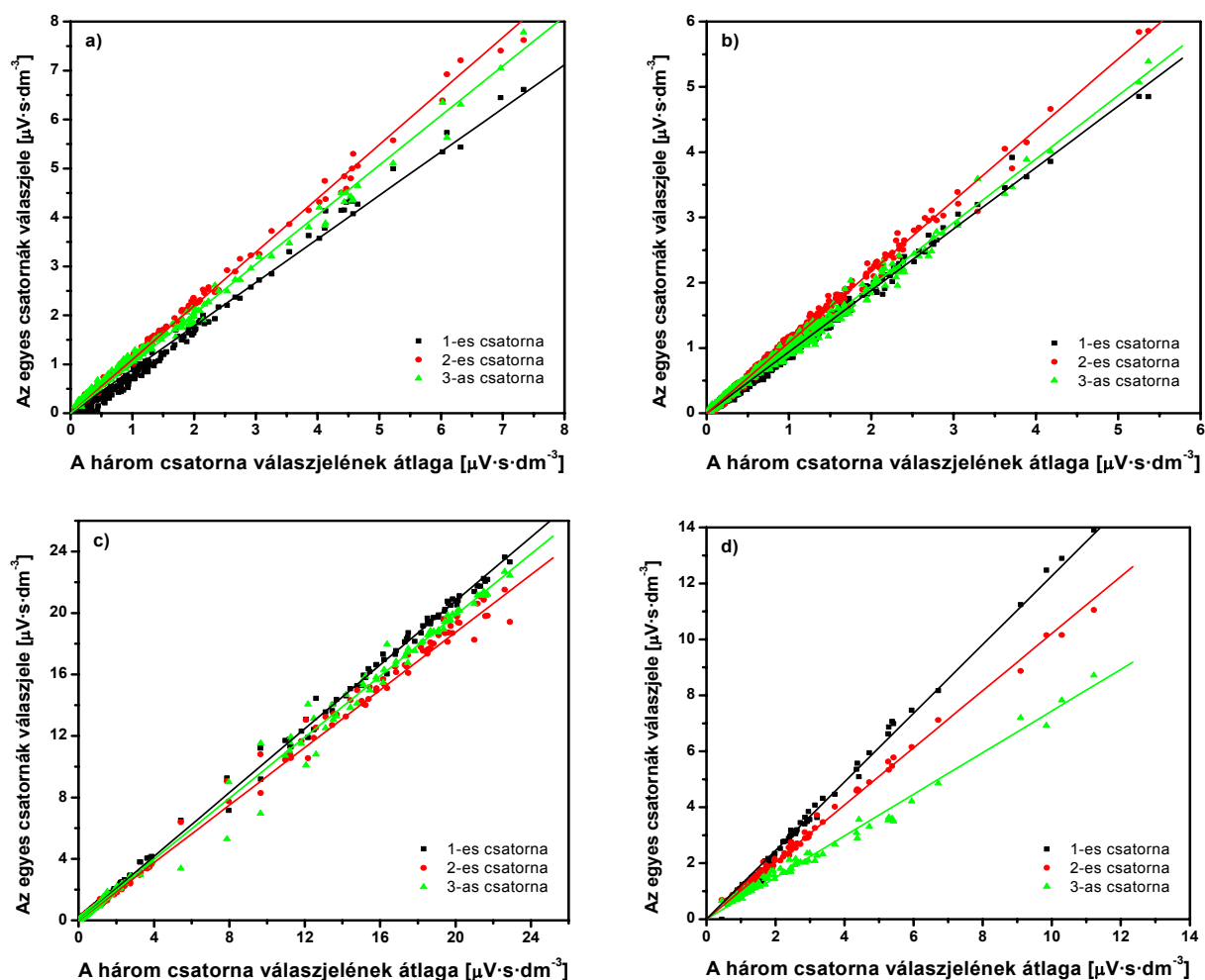
A mérések során a fotoakusztikus műszer három csatornáján mért jel között szisztematikus eltéréseket találtam. Példaként a 28. ábra a műszer három csatornájának válaszjelét mutatja a lengyelországi mérés során. Az eltéréseket a dúsító adszorberek, illetve a mintavétel során az egyes mintavételi ágakban kialakuló áramlási sebességek közötti kisebb különbségek okozták.



28. ábra: A fotoakusztikus műszer három csatornájának válaszjele a lengyelországi összehasonlító mérés során.

A 28. ábra alapján feltételezhető, hogy az egyes csatornák válaszjele közötti eltérések állandóak és egyszerű korrekcióval figyelembe vehetők. A korrekciós tényezők meghatározásához kiszámoltam a három csatorna válaszjelének átlagát, és az egyes csatornák válaszjelét az átlag függvényében ábrázoltam. Az így kapott pontokra egyenest illesztettem (ld. 29. ábra). A korrekciós tényezőket az illesztett egyenesek meredekségének reciproka adja meg. Tapasztalataim szerint az illesztett egyenesek tengelymetszete kisebb, mint a mérési pontok szórása, ezért a korrekciós tényezőket nulla tengelymetszetű illesztett egyenesek meredekségéből határoztam meg. A korrekciós tényezőket valamint az egyes csatornák válaszjele és az átlag közötti korrelációs együtthatókat az 5. táblázat tartalmazza.

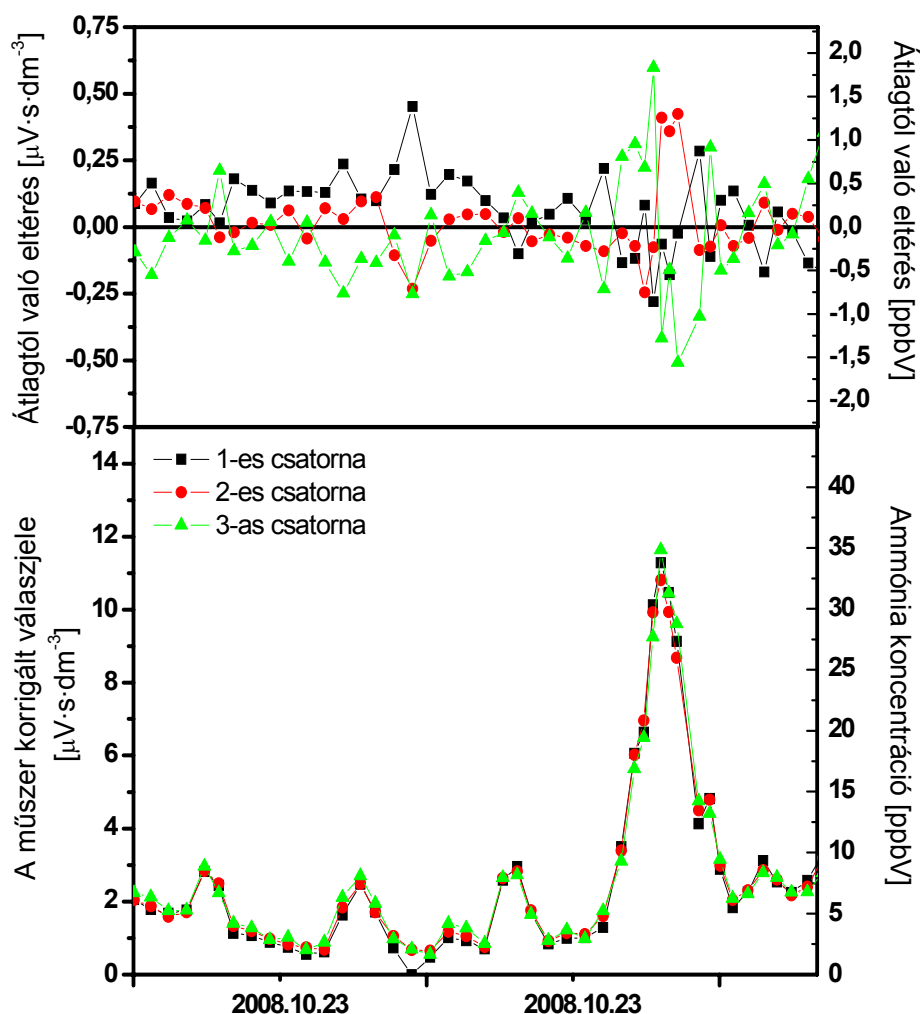
A 30. ábra a műszer három csatornájának válaszjelét mutatja a lengyelországi mérés ideje alatt, miután az egyes csatornák válaszjelét az 5. táblázatban megadott értékekkel korrigáltam. Az ábra felső részén a korrigált értékek átlagtól való eltérését is feltüntettem. A jobb oldali skála a következő bekezdésben ismertetett kalibráció alapján számolt koncentráció értékeket mutatja.



29. ábra: Az egyes csatornák válaszjele a három csatorna válaszjelének átlagának függvényében a) a szegedi repülőtéren b) a K-pusztai mérőállomáson c) a skóciai Easter Bush mérőállomáson és d) a lengyelországi Choryn mellett végzett mérések során. A vonalak a mérési pontokra illesztett origón átmenő egyenesek, mely egyenesek meredekségének reciproka adja az 5. táblázatban szereplő korrekciós tényezőket.

mérés helye és ideje		1-es csatorna		2-es csatorna		3-as csatorna	
		<i>k</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>k</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>k</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
<b>szegedi repülőtér</b>	2008.06.12– 2008.06.17	1,115	0,995	0,91	0,997	0,983	0,995
<b>K-pusztá</b>	2008.09.22– 2008.10.10	1,06	0,994	0,919	0,995	1,022	0,991
<b>Easter bush (Skócia)</b>	2008.08.20– 2008.08.29	0,962	0,999	1,036	0,998	1,005	0,997
<b>Choryn (Lengyelország)</b>	2008.10.21– 2008.10.24	0,812	0,997	0,978	0,976	1,336	0,987

5. táblázat: Korrekciós tényezők (*k*) és az egyes csatornák válaszjele és a három csatorna válaszjelének átlaga közötti korrelációs együtthatók (*R*<sup>2</sup>) a négy tesztmérés során.



30. ábra: A fotoakusztikus műszer három csatornájának korrigált válaszjele és a korrigált válaszjeleknek a három csatorna válaszjelének átlagától való eltérése a lengyelországi mérés során. Az egyes csatornák válaszjelét az 5. táblázatban szereplő korrekciós tényezőkkel korrigáltam. A jobb oldali skála a 6. táblázatban szereplő érzékenység alapján számolt ammónia koncentrációt mutatja.

A négy méréssorozat eredményeit összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a korrekciós tényezők egy-egy méréssorozat ideje alatt nem változtak, a különböző mérések során azonban különböző korrekciós tényezőkre volt szükség. A különbségek oka, hogy a mérések között a dúsító adszorbereket, a mintavételhez használt Teflon csöveket, és egyes esetekben a gázkezelő rendszer további alkatrészeit kicseréltem. A korrekciós tényezők a legtöbb mérés során 0,9 és 1,11 között változtak, csak a lengyelországi mérés során volt szükség nagyobb mértékű korrekcióra.

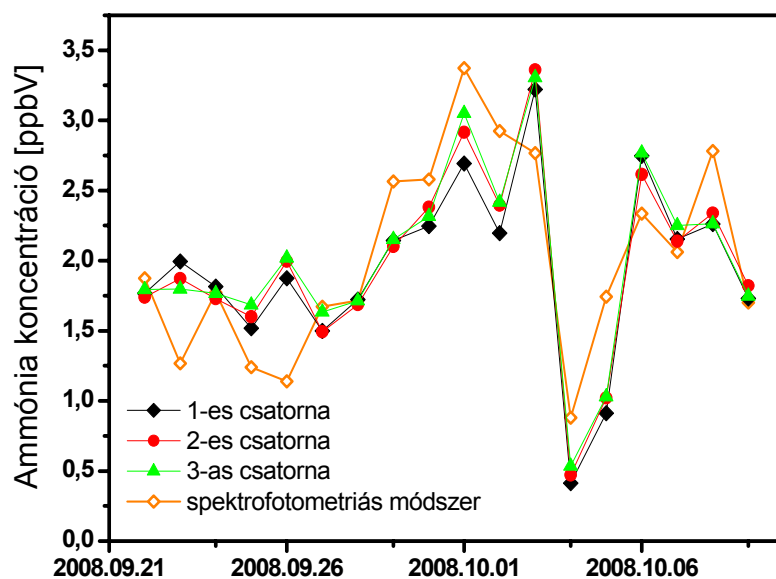
A műszer kalibrációját minden méréssorozat előtt egy AMANDA műszer segítségével végeztem az 4.1.4. fejezetben leírt módon. A fotoakusztikus műszer érzékenysége a négy

mérés során 0,292 és 0,445  $\mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{ppbV}^{-1}$  között változott (ld. 6. táblázat). Az érzékenység adatok közötti különbségeket valószínűleg a dúsító adszorberek, illetve a gázkezelő rendszer egyes elemeinek cseréje okozta. Szintén befolyásolják a műszer érzékenységét a mérések során használt különböző hosszúságú mintavevő csövek és a különböző időjárási körülmények (hőmérséklet, páratartalom), amelyek befolyásolják a mintavevő csövek falán lejátszódó adszorpciós-deszorpciós folyamatokat.

<i>mérés helye és ideje</i>	<i>érzékenység [<math>\mu\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{ppbV}^{-1}</math>]</i>
<b>szegedi repülőtér</b> 2008.06.12– 2008.06.17	0,342
<b>K-pusztá</b> 2008.09.22– 2008.10.10	0,445
<b>Easter bush (Skócia)</b> 2008.08.20– 2008.08.29	0,292
<b>Choryn (Lengyelország)</b> 2008.10.21– 2008.10.24	0,328

6. táblázat: A fotoakusztikus műszer érzékenysége a négy tesztmérés alatt

A 6. táblázatban szereplő érzékenység adatok segítségével a korrigált válaszjelekből kiszámoltam a fotoakusztikus műszer által mért ammónia koncentrációt, melyet referencia műszerek által mért koncentráció értékekkel hasonlítottam össze. Példaként a 31. ábra a K-pusztai mérés eredményeit mutatja. A K-pusztai mérés során referenciaként használt spektrofotometriás mérést 24 órás mintavétellel végzik, ezért az összehasonlításhoz a fotoakusztikus műszer által mért koncentráció értékeket is 24 órás időtartamokra átlagoltam. A skóciai és lengyelországi összehasonlító mérések eredményeit a műszer egyik csatornájára a 4.2. fejezetben mutattam be, és hasonlóan jó egyezés tapasztaltam a többi csatorna esetében is.



31. ábra: A fotoakusztikus műszerrel és a referenciaként használt szűrőpapiros mintavételt követő spektrofotometriás analízissel mért ammónia koncentráció a K-pusztai mérés ideje alatt.

A skóciai és lengyelországi mérés esetén rendelkezésemre álltak a fluxusszámításhoz szükséges mikrometeorológiai adatok is. A műszer három csatornájával azonos magasságban mért koncentráció értékből látszólagos ammónia fluxust számoltam, azaz kiszámoltam az ammónia fluxust a 4.3.1. fejezetben ismertetett módszerrel, mintha a mintavevők a fluxusméréshez használt három különböző magasságban helyezkedtek volna el. A mintavétel azonban valójában azonos magasságban történt, ezért a három csatorna által mintavételezett levegő ammónia koncentrációja megegyezett. A látszólagos fluxus tehát a nulla koncentráció-gradiens esetén mért fluxust adja meg. A látszólagos fluxus átlagos értéke megfelel a fluxusmérés háttérjelének, szórása a háttérzaj, ami a fluxusmérés precizitását adja meg, a szórás háromszorosa pedig a legkisebb kimutatható fluxus. A precizitás és a legkisebb kimutatható fluxus a koncentrációméréshez hasonlóan függ a mintavételi időtől. A tesztmérések során használt leghosszabb mintavételi idő (30 perc) esetén a legkisebb kimutatható fluxus  $\pm 60 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ -nak adódott. A fluxusmérés precizitása 30 perces mintavételi idő esetén  $20 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 5 perces mintavételi idő esetén  $150 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### **4.3.4. Ammónia fluxus mérések**

**Bugac, 2008. július 1. – 2010. december 31.**

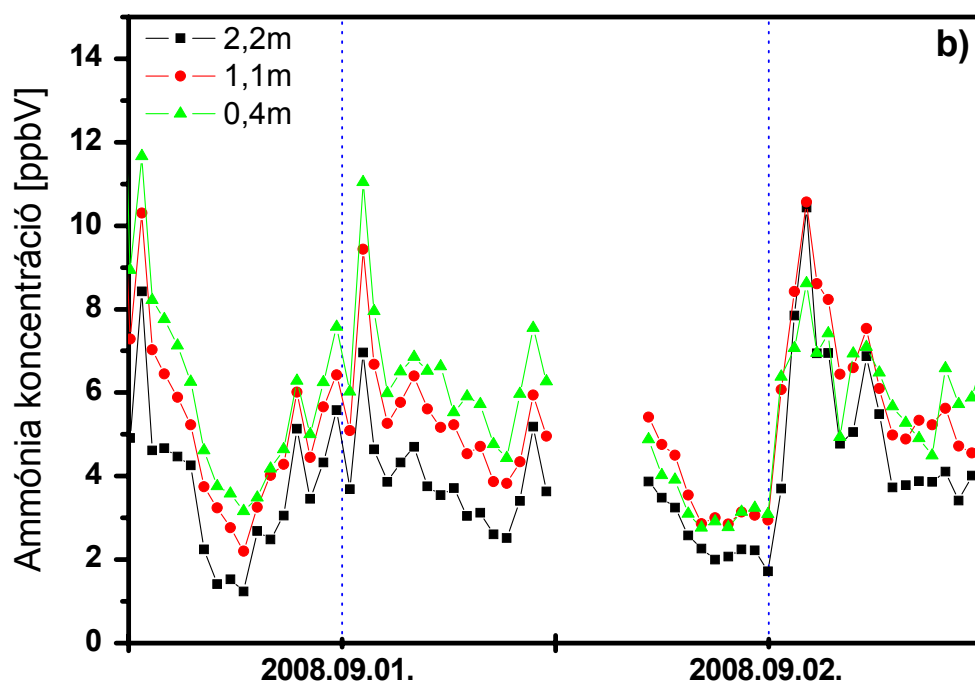
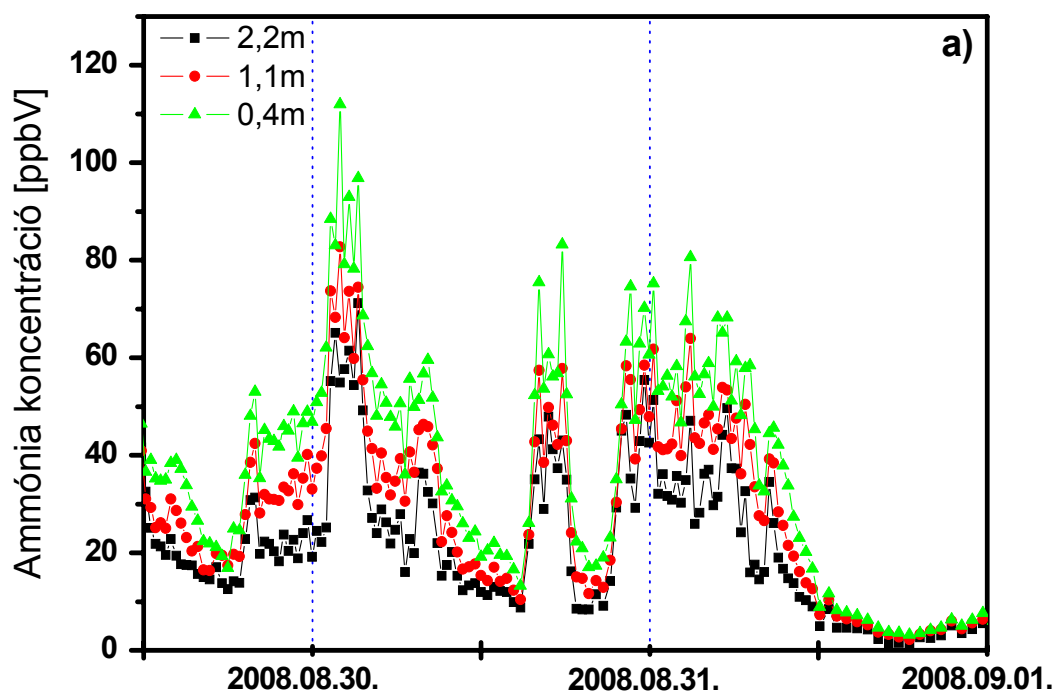
A bugaci mérés ideje alatt a három mintavételi pont helyét automatikusan, a 4.3.2. fejezet végén bemutatott speciális állvány segítségével kb. másfél naponta változtattam. Másfél nap 0,5 m, 1,3 m és 3 m magasságokban végzett gradiens mérést másfél nap egy magasságban (1,3 m) végzett ellenőrző mérés követett. A három különböző magasságban mért koncentráció adatokból kiszámítottam az ammónia fluxust, és ellenőrzésként az egy magasságban mért koncentráció adatokból a 4.3.3. fejezet végén leírt módon látszólagos ammónia fluxust számoltam. A valódi és látszólagos fluxus adatok között azonban nem tapasztaltam szignifikáns eltérést, a területre jellemző ammónia fluxus tehát nagyon alacsony, a fotoakusztikus műszer kimutatási határa (néhányszor tíz  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) alatti. Ez a tapasztalat összhangban van a 2000-2001-ben egy hasonló területen, a Hortobágyon végzett mérések eredményével. Horváth László és munkatársai 2000. január és 2001. július között összesen 90 napon keresztül mérték a területen az ammóniakoncentrációt és fluxust egy AMANDA műszerrel. Eredményeik alapján a magyarországi természetközeli gyepekre jellemző éves átlagos ammónia fluxus  $-10\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  [92].

**Easter bush (Skócia), 2008. augusztus 20. - szeptember 4.**

A 4.2.1. fejezetben bemutatott skóciai mérés során a fotoakusztikus műszer három mintavevő egysége a mérés második felében, 2008. augusztus 29. és szeptember 3. között három különböző, 0,4 m, 1,1 m és 2,2 m magasságban helyezkedett el, egy AMANDA műszer három mintavevő egysége mellett.

A fotoakusztikus műszerrel három különböző magasságban mért koncentráció értékeket két különböző koncentráció tartományban a 32.a és b ábra mutatja. Mindkét ábrán jól látszik, hogy az ammónia koncentráció a felszíntől távolodva csökken, ami ammónia kibocsátást jelent. A területet 2008. augusztus 28-án délben műtrágyázták, a gradiens méréseket pedig augusztus 29-én kezdtem. Az ábrán látszik, hogy a műtrágyázás után napokig jóval 10 ppbV felett maradt az ammónia koncentráció, és az egyes magasságokban mért koncentrációk között nagy volt a különbség, azaz nagymértékű ammónia kibocsátás történt. Augusztus 31-én, a műtrágyázás utáni harmadik napon a koncentráció lecsökkent a műtrágyázás előtt mért értéknél (ld. 4.2.2. fejezet, 17.a. ábra) alig magasabb értékre, a koncentráció gradiens, azaz az egyes magasságokban mért koncentrációk különbsége azonban megmaradt, azaz kisebb mértékben ugyan, de folytatódott az ammónia kibocsátás.

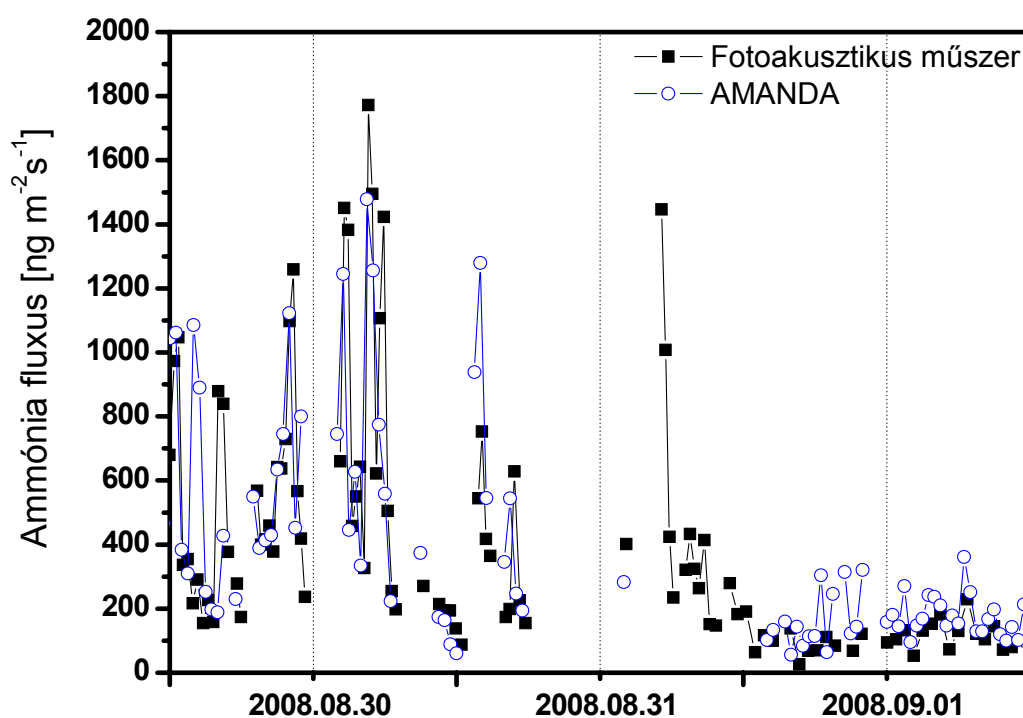




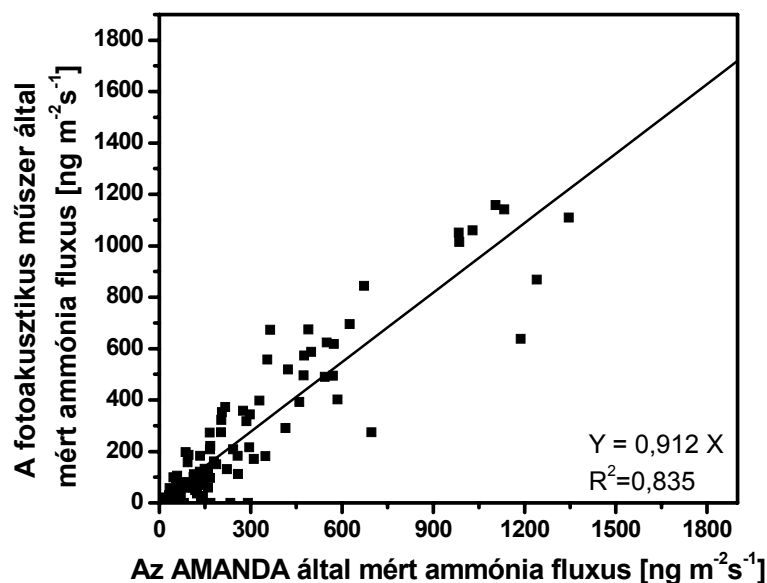
32. ábra: A fotoakusztikus műszer három csatornáján 0,4 m, 1,1 m és 2,2 m magasságban mért ammónia koncentráció adatok a skóciai mérés során, a) a terület augusztus 28-ai műtrágyázását követően és b) több nappal a műtrágyázás után.

A 33. ábra a három magasságban mért koncentráció értékekből számított ammónia fluxust mutatja. A fotoakusztikus műszerrel mért ammónia fluxust az AMANDA által mért fluxus függvényében ábrázolva (34. ábra) megállapítható, hogy a két adatsor közötti korrelációs együttható 0,835, a mérési pontokra illesztett egyenes meredeksége pedig 0,91. Fluxusmérés esetén a mérendő kis koncentrációkülönbségek miatt igen nagy a mérés bizonytalansága, azonos elven működő műszerek esetén is előfordulhatnak több tíz százalékos eltérések (ld. 2.2.4. fejezet, 5. ábra). A 33. ábrán bemutatott két adatsor egyezése tehát igen jónak mondható.

A mért fluxus nem mutat jellegzetes napi menetet, éjszaka is jelentős kibocsátás történik, ami arra utal, hogy az ammónia kibocsátás nem csak a növények gázcsereenyílásain keresztül történik, hanem közvetlenül a talajfelszínről is. A fluxus értékek nagyságrendje megegyezik a mérőállomáson 1999-ben [87], valamint a 2001-es braunschweigi GRAMINAE kísérlet (ld. 2.2.4. fejezet) során egy hasonló területen, szintén műtrágyázás után mért ammónia fluxus nagyságrendjével. Hasonló területeken, hasonló módon végzett műtrágyázás esetén azonban megfigyeltek már az itt tapasztaltnál több nagyságrenddel nagyobb ammónia kibocsátást is [114, 115].



33. ábra: A fotoakusztikus műszer és az AMANDA által mért ammónia fluxus a skóciai mérés ideje alatt.

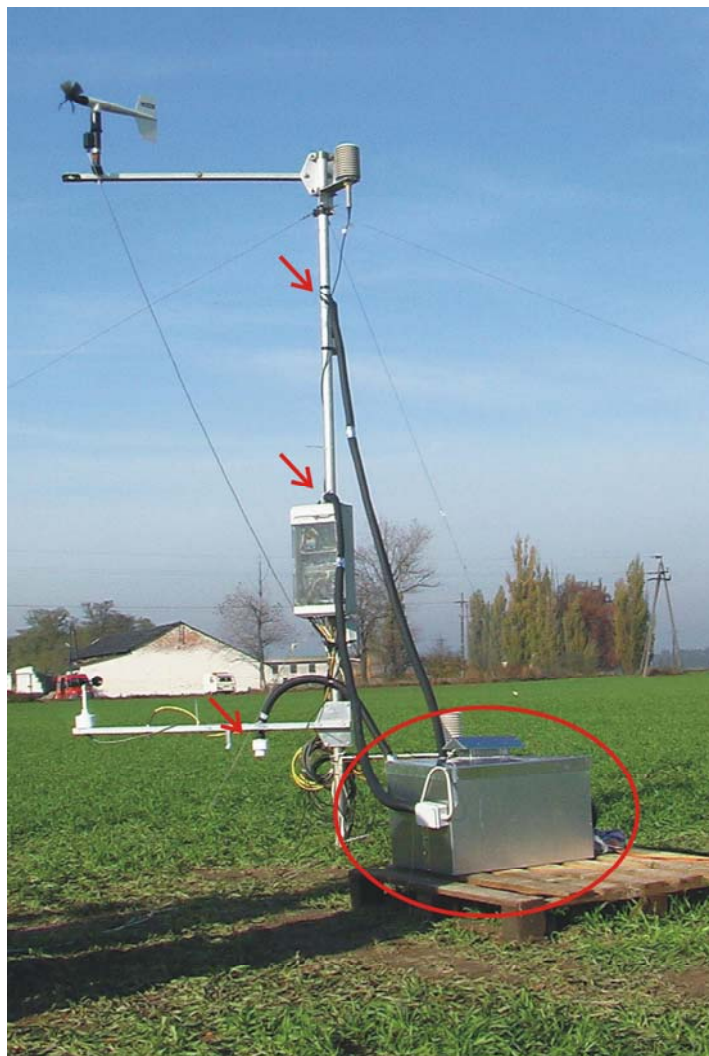


34. ábra: A fotoakusztikus műszerrel mért ammónia fluxus az AMANDA által mért fluxus függvényében, a skóciai mérés ideje alatt.

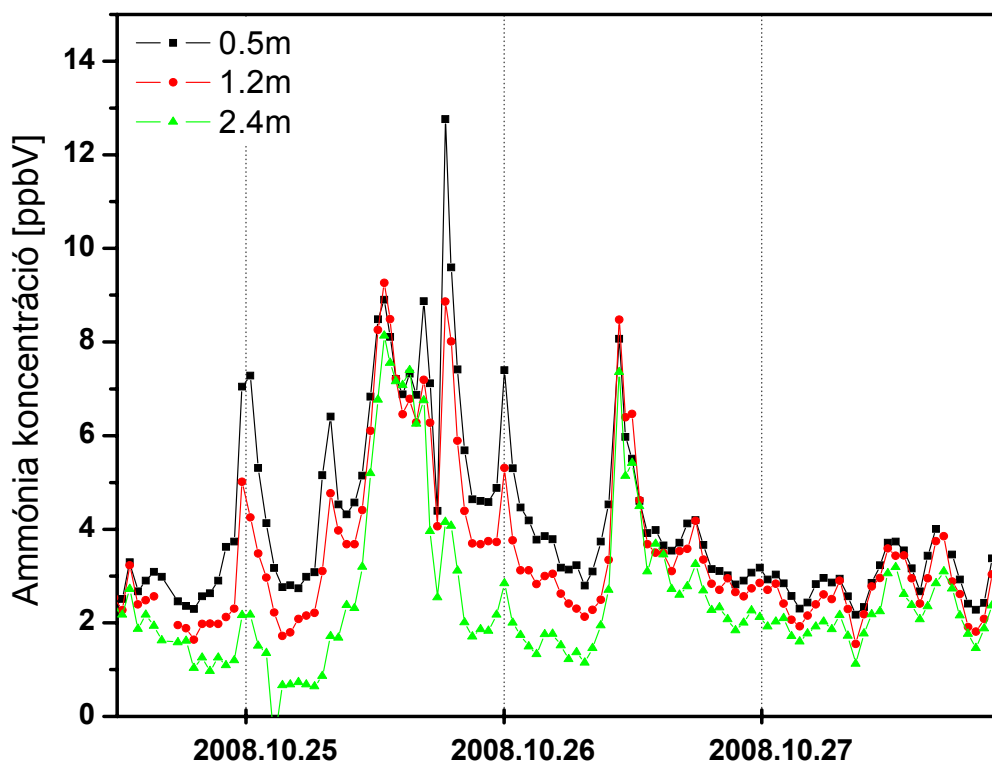
**Choryn (Lengyelország), 2008. október 21-28.**

A 4.2.2. fejezetben bemutatott lengyelországi mérés során fluxusméréseket október 24. és 27. között végeztem, ekkor a három mintavételi pont a felszín felett 0,5 m, 1,2 m és 2,4 m magasságokban helyezkedett el. A fotoakusztikus műszerről és a meteorológiai állomás egy mérőoszlopáról készült fénykép a 35. ábrán látható.

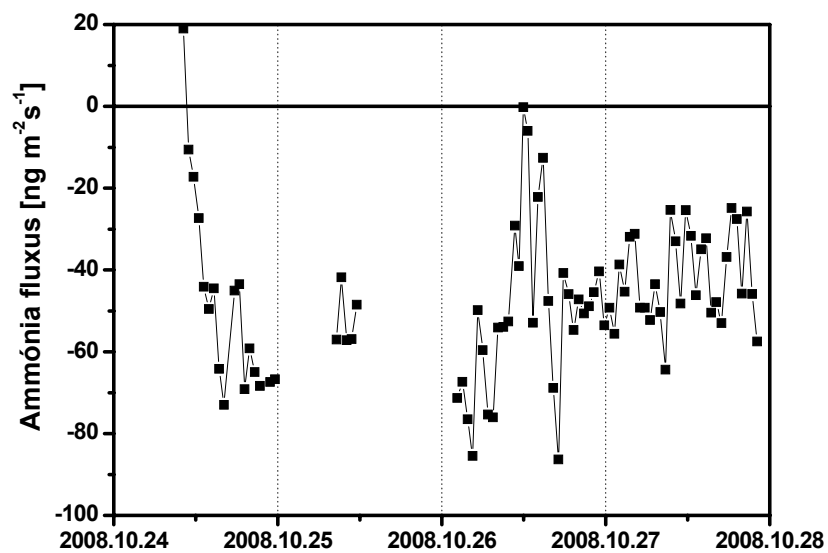
A 36. ábra mutatja a fotoakusztikus műszer három csatornáján három különböző magasságokban mért ammónia koncentráció értékeit. A mérési adatokból jól látszik, hogy napközben az erősebb turbulencia, azaz a légkör hatékonyabb keveredése miatt, kisebb a különböző magasságokban mért koncentrációk különbsége. A három különböző magasságban mért koncentrációból számított ammónia fluxus a 37. ábrán látható. A fluxus negatív, azaz ammónia ülepedés történik, a szarvasmarha telep által kibocsátott ammónia egy része ülepedik ki a szántóföldön.



35. ábra: A fotoakusztikus műszer fényképe a meteorológiai állomás egy mérőoszlopával. A piros kör a fotoakusztikus műszert, a nyilak a három mintavételi pontot jelzik.



36. ábra: A fotoakusztikus műszer három csatornája által három különböző magasságban mért ammónia koncentráció értékek.



37. ábra: A fotoakusztikus műszerrel három különböző magasságban mért ammónia koncentrációból számított ammónia fluxus.

#### 4.3.5. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

5. Az ammónia koncentrációmérésre alkalmas mérőműszert két további mintavételi ággal egészítettem ki, ezzel alkalmassá tettem az ammónia koncentráció profil mérésére, ami a gradiens módszerrel történő fluxusszámítás alapja. A fotoakusztikus műszer három csatornáján mért koncentrációk közötti egyezés alapján megállapítottam, hogy a műszerrel kimutatható legkisebb ammónia fluxus  $\pm 60 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , a fluxusmérés precizitása pedig a mintavételi időtől függően  $20\text{-}150 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  közötti. Két terepi méréssorozattal bizonyítottam, hogy a műszer kimutatási határa és időbeli felbontása megfelelő a mezőgazdasági területekre jellemző ammónia fluxus méréséhez, és a mért fluxus értékek jó egyezést mutatnak referencia műszerrel mért értékekkel [116]

## 5. Összefoglalás

### 1. Bevezetés

Az ammónia légköri koncentrációjának, valamint földfelszín és légkör közötti kicserélődésének (az ammónia fluxusának) mérése fontos környezetvédelmi feladat. Az ammónia légköri koncentrációja meglehetősen alacsony: magyarországi háttérkoncentrációja mindössze 2 ppbV (parts per billion by volume, azaz milliárdod térfogatrész), és a szennyezőforrások közvetlen közelében is legfeljebb néhányszor tíz ppmV (parts per million by volume, azaz milliomod térfogatrész) koncentrációk fordulnak elő, környezeti hatásai mégis jelentősek. Elsősorban emberi tevékenység következtében, ezen belül is egyes mezőgazdasági műveletek során kerül a levegőbe, környezetvédelmi szempontból pedig azért fontos, mert a talaj és a természetes vizek savasodását, a tápanyagok túlzott mértékű felhalmozódását és másodlagos aeroszolképződését okozhatja. Az utóbbi évtizedekben az ammónia, mint légszennyező anyag egyre több figyelmet kap. Ennek oka az ipari és mezőgazdasági tevékenység következtében a környezetbe kerülő ammónia mennyiségének növekedése mellett a korábban kiemelt fontosságú légszennyező anyagok – elsősorban a kén-dioxid és a nitrogén-oxidok – kibocsátását korlátozó környezetvédelmi szabályozások sikere, azaz más szennyezőanyagok kibocsátásának jelentős csökkenése. Az egyre nyilvánvalóbbá váló környezeti hatások felhívták a figyelmet az ammónia légköri koncentrációját és kibocsátását szabályozó rendelkezések, valamint a megfelelő rendelkezések kidolgozásához szükséges mérési és modellezési feladatok elvégzésének fontosságára.

A nitrogén körforgás – és ezen belül az ammónia – átfogó, európai szintű vizsgálatát célozza a 2006 februárjában indult NitroEurope projekt. A projekt céljai a különböző nitrogénvegyületek koncentrációjának és kibocsátásának európai léptékű felmérésére alkalmas mérőhálózat felállításától és működtetésétől a mérési eredményekkel konzisztens, különböző léptékű modellek kidolgozásán át a lakosság tájékoztatásáig és a megfelelő környezetvédelmi szabályozások kidolgozásához szükséges információk rendszerezéséig terjednek. Ezen projekt keretében kezdődtek a Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportjában az ammóniaméréssel kapcsolatos kutatások 2005 tavaszán. A csoport feladata az ammónia légköri koncentrációjának, valamint a földfelszín és a légkör közötti kicserélődésének (azaz fluxusának) mérésére alkalmas műszer fejlesztése és a műszer több éven keresztül történő működtetése a projekt magyarországi mérőállomásán. Ebbe a munkába

kapcsolódtam be 2005-ben tudományos diákköri munkám során, és ezt a témát folytattam doktorandusz hallgatóként.

Munkám során a legnagyobb motivációt az jelentette, hogy az ammónia koncentráció és fluxus mérése a mai napig nem tekinthető megoldott feladatnak. A jelenleg használt mérési módszerek egy részének pontossága vagy időbeli felbontása nem felel meg a környezetvédelmi célú mérés követelményeinek, a pontos és gyors mérőműszerek pedig nagyon gyakori karbantartást, ellenőrzést igényelnek, ezért nem alkalmasak hosszú távú, rutinszerű mérésekre. A diódalézeres fotoakusztikus spektroszkópia erre a problémára jelenthet megoldást, mivel nagy pontosságú, kiváló szelektivitású és rövid válaszidejű mérési módszer, a fényforrás és a mérési elrendezés egyszerűsége pedig lehetővé teszi a kevés karbantartást igénylő, automatikus működésű mérőműszerek építését.

## **2. Célkitűzés és a kutatás menete**

Csoportunk korábbi eredményei bizonyítják, hogy a diódalézeres fotoakusztikus spektroszkópia terepi körülmények között is alkalmas lehet nagy mérési pontosságot igénylő feladatok elvégzésére [5]. PhD hallgatóként feladatom a Fotoakusztikus Kutatócsoportban korábban megépített diódalézeres fotoakusztikus ammóniamérő rendszer [6] továbbfejlesztése volt, annak érdekében, hogy alkalmassá tegyem környezetvédelmi célú ammónia koncentráció- és fluxusmérésre. Ehhez a mérőrendszer kimutatási határát legalább két nagyságrenddel kellett csökkenteni.

*Célom az ammónia légköri koncentrációjának és fluxusának mérésére alkalmas, automatikus működésű és kevés karbantartást igénylő mérőműszer megépítése és gyakorlati alkalmazhatóságnak bizonyítása volt.*

A kimutatási határ nagymértékű csökkentését dúsítással történő mintaelőkészítés alkalmazásával oldottam meg. Első lépésként a dúsítás fotoakusztikus spektroszkópiában való alkalmazhatóságát vizsgáltam és az ammónia dúsítására alkalmas adszorbert kerestem. A megfelelő dúsító adszorber kiválasztása és elkészítése után megépítettem egy automatikus, mintadúsítással működő, fotoakusztikus ammóniamérő műszert, amely alkalmas mind az ammónia koncentráció, mind az ammónia fluxus mérésére. Végül pedig a megépített mérőműszerrel terepi méréseket végeztem, melyek során vizsgáltam a műszer gyakorlati alkalmazhatóságát, kimutatási határát és precizitását.



### 3. Új tudományos eredmények

1. Az ammónia dúsítására alkalmas, volfrám-oxid illetve vanádium-pentoxid alapú adszorbereket készítettem, amelyeket beépítettem egy diódalézeres fotoakusztikus ammóniamérő rendszerbe. Kísérleti úton igazoltam, hogy dúsító adszorber beépítésével jelentősen csökkenthető a mérőrendszerrel kimutatható legkisebb ammónia koncentráció. Megállapítottam, hogy a vanádium-pentoxid dúsító adszorberek élettartama a volfrám-oxid alapúaknál lényegesen hosszabb, több hónap, ezért ez az adszorber alkalmas hosszú távú folyamatos mérésre is [104].

2. Megépítettem a dúsító adszorberrel kiegészített ammónia koncentrációmérő fotoakusztikus műszer terepi körülmények között használható, automatikusan működő változatát, és referencia műszer segítségével kalibráltam. Terepi körülmények között, különböző koncentráció-tartományokban végzett kalibráció alapján megállapítottam, hogy a mérések során használt 8-30 perces időbeli felbontás mellett a mérőműszerrel kimutatható legkisebb ammónia koncentráció 0,5 ppbV. Ez az érték a dúsító adszorber nélküli fotoakusztikus ammóniamérő műszerénél két nagyságrenddel alacsonyabb [104].

3. A 2. tézispontban bemutatott mérőműszer gyakorlati alkalmazhatóságát egy terepi körülmények között végzett nemzetközi összehasonlító méréssorozattal bizonyítottam. A három hetes mérés során összesen 11 különböző ammóniamérő műszer összehasonlítása történt meg. A mérés eredményeiből megállapítható, hogy a dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus műszer kimutatási határa és időbeli felbontása megfelel a környezetvédelmi célú ammónia koncentrációmérés elvárásainak, továbbá lényegesen kevesebb karbantartást igényel és egyszerűbben működtethető, mint a legtöbb, más elven működő mérőműszer [110].

4. A 2. tézispontban bemutatott mérőműszer hosszú távú mérésekre való alkalmasságát a NitroEurope EUVI projekt keretében Bugacon felállított mérőállomáson vizsgáltam, ahol két és fél éven keresztül végeztem ammónia koncentrációméréseket. Megállapítottam, hogy a mért adatok alkalmasak az ammónia koncentráció napszakos és évszakos változásainak elemzésére, és jó egyezést mutatnak a közeli K-pusztai mérőállomáson mért koncentráció adatokkal [111].

5. Az ammónia koncentrációmérésre alkalmas mérőműszert két további mintavételi ággal egészítettem ki, ezzel alkalmassá tettem az ammónia koncentráció profil mérésére, ami a gradiens módszerrel történő fluxusszámítás alapja. A fotoakusztikus műszer három csatornáján mért koncentrációk közötti egyezés alapján megállapítottam, hogy a műszerrel kimutatható legkisebb ammónia fluxus  $\pm 60 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , a fluxusmérés precizitása pedig a mintavételi időtől függően  $20\text{-}150 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  közötti. Két terepi méréssorozattal bizonyítottam, hogy a műszer kimutatási határa és időbeli felbontása megfelelő a mezőgazdasági területekre jellemző ammónia fluxus méréséhez, és a mért fluxus értékek jó egyezést mutatnak referencia műszerrel mért értékekkel [116].

## 6. Summary

### 1. Introduction

Measuring ambient concentration and surface-atmosphere exchange flux of ammonia is an important problem in environmental science. Ambient concentration of ammonia is rather low: background concentration in Hungary is as low as 2 ppbV (parts per billion by volume), and concentrations up to a few ten ppmV (parts per million by volume) occur near emission sources. Nevertheless, environmental impacts of ammonia are significant. Ammonia is an anthropogenic air pollutant, its most important emission source is agriculture, and environmental impacts include acidification, eutrophication and formation of secondary aerosol particles. During the past decades, ammonia as an air pollutant has been gaining increasing attention. Reasons for this increasing interest are increasing emission of ammonia as a result of increasing agricultural production, as well as success of previous environmental regulations on industrial air pollutants (e.g. sulfur-dioxide and nitrogen oxides). As environmental impacts of ammonia became clear, importance of regulations concerning emission of ammonia as well as monitoring and modeling tasks were recognized.

The NitroEurope project (2006-2011) aims to improve understanding of the nitrogen cycle – an important component of which is ammonia – at the European scale. Objectives of the project include establishment and operation of a network for measuring concentrations and fluxes of reactive nitrogen compounds, development and refinement of models at different scales, as well as evaluation and dissemination of data. The Photoacoustic Research Group at University of Szeged has started development of a novel ammonia monitoring instrument within the NitroEurope project in spring 2005. The task of our research group was to develop an instrument for measuring ambient concentrations and surface-atmosphere exchange fluxes of ammonia and operate the instrument at the Hungarian monitoring site of the project (Bugac-puszta).

I have joined this work as an undergraduate student in 2005 and continued the work during my PhD studies.

The greatest motivation of this research is the fact that none of the currently available ammonia concentration and flux monitoring instruments meet all requirements of environmental monitoring: either their accuracy and time resolution is not sufficient or they require frequent maintenance, which cannot be provided at most environmental monitoring

sites. Diode laser based photoacoustic spectroscopy might be a solution to this problem. The method is highly sensitive and selective, while compactness of light sources and simplicity of the measurement set-up enables construction of automatic instruments with low maintenance requirement.

## **2. Objectives and methods**

Previous results of our research group have proven that carefully designed diode laser based photoacoustic instruments are suitable for high-precision gas concentration monitoring even under field conditions [5]. The aim of my work was to improve performance of a diode laser based photoacoustic ammonia concentration monitoring system previously built by our group [6], to meet requirements of environmental monitoring. To achieve this aim, the minimum detectable concentration had to be decreased by at least two orders of magnitude.

*My aim was to construct an automatic instrument with low maintenance requirement for monitoring ambient concentration and flux of ammonia and to prove the practical applicability of the instrument.*

I have accomplished considerable reduction of detection limit by the application of preconcentration sampling. First I have investigated the applicability of sample preconcentration in photoacoustic spectroscopy and selected adsorbents to concentrate ammonia in the gaseous phase. After the selection and preparation of preconcentration units I have built an instrument based on diode laser based photoacoustic spectroscopy and preconcentration sampling that is capable of automatic measurement of ammonia concentration and flux under field conditions. Finally, I have carried out several field measurements to investigate practical applicability, detection limit and precision of the instrument.

## **3. New scientific results**

1. I have prepared tungsten-oxide and vanadium-pentoxide preconcentration units for concentrating ammonia in the gaseous phase and built them into a diode laser based

photoacoustic ammonia measuring system. I have proved experimentally that application of preconcentration sampling is suitable for decreasing minimum detectable concentration of the measuring system. I have shown that the lifetime of vanadium-pentoxide preconcentration units is several months, considerably longer than that of tungsten-oxide units, and they are therefore suitable for long-term monitoring [104].

2. I have built a prototype of the photoacoustic ammonia concentration measuring instrument combined with preconcentration sampling that is capable of automatic operation under field conditions; and calibrated it using a reference instrument. Results of calibration carried out under field conditions in different concentration ranges revealed that minimum detectable concentration of 0.5 ppbV can be achieved with time resolution between 8 and 30 minutes. This value is more than two orders of magnitude lower than that of a diode laser based photoacoustic ammonia monitoring instrument without preconcentration [104].

3. I have proven the practical applicability of the instrument described in point 2 through an international field inter-comparison campaign. Performance of eleven different ammonia concentration monitoring instruments has been evaluated during the three-week campaign. Results of the campaign prove that detection limit and time resolution of the photoacoustic instrument fulfill requirements of environmental monitoring. Moreover, the photoacoustic instrument requires less maintenance and is easier to operate than most other instruments [110].

4. I have investigated the applicability of the instrument described in point 2 for long-term monitoring at the Hungarian monitoring site of the NitroEurope EU 6<sup>th</sup> project in Bugac. I have conducted ammonia concentration measurements for two and a half years. I have found that measured concentration data are suitable for analyzing seasonal and diurnal variation of ammonia concentration, and show good agreement with concentrations measured at the nearby K-pusztá monitoring station [111].

5. I have supplemented the instrument described in point 2 with two further sampling lines, thereby made it suitable for measuring vertical profile of ammonia concentration, which is the basis of flux calculation with the gradient method. Based on the agreement between concentrations measured by the three channels of the photoacoustic instrument I have determined the minimum detectable ammonia flux to be  $\pm 60 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  and precision of flux

measurements between  $20\text{-}150\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , depending on sampling time. I have proved with two field measurement campaigns that detection limit and time resolution of the instrument is suitable for measuring ammonia flux over agricultural fields and measured flux data show good agreement with flux data measured by a reference instrument [116].

## 7. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom:

- témavezetőimnek, Dr. Mohácsi Árpádnak és Dr. Bozóki Zoltánnak,
- a Fotoakusztikus Kutatócsoport tagjainak szakmai tanácsaikért és segítségükért,
- a Szegedi Tudományegyetem és az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék vezetőinek, Dr. Szabó Gábor professzor úrnak és Dr. Rácz Béla professzor úrnak, amiért gondoskodtak a kutatásaimhoz szükséges erőforrásokról,
- Dr. Horváth Lászlónak és Dr. Weidinger Tamásnak a levegőkémia és mikrometeorológia terén nyújtott értékes segítségükért,
- Dr. Galbács Zoltánnak és Dr. Halász Jánosnak a kémiai kérdésekben nyújtott hasznos segítségükért és a kölcsönkapott vegyszerekért,
- a NitroEurope projektben résztvevő hazai és külföldi kutatóknak a közös mérések során nyújtott segítségükért, hasznos tanácsaikért és a tanulságos, jó hangulatú konferenciáikért,
- az elektromos és mechanikai műhely szakembereinek a műszer megépítéséhez nyújtott műszaki segítségükért és tanácsaikért,
- az üvegtechnikai műhely szakembereinek, Reisz Ferencnek és Asbót Csabának, amiért a bármilyen üvegeszköz elkészítésében segítettek,
- a Videoton Holding Zrt. mérnökeinek a méréseket vezérlő elektronikai egység használatához nyújtott segítségükért,
- mindenkinek, aki elolvasta ezt a dolgozatot érdeklődéséért és figyelméért,
- családomnak és barátaimnak támogatásukért, biztatásukért.

## 8. Irodalom

- [1] Bozóki, Z., Pogány, A., Szabó, G. (2011) Photoacoustic instruments for practical applications: present, potentials and future challenges. *Applied Spectroscopy Reviews* 46(1): 1-37
- [2] Bell, A.G. (1880) On the Production and Reproduction of Sound by Light. *American Journal of Science* 20: 305–324
- [3] Bell, A. G. (1881) Upon the production of sound by radiant energy *Philosophical Magazine* 11: 510-528
- [4] Tyndall, J. (1881) Action of an Intermittent Beam of Radiant Heat upon Gaseous Matter. *Proceedings of the Royal Society* 31: 307–317
- [5] Röntgen, W. C. (1880) Ueber Töne, welche durch intermittirende Bestrahlung eines Gases entstehen. *Annalen der Physik* 248 (1): 155–159
- [6] Viegerov. M.L. (1938) Eine Methode der Gasanalyse, Beruhend auf der Optisch-Akustischen Tyndall-Röntgenerscheinung *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 19: 687–688.
- [7] Luft, K. F. (1975) Infrared techniques for the measurement of carbon monoxide. *Annals of Occupational Hygiene* 18: 45-51
- [8] Kerr, E. L. and Atwood, J. G. (1968) The Laser Illuminated Absorptivity Spectrophone: A Method for Measurement of Weak Absorptivity in Gases at Laser Wavelengths. *Applied Optics* 7 (5): 915-922
- [9] Inczedy, J., Lengyel, T., Ure, A.M. (1998) IUPAC Orange Book, Compendium of Analytical Nomenclature (Definitive Rules 1997). Third edition, Blackwell Science, ISBN 0-86542-6155
- [10] Schilt, S. and Thevenaz, L. (2006) Wavelength modulation photoacoustic spectroscopy : theoretical description and experimental results. *Infrared Physics and Technology*. 48: 154-162
- [11] LumaSense Technologies.  
[http://www.lumasense.dk/Gas-monitoring.gas\\_detection.0.html](http://www.lumasense.dk/Gas-monitoring.gas_detection.0.html)
- [12] Meyer, P. L. and Sigrist, M. W (1990) Atmospheric pollution monitoring using CO<sub>2</sub>-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques. *Review of Scientific Instruments* 61 (7): 779-1807
- [13] Pranalytica Inc. [www.pranalytica.com](http://www.pranalytica.com)
- [14] Omnisens, [www.omnisens.ch](http://www.omnisens.ch)
- [15] Petzold, A., Niessner, R. (1996) Photoacoustic soot sensor for in-situ black carbon monitoring. *Applied Physics B* 63: 191-197



- [16] Arnott, W. P., Moosmüller, H., Rogers, C. F., Jin, T., Bruch R. (1999) Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosol: instrument description. *Atmospheric Environment* 33: 2845-2852
- [17] Mohácsi, Á., Szakáll, M., Bozóki, Z., Szabó, G., Bor Zs. (2000) High Stability External Cavity Diode Laser System for Photoacoustic Gas Detection. *Laser Physics* 10 (1): 1–4
- [18] Whitehead, J. D., Twigg, M., Famulari, D., Nemitz, E., Sutton, M. A., Gallagher, M. W., Fowler, D. (2008) Evaluation of laser absorption spectroscopic techniques for eddy covariance flux measurements of ammonia. *Environmental Science and Technology* 42: 2041-2046
- [19] Ellis, R. A., Murphy, J. G., Pattey, E., van Haarlem, R., O'Brien, J. M., Herndon, S. C. (2010) Characterizing a quantum cascade tunable infrared laser differential absorption spectrometer (QCL-TILDAS) for measurements of atmospheric ammonia. *Atmospheric Measurement Techniques* 3: 397-406
- [20] Lewicki, R., Kosterev, A. A., Bakhirkin, Y. A., Thomazy, D. M., Doty, J., Dong, L., Tittel, F. K., Risby, T. H., Solga, S., Kane, D., Day, T. (2009) Real Time Ammonia Detection in Exhaled Human Breath with a Quantum Cascade Laser Based Sensor. Conference on Lasers and Electro-Optics/International Quantum Electronics Conference, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society of America, 2009), paper CMS6.
- [21] Lewicki, R., Kosterev, A. A., Thomazy, D. M., Gong, L., Griffin, R., Day, T., Tittel, F. K. (2010) Ammonia sensor for environmental monitoring based on a 10.4  $\mu\text{m}$  external-cavity quantum cascade laser. *Laser Applications to Chemical, Security and Environmental Analysis*, OSA Technical Digest Series (CD) (Optical Society of America, 2010), paper LTuD2.
- [22] Miklós, A., Hess, P., Bozóki, Z. (2001) Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. *Review of scientific instruments* 72 (4): 1937-1955
- [23] Schilt, S., Thévenaz, L., Niklès, M., Emmenegger, L., Hügli C. (2004) Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications. *Spectrochimica Acta Part A* 60: 3259–3268
- [24] Szakáll, M., Bozóki, Z., Mohácsi, Á., Varga, A., Szabó, G. (2004) Diode laser based photoacoustic water vapour detection system for atmospheric research. *Applied Spectroscopy* 58 (7): 792-798
- [25] Besson, J.-P., Schilt, S., Thevenaz, L. (2006) Sub-ppm multi-gas photoacoustic sensor. *Spectrochimica Acta Part A* 63: 899-904
- [26] Varga, A., Bozóki, Z., Szakáll, M., Szabó, G. (2006) Photoacoustic System for On-line Process Monitoring of Hydrogen Sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) Concentration in Natural Gas Streams. *Applied Physics B* 85: 315-321

- [27] Bozóki, Z., Mohácsi, Á., Szabó, G., Bor, Zs., Erdélyi, M., Chen, W., Tittel, F. K. (2002) Near-infrared diode laser based spectroscopic detection of ammonia: a comparative study of photoacoustic and direct optical absorption methods. *Applied Spectroscopy* 56 (6): 715-719
- [28] Kuusela, T. and Kauppinen, J. (2007) Photoacoustic gas analysis using interferometric cantilever microphone. *Applied Spectroscopy Reviews* 42: 443-474
- [29] Ajtai, T., Filep, Á., Varga, A., Motika, G., Bozóki, Z., Szabó, G. (2010a) Ozone concentration monitoring photoacoustic system based on a frequency quadrupled Nd:YAG laser. *Applied Physics B* 101 (1-2): 403-409
- [30] de Gouw, J. A., Hekkert, S. L., Mellqvist, J., Warneke, C., Atlas, E. L., Fehsenfeld, F. C., Fried, A., Frost, G. J., Harren, F. J. M., Holloway, J. S., Lefer, B., Lueb, R., Meagher, J. F., Parrish, D. D., Patel, M., Pope, L., Richter, D., Rivera, C., Ryerson, T. B., Samuelsson, J., Walega, J., Washenfelder, R. A., Weibring, P., Zhu, X. (2009) Airborne Measurements of Ethene from Industrial Sources Using Laser Photo-Acoustic Spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 43: 2437–2442
- [31] Schmol, A., Miklós, A., Hess, P. (2001) Effects of adsorption-desorption processes on the response time and accuracy of photoacoustic detection of ammonia. *Applied Optics* 40 2571-2578
- [32] Rooth, R. A., Verhage, A. J. L., Wouters, L. W. (1990) Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: influence of water vapor and carbon dioxide. *Applied Optics* 29 (25): 3643-3652
- [33] Szakáll, M., Bozóki, Z., Kraemer, M., Spelten, N., Moehler, O., Schurath, U. (2001) Evaluation of a photoacoustic detector for water vapor measurements under simulated tropospheric / lower stratospheric conditions. *Environmental Science and Technology* 35: 4881-4885
- [34] Szakáll, M., Csikós, J., Bozóki, Z., Szabó, G. (2007) On the temperature dependent characteristics of a photoacoustic water vapor detector for airborne application. *Infrared Physics & Technology* 51: 113–121
- [35] Huszár, H., Pogány, A., Bozóki, Z., Mohácsi, Á., Horváth, L., Szabó, G. (2008) Ammonia monitoring at ppb level using photoacoustic spectroscopy for environmental application. *Sensors and Actuators B* 134: 1027-1033
- [36] Ajtai, T., Filep, Á., Schnaiter, M., Linke, C., Vragel, M., Bozóki, Z., Szabó, G., Leisner, T. (2010b) A novel multi-wavelength photoacoustic spectrometer for the measurement of the UV-VIS-NIR spectral absorption coefficient of atmospheric aerosols. *Journal of Aerosol Sciences* 41 (11): 1020-1029
- [37] Mohácsi, Á., Bozóki, Z., Niessner, R. (2001) Direct diffusion sampling-based photoacoustic cell for in situ and on-line monitoring of benzene and toluene concentrations in water. *Sensors and Actuators B* 79: 127-131
- [38] Haber, F. (1966) The synthesis of ammonia from its elements, Nobel lecture, 2<sup>nd</sup> June 1920, In: Nobel lectures, Chemistry 1901-1921. Elsevier, Amsterdam

- [39] Bosch, C. (1999) The development of the chemical high pressure method during the establishment of the new ammonia industry. Nobel lecture, 21<sup>st</sup> May 1932, In: Nobel lectures, Chemistry 1922-1941. Elsevier, Amsterdam
- [40] UNEP. (2007) Reactive nitrogen in the environment – Too much or too little of a good thing. ISBN: 978 92 807 2783 8
- [41] Kean, A. J., Harley, R. A., Littlejohn, D., Kendall, G. R. (2000) On-road measurement of ammonia and other motor vehicle exhaust emissions. *Environmental Science and Technology* 34 (17): 3535-3539
- [42] Sutton, M. A., Erisman, J. W., Dentener, F., Möller D. (2008) Ammonia in the environment: From ancient times to the present. *Environmental Pollution* 156: 583-604
- [43] Horváth, L., Sutton, M. A. (1998) Long-term record of ammonia and ammonium concentrations at K-puszta, Hungary. *Atmospheric Environment* 32 (3): 339-344
- [44] Mennen, M. G., van Elzakker, B. G., van Putten, E. M., Uiterwijk, J. W., Regts, T. A., van Hellemond, J., Wyers, G. P., Otjes, R. P., Verhage, A. J. L., Wouters, L. W., Heffels, C. J. G., Römer, F. G., van den Beld, L., Tetteroo, J. E. H. (1996) Evaluation of automatic ammonia monitors for application in an air quality monitoring network. *Atmospheric Environment* 30 (19): 3239-3256
- [45] Stevens, C. J., Duprè, C., Dorland, E., Gaudnik, C., Gowing, D. J. G., Bleeker, A., Diekmann, M., Alard, D., Bobbink, R., Fowler, D., Corcket, E., Mountford, J. O., Vandvik, V., Aarrestad, P. A., Muller, S., Disem, N. B. (2010) Nitrogen deposition threatens species richness of grasslands across Europe. *Environmental Pollution* 158: 2940-2945
- [46] Galloway, J. N., Aber, J. D., Erisman, J. W., Seitzinger, S. P., Howarth, R. W., Cowling, E. B., Cosby, B. J. (2003) The Nitrogen Cascade. *Biosciences* 53 (4):341-356
- [47] Horváth, L. (2010) A Barsac nyilatkozat és annak tudományos háttere – Nitrogén a környezetben. *Élet és Tudomány*, 2010/6: 172-174
- [48] Sutton, M. A., Reis, S., Baker, S. M. H. ed. (2009) Atmospheric ammonia. Detecting emission changes and environmental impacts. Results of an Expert Workshop under the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Springer Verlag ISBN: 978-1-4020-9120-9, 464 pp.
- [49] Horvath, L., Fagerli, H., Sutton, M. A. (2009) Long-Term Record (1981—2005) of Ammonia and Ammonium Concentrations at K-Puszta Hungary and the Effect of Sulphur Dioxide Emission Change on Measured and Modelled Concentrations. *Atmospheric Ammonia* 12. fejezet, 181-185, DOI: 10.1007/978-1-4020-9121-6\_12
- [50] Cape, J. N., van der Eerden, L. J., Sheppard, L. J., Leith, I. D., Sutton, M. A. (2009) Evidence for changing the critical level for ammonia. *Environmental Pollution* 157: 1033–1037

- [51] Nemitz, E., Milford, C., Sutton, M. A. (2006) A two-layer canopy compensation point model for describing bi-directional biosphere-atmosphere exchange of ammonia. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society Part A* 127 (573): 815-833
- [52] EMEP Manual for sampling and chemical analysis. (1996) EMEP/CCC-Report 1/95 Norwegian Institute for Air Research (NILU), Kjeller, Norway
- [53] Ivančič, I., Degobbis, D. (1984) An optimal manual procedure for ammonia analysis in natural waters by the indophenol blue method. *Water Research* 18 (9): 1143-1147
- [54] Gormley, P. G., Kennedy, M. (1949) Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube. *Proceedings of the Royal Irish Academy Section A* 52A: 163-169
- [55] Murphy, D. M., Fahey, D. W. (1987) Mathematical treatment of the wall loss of a trace species in denuder and catalytic converter tubes. *Analytical Chemistry* 59: 2753-2759
- [56] Ferm, M. (1979) Method for determination of atmospheric ammonia. *Atmospheric Environment* 13: 1385-1393
- [57] Wyers, G.P., Otjes, R.P., Slanina, J. (1993) A continuous flow denuder for the measurement of ambient concentration and surface-exchange fluxes of ammonia. *Atmospheric Environment* 27A: 2085-2090
- [58] Brauer, M., Koutrakis, P., Wolfson, J. M., Spengler, J. D. (1989) Evaluation of the gas collection of an annular denuder system under simulated atmospheric conditions. *Atmospheric Environment* 23 (9): 1981-1986
- [59] Erisman, J. W., Otjes, R., Hensen, A., Jongejan, P., van den Bulk, P., Khlystov, A., Möls, H., Slanina, S. (2001) Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia. *Atmospheric Environment* 35: 1913-1922
- [60] Buijsman, E., Aben, J. M. M., van Elzakker, B. G., Mennen, M. G. (1998) An automatic atmospheric ammonia network in the Netherlands set-up and results. *Atmospheric Environment* 32 (3): 317-324
- [61] Mechatronics. <http://www.mechatronics.nl/products/airrmonia/index.htm>
- [62] Thomas, R. M., Trebs, I., Otjes, R. P., Jongejan, P. A. C., ten Brink, H., Phillips, G., Kortner, M., Meixner, F. X., Nemitz, E. (2009) An Automated Analyzer to Measure Surface-Atmosphere Exchange Fluxes of Water Soluble Inorganic Aerosol Compounds and Reactive Trace Gases. *Environmental Science and Technology* 43 (5): 1412-1418
- [63] Bacon, T., Webber, K., Carpio, R. A. (1998) Contamination monitoring for ammonia, amines, and acid gases utilizing ion mobility spectroscopy (IMS). *Proc. SPIE* 3332: 550, doi:10.1117/12.308766
- [64] Nowak, J. B., Neuman, J. A., Kozai, K., Huey, L. G., Tanner, D. J., Holloway, J. S., Ryerson, T. B., Frost, G. J., McKeen, S. A., Fehsenfeld, F. C. (2007) A chemical ionization mass spectrometry technique for airborne measurements of ammonia. *Journal of Geophysical Research* 112: 1-12

- [65] Norman, M., Hansel, A., Wisthaler, A. (2007)  $\text{O}_2^+$  as reagent ion in the PTR-MS instrument: Detection of gas-phase ammonia. *International Journal of Mass Spectrometry* 265: 382–387
- [66] Aneja, V. P., Stahel, E. P., Rogers, H. H., Witherspoon, A. M., Heck, W. W. (1978) Calibration and Performance of a Thermal Converter in Continuous Atmospheric Monitoring of Ammonia. *Analytical Chemistry* 50 (12): 1705-1707
- [67] Ohtsu, M., Kotani, H., Tagawa, H. (1983) Spectral measurements of  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  for pollutant gas monitoring by 1.5 mm InGaAsP/InP lasers. *Japanese Journal of Applied Physics* 22: 1553-1557
- [68] Fehér, M., Martin, P. A., Rohrbacher, A., Soliva, A. M., Maier, J. P. (1993) Inexpensive near-infrared diode-laser-based detection system for ammonia. *Applied Optics* 32 (12): 2028-2030
- [69] Aerodyne Research Inc. <http://www.aerodyne.com/>
- [70] Mount, G. H., Rumburg, B., Havig, J., Lamb, B., Westberg, H., Yonge, D., Johnson, K., Kincaid, R. (2002) Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet. *Atmospheric Environment* 36: 1799–1810
- [71] Volten, H., Haaime, M., Kruit, R. W., Bergwerff, H., van der Hoff, R., Swart, D., van Pul, A. (2010) Low-cost DOAS instrument to measure ammonia concentrations and fluxes. NitroEurope Open Science Conference, 1-5 February, 2010, Solothurn, Switzerland
- [72] Baer, D. S., Paul, J. B., Gupta, M., O’Keefe, A. (2002) Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. *Applied Physics B* 75: 261-265
- [73] Los Gatos Research Inc. <http://www.lgrinc.com/>
- [74] Berden, G., Peeters, R., Meijer, G. (2000) Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry* 19: 565–607
- [75] Picarro honlap: <http://www.picarro.com/>
- [76] Cowen, K., Summer, A. L., Dindal, A., Riggs, K., Willenberg, Z., Hatfield, J., Pfeffer, R., Scoggin, K. (2004) Environmental technology verification report. Pranalytica, Inc. Nitrolux 1000 Ambient  $\text{NH}_3$  analyzer, ETV
- [77] Puskarsky, M. B., Webber, M. E., Baghdassarian, O., Narasimhan, L. R., Patel, C. K. N. (2002) Laser-based photoacoustic ammonia sensors for industrial applications. *Applied Physics B* 75: 391-396
- [78] Puskarsky, M. B., Webber, M. E., Patel, C. K. N. (2003) Ultra-sensitive ambient ammonia detection using  $\text{CO}_2$ -laser-based photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics B* 77: 381-385

- [79] Pogány, A. (2007) Terepi mérésekre alkalmas fotoakusztikus ammóniamérő rendszer fejlesztése és tesztelése. Diplomamunka, SzTE TTK
- [80] Webber, M. E., Pushkarsky, M., Patel C. K. N. (2003) Fiber-amplifier-enhanced photoacoustic spectroscopy with near-infrared tunable diode lasers *Applied Optics* 42 (12): 2119-2126
- [81] Besson, J.-P., Schilt S., Rochat, E., Thevenaz, L. (2006) Ammonia trace measurements at ppb level based on near-IR photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics B* 85: 323–328
- [82] Foken, T. (2008) *Micrometeorology*. Springer Verlag ISBN 978-3-540-74666-9 308 pp.
- [83] LI-COR Biosciences <http://www.licor.com/>
- [84] Famulari, D., Fowler, D., Hargreaves, K., Milford, C., Nemitz, E., Sutton, m. A., Weston, K. (2004) Measuring eddy covariance fluxes of ammonia using tunable diode laser absorption spectroscopy. *Water, Air and Soil Pollution* 4: 151-158
- [85] Sintermann, J., Kuhn, U., Neftel, A. (2010) Eddy covariance flux measurements of ammonia with eTR-MS. *Geophysical Research Abstracts* 12: EGU2010-12367
- [86] Vila-Guerau de Arellano, J., Duynkerke, P. (1992) Influence of chemistry on the flux-gradient relationships for the NO-O<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> system. *Boundary-Layer Meteorology* 61 (4): 375-387
- [87] Nemitz, E., Flynn, M., Williams, P. I., Milford, C., Theobald, M. R., Blatter, A., Gallagher, M., Sutton, M. A. (2001) A relaxed eddy accumulation system for the automated measurement of atmospheric ammonia fluxes. *Water, Air and Soil Pollution* 1: 189-202
- [88] Zhu, T., Pattey, E., Desjardins, R. L. (2000) Relaxed eddy accumulation technique for measuring ammonia volatilization. *Environmental Science and Technology* 34: 199-203
- [89] Hensen, A., Nemitz, E., Flynn, M. J., Blatter, A., Jones, S. K., Sørensen, L. L., Hensen, B., Pryor, S. C., Jensen, B., Otjes, R. P., Cobussen, J., Loubet, B., Erisman, J. W., Gallagher, M. W., Neftel, A., Sutton, M. A. (2009) Inter-comparison of ammonia fluxes obtained using the Relaxed Eddy Accumulation technique. *Biogeosciences* 6: 2575–2588
- [90] Sutton, M. A., Nemitz, E., Fowler, D., Wyers, G. P., Otjes, R. P., Schjoerring, J. K., Husted, S., Nielsen, K. H., San José, R., Morenó, J., Gallagher, M. W., Gut, A. (2000) Fluxes of ammonia over oilseed rape Overview of the EXAMINE experiment. *Agricultural and Forest Meteorology* 105: 327–349
- [91] Sutton, M.A., Milford, C., Nemitz, E., Theobald, M. R., Hill, P. W., Fowler, D., Schjoerring, J. K., Mattsson, M. E., Nielsen, K. H., Husted, S., Erisman, J. W., Otjes, R., Hensen, A., Mosquera, J., Cellier, P., Loubet, B., David, M., Genermont, S., Neftel, A., Blatter, A., Herrmann, B., Jones, S. K., Horváth, L., Führer, E. C., Mantzanas, K., Koukoura, Z., Gallagher, M., Williams, P., Flynn, M., Riedo, M. (2001) Biosphere-atmosphere interactions of ammonia with grasslands: Experimental strategy and results from a new European initiative. *Plant and Soil* 228 (1): 131-145

- [92] Horváth, L., Asztalos, M., Führer, E., Mészáros, R., Weidinger, T. (2005) Measurement of ammonia exchange over grassland in the Hungarian Great Plain. *Agricultural and Forest Meteorology* 130: 282-298
- [93] Sutton, M. A., Nemitz, E., Theobald, M. R., Milford C., Dorsey, J. R., Gallagher, M.W., Hensen, A., Jongejan, P. A. C., Erisman, J. W., Mattsson, M., Schjoerring, J. K., Cellier, P., Loubet, B., Roche, R., Neftel, A., Hermann, B., Jones, S. K., Lehman, B. E., Horváth, L., Weidinger, T., Rajkai, K., Burkhardt, Löpmeier, J. F. J., Daemmgen, U. (2009) Dynamics of ammonia exchange with cut grassland: strategy and implementation of the GRAMINAE Integrated Experiment. *Biogeosciences* 6: 309–331
- [94] Sutton, M. A., Nemitz, E., Milford, C., Campbell, C., Erisman, J. W., Hensen, A., Cellier, P., David, M., Loubet, B., Personne, E., Schjoerring, J. K., Mattsson, M., Dorsey, J. R., Gallagher, M. W., Horváth, L., Weidinger, T., Meszáros, R., Dämmgen, U., Neftel A., Herrmann, B., Lehman, B. E., Flechard, C., Burkhardt, J. (2009) Dynamics of ammonia exchange with cut grassland: synthesis of results and conclusions of the GRAMINAE Integrated Experiment. *Biogeosciences* 6: 2907–2934
- [95] Milford, C., Theobald, M. R., Nemitz, E. , Hargreaves, K. J., Horvath, L., Rásó, J., Dämmgen, U., Neftel, A., Jones, S. K., Hensen, A., Loubet, B., Cellier, P., Sutton, M. A. (2009) Ammonia fluxes in relation to cutting and fertilization of an intensively managed grassland derived from an inter-comparison of gradient measurements. *Biogeosciences* 6: 819–834
- [96] Skiba, U., Drewer, J., Tang, Y. S., van Dijk, N., Helfter, C., Nemitz, E., Famulari, D., Cape, J. N., Jones, S. K., Twigg, M., Pihlatie, M., Vesala, T., Larsen, K. S., Carter, M. S., Ambus, P., Ibrom, A., Beier, C., Hensen, A., Frumau, A., Erisman, J. W. Brüggemann, N., Gasche, R., Butterbach-Bahl, K., Neftel, A., Spirig, C., Horvath, L., Freibauer, A., Cellier, P., Laville, P., Loubet, B., Magliulo, E., Bertolini, T., Seufertm, G., Anderssonm, M., Mancam, G., Laurila, T., Aurela, M., Lohila, A., Zechmeister-Boltenstern, S., Kitzler, B., Schaufler, G., Siemens, J., Kindler, J., Flechard, C., Sutton, M. A. (2009) Biosphere–atmosphere exchange of reactive nitrogen and greenhouse gases at the NitroEurope core flux measurement sites: Measurement strategy and first data sets. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 133: 139-149
- [97] Hanyecz, V., Mohácsi, Á., Pogány, A., Varga, A., Bozóki, Z., Kovács, I., Szabó, G.: Multi-component photoacoustic gas analyzer for industrial applications. *Vibrational Spectroscopy* 52: 63-68
- [98] Yamamoto, N., Nishiura, H., Honjo, T., Ishikawa, Y., Suzuki, K. (1994) Continuous determination of atmospheric ammonia by an automated gas chromatographic system. *Analytical Chemistry* 66: 756-760
- [99] McClenny W. A., Bennett, C. A. (1980) Integrative technique for detection of atmospheric ammonia. *Atmospheric Environment* 14 (6): 641-645
- [100] Braman, R. S., Shelley, T. J. (1982) Tungstic acid for preconcentration and determination of gaseous and particulate ammonia and nitric acid in ambient air. *Analytical Chemistry* 54 (3): 358-364

- [101] McClenny, W. A., Gailey, P. C., Braman, R. S., Shelley, T. J. (1982) Tungstic acid technique for monitoring nitric acid and ammonia in ambient air. *Analytical Chemistry* 54 (3): 365-369
- [102] Keuken, M. P., Wayers-Ijpelaan, A., Mols, J. J., Otjes, R. P., Slanina, J. (1989) The determination of ammonia in ambient air by an automated thermodenuder system. *Atmospheric Environment* 23 (10): 2177-2185
- [103] Langford, A. O., Goldan, P. D., Fehsenfeld, F. C. (1989) A molybdenum-oxide annular denuder system for gas phase ambient ammonia measurements. *Journal of Atmospheric Chemistry* 8 (4): 359-376
- [104] Pogány, A., Mohácsi, Á., Varga, A., Bozóki, Z., Galbács, Z., Horváth, L., Szabó, G. (2009) A compact ammonia detector with sub-ppb accuracy using near-infrared photoacoustic spectroscopy and preconcentration sampling. *Environmental Science and Technology* 43: 826-830
- [105] Norman, M., Spirig, C., Wolff, V., Trebs, I., Flechard, C., Wisthaler, A., Schnitzhofer, R., Hansel, A., Neftel, A. (2009) Intercomparison of ammonia measurement techniques at an intensively managed grassland site (Oensingen, Switzerland). *Atmospheric Chemistry and Physics* 9: 2635–2645
- [106] Milford, C., Theobald, M. R., Nemitz, E., Sutton, M. A. (2001) Dynamics of ammonia exchange in response to cutting and fertilizing in an intensively-managed grassland. *Water Air and Soil Pollution Focus* 1: 167-176
- [107] Keuken, M. P., Schoonebeek, C. A. M., van Wensveen-Louter, A., Slanina, J. (1988) Simultaneous sampling of NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in ambient air by wet annular denuder system. *Atmospheric Environment* 22: 2541-2548
- [108] Soussana, J. F., Allard, V., Pilegaard, K., Ambus, P., Amman, C., Campbell, C., Ceschia, E., Clifton-Brown, J., Czobel, S., Domingues, R., Flechard, C., Fuhrer, J., Hensen, A., Horváth, L., Jones, M., Kasper, G., Martin, C., Nagy, Z., Neftel, A., Raschi, A., Baronti, S., Rees, R. M., Skiba, U., Stefani, P., Manca, G., Sutton, M., Tuba, Z., Valentini, R. (2007) Full accounting of the greenhouse gas (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>) budget of nine European grassland sites. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 121: 121–134
- [109] Machon, A., Horváth, L., Weidinger, T., Grosz, B., Pintér, K., Tuba, Z., Führer, E. (2010) Estimation of net nitrogen flux between the atmosphere and a semi-natural grassland ecosystem in Hungary. *European Journal of Soil Science* 61: 631-639
- [110] von Bobrutzki, K., Braban, C. F., Famulari, D., Jones, S. K., Blackall, T., Smith, T. E. L., Blom, M., Coe, H., Gallagher, M., Ghalaieny, M., McGillen, M. R., Percival, C. J., Whitehead, J. D., Ellis, R., Murphy, J., Mohácsi, A., Pogány, A., Junninen, H., Rantanen, S., Sutton, M. A., Nemitz, E. (2010) Field inter-comparison of eleven atmospheric ammonia measurement techniques. *Atmospheric Measurement Techniques* 3: 91–112
- [111] Weidinger, T., Pogány, A., Horváth, L., Machon, A., Bozóki, Z., Mohácsi, Á., Pintér, K., Nagy, Z., Gyöngyösi, A. Z., Istenes, Z., Bordás, Á. (2010) Concentration gradient measurements and flux calculation of atmospheric ammonia over grassland (Bugac-pusztá,



Hungary), Chapter 15, Advances in environmental modeling and measurements, Ed: D. T. Mihailovic, B. Lalic, Nova Science Publishers Inc.

[112] Thornthwaite, C.W., Holzman, B. (1939) The determination of evaporation from land and water surfaces. *Monthly Weather Review* 67: 4-11.

[113] Dyer, A.J. (1974) A review of flux-profile relationships. *Boundary-Layer Meteorology* 7: 363-372

[114] Sharpe, R. R., Harper L. A. (1994) Nitrous oxide and ammonia fluxes in a soybean field irrigated with swine effluent. *Journal of Environmental Quality* 31: 524-532

[115] Spirig, C., Flechard, C. R., Ammann, C., Nefel, A. (2009) The annual ammonia budget of fertilized cut grassland – Part 1: Micrometeorological flux measurements and emissions after slurry application. *Biogeosciences Discussions* 6: 9583-9625

[116] Pogány, A., Mohácsi, Á., Jones, S. K., Nemitz, E., Varga, A., Bozóki, Z., Galbács, Z., Weidinger, T., Horváth, L., Szabó, G. (2010) Evaluation of a diode laser based photoacoustic instrument combined with preconcentration sampling for measuring surface-atmosphere exchange of ammonia with the aerodynamic gradient method. *Atmospheric Environment* 44: 1490-1496