

FOTOAKUSZTIKUS ELVEN MŰKÖDŐ MÉRŐMŰSZEREK
FEJLESZTÉSE ÉS GYAKORLATI ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK
BEMUTATÁSA

Ph.D. ÉRTEKEZÉS

Írta:

Huszár Helga

Témavezetők:

Dr. Szabó Gábor

Egyetemi tanár, az MTA Levelező tagja

Dr. Bozóki Zoltán

Tudományos főmunkatárs

SzTE TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Környezettudományi Doktori Iskola

2008

Szeged

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés	4
II. Tudományos előzmények, célkitűzések	6
II. 1. A fotoakusztikus mérési módszer.....	6
II.1.1. A fotoakusztika alkalmazási területei.....	8
II.1.2. A fotoakusztikus detektálás fényforrásai.....	10
II.1.3. A fotoakusztikus kamra.....	16
II.1.4. A mérést vezérlő egység.....	18
II.1.5. A fotoakusztikus jel kiértékelésekor használt jellemzők.....	20
II. 2. Vízgőzmérés fontossága, és lehetőségei.....	21
II.2.1. Vízgőzmérésre szolgáló eszközök.....	24
II.2.2. Célkitűzés.....	29
II. 3. Földgáz szárításához alkalmazott glikol víztartalom mérésének fontossága.....	30
II.3.1. Földgáz szárítási eljárása.....	30
II.3.2. A glikol víztartalmának mérésére Karl-Fischer módszerrel.....	32
II.3.3. Célkitűzés.....	34
II. 4. A levegő ammónia koncentráció meghatározásának környezetvédelmi jelentősége.....	35
II.4.1. Az ammónia forrásai, környezeti hatásai.....	35
II.4.2. A levegő ammónia koncentrációjának mérése.....	36
II.4.3. Célkitűzés.....	40
III. A fotoakusztikus atmoszférikus vízgőz mérőrendszer továbbfejlesztése. 41	
III. 1. Mérőrendszer ismertetése.....	41
III.1.2. Az általam alkalmazott vízgőz kalibrációs eljárás.....	43
III. 2. Mérési eredmények.....	44
III.2.1. Optimalizációs eljárás a lézer működési paramétereinek meghatározásához..	44

III.2.2. Kalibráció	47
III.2.3. Szimulált atmoszféramérés	48
III.2.4. A nyomásfüggő érzékenység okainak vizsgálata.....	49
III. 3. Összefoglalás.....	53
IV. Glikolok víztartalmának meghatározása diffúziós mintavételezés segítségével.....	54
IV. 1. Mérési elrendezés.....	55
IV. 2. Mérési eredmények	57
IV.2.1. Előkészítő mérések	57
IV.2.2. A mérőműszer kalibrációja	58
IV.2.3. A műszer működésének megbízhatóságának vizsgálata.....	61
IV.2.4. Nagyobb víztartalmú mintákon végzett mérések.....	62
IV.2.5. A membránok hosszúidejű stabilitásának vizsgálata.....	65
IV. 3. Összefoglalás	68
V. Levegő ammónia tartalmának mérésére alkalmas műszer építése	69
V. 1. A fotoakusztikus ammónia mérőműszer felépítése.....	69
V. 2. Mérési eredmények	70
V.2.1. Lézer modulációs paramétereinek optimalizálása.....	70
V.2.2. Keresztérzékenység vizsgálata	72
V.2.3. A mérőműszer kalibrációja	76
V.2.4. Ammóniamentes gáz előállítása.....	80
V.2.5. Rendszer tesztelése terepi körülmények között.....	82
V. 3. Összefoglalás.....	84
VI. Összefoglalás.....	85
VII. Summary.....	86
Köszönetnyilvánítás	88
Irodalomjegyzék.....	89

I. Bevezetés

Napjainkban a gázdetektálási módszerek és berendezések iránti igény jelentős mértékben megnőtt, mivel a technikai fejlődés és a vele járó környezetszennyezés mértéke egyre jobban erősödik. Ezen igényeket és követelményeket jelenleg a széles körben elterjedt laboratóriumi detektálási módszerek csak részben tudják kielégíteni, és pl. a környezettudomány számára szükséges terepi mérések elvégzésére alkalmas mérés technikák fejlődése távolról sem követi az igények növekedését. Megnyílt, tehát a lehetőség a korábban főleg laboratóriumi körülmények között alkalmazott módszerek (mint pl. a fotoakusztikus gázdetektálás) gyakorlati alkalmazására. A módszer fejlődése több irányban indult el úgy, mint új fényforrások használata, új alkalmazások felkutatása, valamint automatikusan működő rendszerek fejlesztése.

Dolgozatom középpontjában a fotoakusztikus detektálási módszer áll. Magát a fotoakusztikus effektust először Bell észlelte, és 1880-ban megjelent dolgozatában ismertette [1]. Bell az általa összeállított berendezést telekommunikáció céljára szolgáló gyakorlati eszköznek szánta, miután azonban erre a célra nem vált be, közel száz évre feledésbe merült egészen a lézerek 1960-as évekbeli elterjedéséig. A lézert, mint gerjesztő forrást először Kerr és Atwood alkalmazta a fotoakusztikában 1968-ban, ekkor rubin lézert használtak a levegő nedvességtartalmának kimutatására [2]. A CO₂ és a CO lézerek megjelenésével a fotoakusztika hatékony eszközhöz jutott a kis gázkoncentrációk kimutatásában, mivel az általuk lefedett hullámhossz tartományban (9-11 μm CO₂ és 5 μm környéke a CO) számos molekula gerjeszthető nagy hatékonysággal [3, 4]. A kezdeti eredmények – nagy szelektivitás, szub-ppb (**parts per billion**, 1 nmol/mol) érzékenység – igen biztatóak voltak, azonban a 90-es évek elejére kiderült, hogy a közép- és távoli infravörös tartományban működő lézerek magas ára és alacsony megbízhatósága olyan korlátozó tényező, ami a gyakorlati felhasználások elterjedését megakadályozza. Ez a felismerés a fotoakusztikus módszer iránti érdeklődést ismét radikálisan csökkentette. A 90-es évek első felében, elsősorban a telekommunikációs alkalmazásokra optimalizált félvezetőlézerek elterjedésével vált ismét versenyképes eljárássá a fotoakusztikus módszer. A fenti fényforrások a közeli infravörös tartományban működnek, ahol a gázok abszorpciós tényezője általában több nagyságrenddel kisebb, mint a közép- és távoli infravörösben, ami értelemszerűen az a legkisebb kimutatható koncentrációk értékét is behatárolja, jellemzően a ppm (**parts per million**, 1 μmol/mol) esetleg a ppm alatti tartományokra, míg a mérési tartomány felső határa, köszönhetően a módszer nagy

dinamikájának, megközelítheti, illetve elérheti a 100%-os koncentrációt. Számos olyan gyakorlati problémát ismerünk, melyekben egy ilyen mérési tartománnyal rendelkező műszerre van szükség, amennyiben a műszer rendelkezik a fotoakusztikus módszerre jellemző egyéb előnyökkel – mint pl. szelektivitás, linearitás, rövid válaszidő. További követelmény a műszerrel szemben a megbízható működés ipari és/vagy terepi körülmények között.

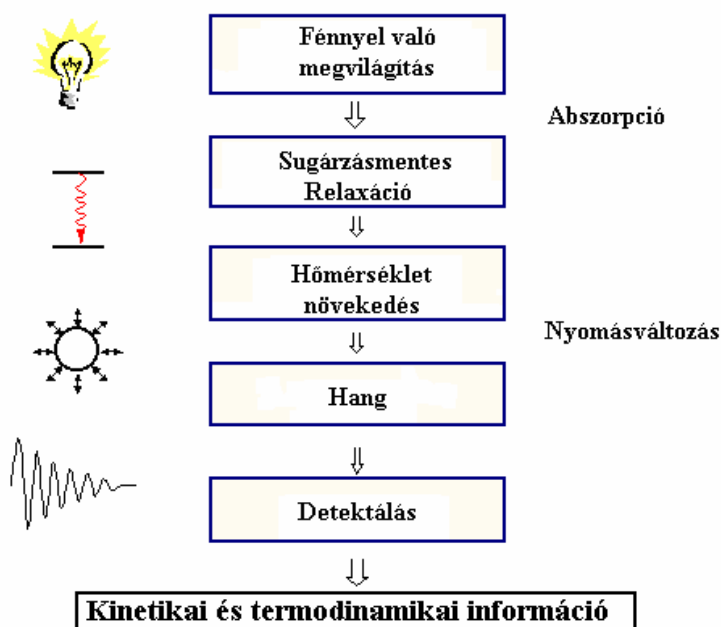
A Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén már több mint egy évtizede folyik fotoakusztikus kutatás-fejlesztés. A fejlesztések egyik fő célja, hogy laboratóriumi eszközökből olyan mérőberendezések készüljenek, amelyek akár ipari, akár környezetvédelmi mérésekhez megfelelőek. A dolgozatomban bemutatott kutatások célja fotoakusztikus elven működő, diódalézereken alapuló, gáz fázisú anyagok, illetve gőzök koncentrációjának meghatározására alkalmas mérőberendezések fejlesztéséhez szükséges kutatások elvégzése, és a kifejlesztett műszerek gyakorlati alkalmazhatóságának vizsgálata.

Dolgozatom első részében általános áttekintést adok a fotoakusztikus mérési módszerről, bemutatom az általam használt fotoakusztikus rendszerek főbb részegységeit, röviden összehasonlítva ezeket a más kutatócsoportok által használt részegységekkel. Ezután ismertetem a célkitűzéseimet. Végül fejezetenként egy-egy általam kifejlesztett mérőkészüléket és a vele végzett méréseket, új tudományos eredményeket írom le.

II. Tudományos előzmények, célkitűzések

II. 1. A fotoakusztikus mérési módszer

A fotoakusztikus jelenséget, a fent említettek szerint, a XIX. század végén fedezte fel Bell, és később Tyndall, amikor egy tintával töltött küvettára periodikusan megszaggatott napfényt bocsátottak, és azt tapasztalták, hogy sztetoszkóppal meghallgatva hangot hallanak [1, 5]. Az észlelt effektus azzal magyarázható (1. ábra), hogy ha egy közegben - ami lehet gáz folyadék és szilárd anyag is – periodikusan modulált fény nyelődik el, az anyag molekulái magasabb energiaszintre jutnak, majd visszakerülnek alapállapotba, így periodikus hőmérsékletváltozás történik a közegben, ami periodikus nyomásváltozást idéz elő, ez tovaterjed, azaz hang keletkezik, amelyet valamilyen módszerrel (pl. mikrofonnal) detektálni lehet. Az első kísérletekben a jelkeltéséhez napfényt használtak, detektorként pedig az emberi fület, ami a jelenség demonstrálásához elegendő volt, és a jelenségre általuk adott magyarázat a mai napig helytálló. Dolgozatomban különböző gáz halmazállapotú anyagok fotoakusztikus mérését mutatom be, ezért a továbbiakban már csak a gázfázisú fotoakusztika leírásával foglalkozom.



1. ábra: A fotoakusztikus jel keletkezésének magyarázata

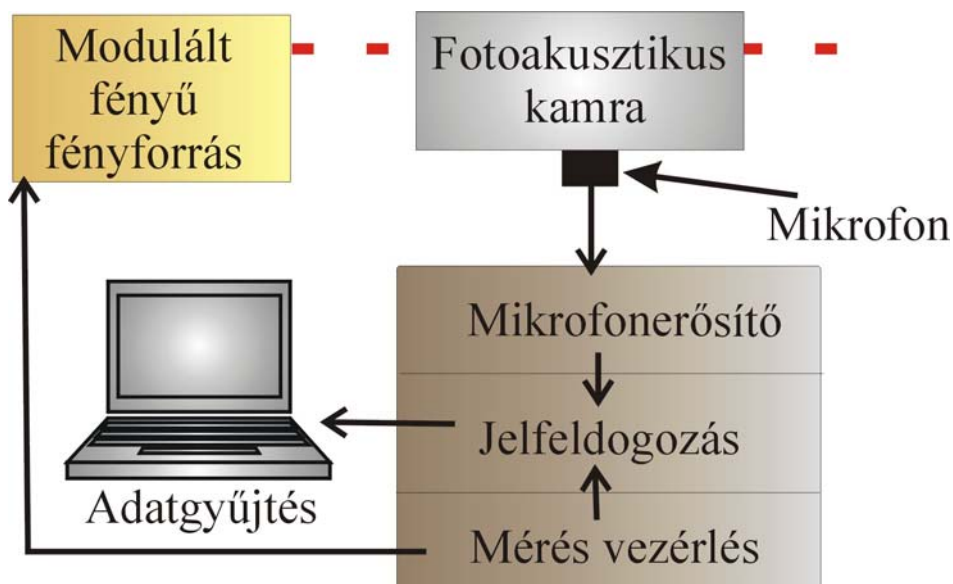
A fotoakusztikus spektroszkópia gyakorlati alkalmazhatóságának vizsgálata a lézerek és a megfelelően érzékeny mikrofonok megjelenésével vette kezdetét. A gerjesztett

hanghullám, melynek frekvenciája megegyezik a gerjesztés frekvenciájával, detektálására egy mikrofont használva, a mikrofon jel S (μV) nagyságának kiszámítására a fotoakusztika alapegyenletét alkalmazzuk:

$$S = P \cdot M \cdot c \cdot C \cdot \alpha, \quad (1)$$

ahol a P (mW) a gerjesztő lézer teljesítménye, M ($\mu\text{V}/\text{Pa}$) a mérőmikrofon érzékenysége, c (ppm) a koncentráció, C ($\text{Pa}\cdot\text{cm}/\text{mW}$) kamra konstans és a α (cm^{-1}) a gázkomponensnek egységnyi koncentrációjának a fényforrás hullámhosszára vonatkozó abszorpciós együtthatója. Látható, hogy a fotoakusztikus jel növelésének érdekében célszerű minél nagyobb kamra konstanssal rendelkező kamrát alkalmazni; a kamra konstans növelése a megfelelő akusztikus tervezéssel érhető el [6]. Az egyenletből látható, hogy egy adott mérendő gáz esetében, akkor érhető el a legnagyobb érzékenység, ha a mérendő komponens abszorpciós vonalán működő és nagy teljesítményű fényforrást, érzékeny mikrofont és megfelelő mérőkamrát alkalmazunk. A fotoakusztika egyik nagy előnyének tekinthető, hogy a 1. egyenlet széles koncentrációtartományban érvényes, azaz a fotoakusztikus jel több nagyságrenden keresztül lineárisan arányos a gáz koncentrációjával.

Egy fotoakusztikus berendezés általában négy fontosabb részegységből áll, melyek a 2. ábrán láthatók.



2. ábra: A fotoakusztikus mérőrendszer általános felépítése

A mérendő komponens elnyelési vonalával megegyező hullámhosszú fényt kibocsátó fényforrásból kilépő fénynyaláb valamilyen fénymodulációs módszer alkalmazása után áthalad a mintát tartalmazó fotoakusztikus kamrán, amelyben periodikus nyomásváltozást hoz

létre. A kamrába helyezett mikrofon jele egy mikrofonerősítő segítségével történő jelerősítés után egy jelfeldolgozó egységbe ((lock-in, fázis érzékeny erősítő) jut. Mivel a fotoakusztikus jel gerjesztése egyetlen egy frekvencián történik, ugyanakkor a mikrofon által érzékelt zajok széles frekvencia-tartományban jelentkezők, és e zajok összteljesítménye jellemzően több nagyságrenddel felülmúlja a jel teljesítményét, ezért a jelfeldolgozásnak mindenképpen fázis-érzékeny mérés technikán célszerű alapulnia (pl. lock-in, vagy szinkronizált mintavételezés). A jel/zaj viszony növelését az is segíti, ha mikrofonerősítő erősítése illeszkedik a kamra rezonancia frekvenciájához, vagyis az erősítő csak a rezonancia frekvencia néhány száz Hertz-es, vagy kHz-es tartományában erősíti a jelet.

Az alábbi alfejezetekben elsőként a fotoakusztika már megvalósult gyakorlati alkalmazásait foglalom össze. Ezután a fotoakusztikus mérési módszerhez tartozó eszközöket és mérés technikákat tekintem át részletesebben. Mindezek után a kísérleti vizsgálataim során alkalmazott eszközök bemutatására kerül sor.

II.1.1. A fotoakusztika alkalmazási területei

A fotoakusztikus mérőberendezések egyre elterjedtebbé válnak minden olyan tudományterületen és technológiai alkalmazás során, ahol nagy pontosságú, érzékeny spektroszkópiai módszerre van szükség [7]. A világ több egyetemén és kutató központjában foglalkoznak a fotoakusztikus spektroszkópia ipari, környezetvédelmi és egyéb területen történő alkalmazásával, ezenkívül néhány cég is alakult fotoakusztikus mérő berendezések forgalmazására.

A nijmegeni egyetemen biológiai kutatásokban bogarak, csírázó magvak gázkibocsátását (vízgőz, etanol, acetaldehid, etilén) mérik fotoakusztikus rendszerrel [8], illetve baktériumok működése közben felszabaduló etanolt 6 ppt (**parts per trillion**, ezred ppm) érzékenységgel [3]. A fotoakusztikus módszer mezőgazdasági alkalmazhatóságát vizsgálják a wageningeni egyetemen, ahol fotoakusztikus rendszereket alkalmaznak üvegházak gázcserejének szabályozásához [9].

A környezetvédelmi mérések során is alkalmaznak nagy pontosságú fotoakusztikus mérőeszközöket. Ilyen például a metán mérésére épített, 60 ppm érzékenységű fotoakusztikus mérőrendszer, melyet a heidelbergi egyetem Fizikai-kémiai Intézetének kutatói készítettek [10], és a müncheni Műszaki Egyetemen R. Niessner csoportja által kifejlesztett

fotoakusztikus korom-mérő berendezés [11]. Az egészségre káros HF mérésére 80 ppb érzékenységű detektort építettek a német hadsereg hamburgi kutatói [12]. Atmoszférikus kutatásokban, a városi és ipari levegőben nyomnyi mennyiségben jelen lévő gázok (etén, metanol, etanol, széndioxid és vízgőz) koncentrációját méri a zürichi Eidgenössische Technische Hochschule (ETHZ) munkatársai által kifejlesztett teherautóra telepített mobil fotoakusztikus spektrométer [13].

Talán a legismertebb fotoakusztikus elven működő gáزدetektorok a Brüel & Kjaer cég által kifejlesztett és forgalmazott környezetvédelmi célokra is alkalmazható fotoakusztikus gázérezékelők [14], amelyekben egy szélessávú fekete test sugárzó fényéből keskeny sávú optikai szűrőkkel vágják ki a mérni kívánt gáz abszorpciós vonalának megfelelő hullámhossztartományt. A műszer érzékenysége gáztól függően tipikusan 10^{-2} ppm. Ez a fotoakusztikus berendezés egy időben igen népszerű volt, de ezen fotoakusztikus gázérezékelők gyenge pontját a bizonytalan szelektivitásuk jelenti, ugyanis az egyes gázkomponensekre specifikus, optikai sávszűrők nem elég keskeny hullámhossz tartományt vágnak ki az adott feketetest sugárzó fényéből, így zavaró jelként megjelenhetnek más gázok abszorpciós vonalai ezeken a hullámhossz tartományokon, ezáltal bizonytalanra téve a mért gázkoncentráció hitelességét.

A következő általam bemutatott fotoakusztikus mérőeszközöket gyártó cég a Pranalytica Inc. [15]. A fő termékük a Nitrolux néven forgalmazott ammónia mérőberendezés, amelynek mérési határa 100 ppt, egyidejűleg nyolc gázáramban képes az ammónia mérésére. A műszerben fényforrásként egy hangolható CO₂ lézert alkalmaznak, aminek a teljesítménye 2 W körüli.

A harmadik cég az Omnisens [16], amely úgyszintén a környezetvédelmi szempontból fontos ammóniát és ammónium sókat (NH₄NO₃ vagy (NH₄)₂SO₄) mérő műszert hozott létre, amelynek az érzékenysége 0,1 ppb és széles dinamikai tartománya van (0,1-6000 ppb), méréshez, az előző céghez hasonlóan széndioxid lézert alkalmaz.

Amíg, az eddig ismertett fotoakusztikus rendszerek gyakorlati alkalmazhatósága korlátozott, ezzel szemben az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéken működő kutatócsoport által a MOL Nyrt. megrendelésére épített fotoakusztikus földgáz vízgőz- és kénhidrogén-tartalmát meghatározó mérőeszköz már közel öt éve egy folyamattírányító rendszer részeként hibátlanul működik [17, 18, 19].

Az imént felsorolt néhány példából is látható, hogy habár a fotoakusztikus módszer alapvető jellemzője a nagy érzékenység és szelektivitás, egy olyan mérőműszer kifejlesztése, amely nem-laboratóriumi körülmények között is automatikus módon megbízható méréseket végez,

komoly kutatómunkát igényel. Ezeket a tapasztalatokat szem előtt tartva készítettem el a dolgozatomban bemutatott három berendezést.

II.1.2. A fotoakusztikus detektálás fényforrásai

A fotoakusztikus mérés technika spektroszkópiai alkalmazása a lézerek 1960-as évek végén történő megjelenésével egyre népszerűbbé vált, mivel a lézerek több olyan tulajdonsággal is rendelkeznek, ami által ideálissá váltak a fotoakusztika fényforrásainak [2]. A legnagyobb áttörést a 60-as, 70-es években elterjedt szén-dioxid, szén-monoxid és egyéb gázlézerek alkalmazása jelentette, mivel nagy érzékenységgű koncentrációmérést tettek lehetővé a közép-infravörös hullámhossztartományban (jellemzően 5 és 11 μm között), ahol a molekulák erős rotációs és vibrációs átmenetei találhatók. A szén-dioxid [3, 20] és a szén-monoxid [4] lézerrel működő fotoakusztikus berendezések nem nagyon terjedtek el a gyakorlatban, instabil működésük, korlátozott hangolhatóságuk és a magas árak miatt.

A félvezetőlézerek megjelenése új tereket nyitott a fotoakusztikus gázetektálásban. A diódalézerek rendelkeznek a lézerek bizonyos jó tulajdonságaival, mint a monokromatikus, könnyen párhuzamosítható fénynyaláb, de a gázlézerekhez képest méretük kisebb, hangolhatóságuk egyszerűbb és nagyobb hullámhossztartományban végezhető, emellett árak is kedvezőbbek. Fényteljesítményük azonban kisebb, és a közeli infravörös tartományban sugároznak, ahol a molekulák kombinációs átmeneteinek felharmonikusai vannak, melyek intenzitása messze elmarad a közép-infravörös tartományban lévő átmenetekétől, aminek következtében - ahogy az a (1) egyenletből látszik - a diódalézerekkel elérhető érzékenység kisebb. A diódalézereknek számos típusa van: Fabry-Perot, elosztott visszacsatolású (DFB, distributed feedback) és a külső-rezonátoros-, stb. diódalézerek. Közös jellemzőjük, hogy mindegyikben az aktív közeg egy félvezető anyag, mely egy p-n átmeneten keresztül elektromosan gerjesztett állapotba hozható. Az aktív tartományba injektált elektronok és lyukak sugárzásos rekombinációja kelti a fotonokat.

A spektroszkópiai alkalmazásokhoz egymódusú működésük miatt többnyire külső rezonátoros [21], vagy elosztott visszacsatolású diódalézereket alkalmaznak [22].

Külső rezonátoros dióda lézer

A külső rezonátoros dióda lézerek esetében az egymódusú működés elérése különböző módon történhet. Az első esetben a dióda fényét egy külső tükörrel visszacsatolják és a dióda anyagában a rezonátorra merőleges karcolat segítségével további Fabry–Perot rezonátort hoznak létre [23]. Ennek a megoldásnak a hátránya, hogy a spektroszkópiai alkalmazásukhoz szükséges egymódusú, folyamatos hangolhatóságot nem tudják biztosítani.

A másik megoldás a lézerdióda optikai rezonátorba való helyezése. Kétféle elrendezés ismert: a Littrow-, illetve a Littmann (-Metcalf) elrendezés, mindkét rezonátorban diszperziós elemként optikai rácsot alkalmaznak. A Littrow konfiguráció jellemzője, hogy a rács autokollimációs helyzetben helyezkedik el, míg a Littman elrendezésben a rácsot sűrűlódó beesésben éri a lézernyaláb. Az első rendben elhajló nyaláb megfelelő hullámhosszú részére merőlegesen helyezkedik el a hangoló tükör [24]. A külső rezonátor optikai hossza néhány centimétertől akár egy méterig is terjedhet [25]. A rezonátor hossza és a rácsról jövő erősen hullámhossz-szelektív visszacsatolás révén a lézer egymódusú, keskeny sáv szélességű működésre kényszerül [26], mely igen kívánatos a spektroszkópiai célú alkalmazásoknál. A hosszú rezonátoroknak azért lehet jelentősége, mert ha belefér a rezonátorba a mérő cella, akkor többszörös energiát lehet hasznosítani, mert a rezonátorban nagyobb az energiasűrűség, mint a kilépő nyalábban (intracavity elrendezés) [25]. Ennek az elrendezésnek azonban több hátránya is van: mechanikai instabilitás, parazita rezonátorok fellépése a mérőcella ablakai által, illetve megnövekedett optikai veszteségek a vizsgált anyag elnyelési vonalain, ahol lecsökken az optikai rezonátor jósága (azaz csökken a lézer teljesítménye), ami nemlineáris effektusokat eredményez.

A külső rezonátoros lézer hullámhosszhangolása a külső rezonátor konfigurációjától függően az optikai rács (Littrow), illetve a hangoló tükör (Littman) forgatásával történik. Mindkét elrendezésben megvalósítható a módusugrás-mentes, egymódusú, folytonos hangolás, melynek eléréséhez a rezonátor elemeinek (lézerdióda, rács, tükör) megfelelő geometriai elhelyezkedése szükséges. Littrow rezonátort alkalmazva 15 nm-es ($1,26 \mu\text{m}$), sőt 82 nm-es ($1,54 \mu\text{m}$) hangolhatóságot is sikerült elérni [27]. Külső rezonátoros diódalézerek a – fentebb tárgyalt előnyös tulajdonságaik ellenére – a fotoakusztikus gázdetektálásban nem terjedtek el.

A Tanszéken működő fotoakusztikus csoport által a korábbi években kifejlesztett fotoakusztikus rendszerek egy része saját fejlesztésű külső rezonátoros lézeres fényforrásokkal működött [21]. E fényforrások kellően stabilnak bizonyultak, de fényteljesítményük jóval kisebb volt, mint a kereskedelmi forgalomban kapható telekommunikációs dióda lézereké, ezért munkám során az utóbbi lézereket használtam. Ezeket a lézereket ismertetem a következőkben.

A munkám során alkalmazott telekommunikációs lézerdiódák

A félvezető lézerek spektrális sáv szélességének csökkentését általában két módszerrel érik el: vagy a lézerdióda külső rezonátorba való helyezésével, illetőleg a lézerdióda anyagában optikai rács létrehozásával. Ezen utóbbi módszeren alapul a széles körben elterjedt elosztott visszacsatolású és elosztott Bragg reflexiós lézerdióda.

Az elosztott visszacsatolású lézerdiódák esetében a belső rácsról jövő visszacsatolás a teljes rezonátorhossz mentén történik, viszont az elosztott Bragg reflexiós lézerdiódáknál a rezonátor két végéhez csatlakozó rácsról következik be. A lézerdióda anyagában periodikus törésmutató változással hozzák létre az optikai rácsot. A dióda sugárzásának visszacsatolása mindkét esetben a hullámhosszfüggő, Bragg szóráson alapul. Ebben az esetben csak azon a hullámhosszon jön létre visszacsatolás, és ennek következtében lézerműködés, amelynél teljesül a Bragg feltétel ($2d \cdot \sin \alpha = k\lambda$, $k = 1, 2, 3, \dots$, d : rácsállandó), vagyis a kialakított rács optikai szűrőként funkcionál.

Az elosztott visszacsatolású diódalézer hőmérsékletének változtatásával (rácsállandó változik a hőtágulás miatt) a tipikus hangolási tartományuk néhány nanométer, köszönhetően viszonylag kis hőmérsékletangolási együtthatójuknak ($\sim 0,1 \text{ nm}/^\circ\text{C}$). A közeli infravörös hullámhossztartományban ez a hangolási tartomány a gázmolekuláknak csak néhány abszorpciós vonalát tartalmazza. Az egyes gázkomponensek maximális érzékenységu kimutatásához, a lézerdiódának a lehető legnagyobb abszorpciójú vonal hullámhosszán kell működnie, ezért a diódákat speciálisan erre a hullámhosszra kellene készíteni. Ez elvileg lehetséges kb. $2 \mu\text{m}$ hullámhosszig, de mivel ezeket a lézereket a telekommunikáció számára fejlesztették ki, így sajnos csak néhány kitüntetett tartományra gyártják nagyszámban. A telekommunikációban az adattovábbítás hatékonysága és gyorsasága volt a cél, aminek eléréséhez az is szükséges, hogy az üvegszálaban előforduló anyagok fényelnyelése (OH kötések), azaz a lehetséges veszteség, minél kisebb legyen. Bár a működési

hullámhosszuk kívül esik a levegőben jelenlévő gázok abszorpciós vonalain, de még így is egyben a legolcsóbb és a legpraktikusabb fényforrások a fotoakusztikus gázdetektálásnak.

A dolgozatomban bemutatott mindhárom berendezésben elosztott visszacsatolású dióda lézert alkalmazok, amelyeknek a működési hullámhossza a mérendő gáz függvénye. A különböző alkalmazásokban felhasznált lézerek egyéni jellemzőit az adott fejezetben fogom ismertetni.

Kvantum-kaszád lézer

Az utóbbi időben egyre jobban elterjed a kvantum-kaszád lézerek alkalmazása a fotoakusztikus spektroszkópia fényforrásaként [28], mivel keskeny vonalszélesség és jó hullámhossz hangolhatóság jellemző rá, egyelőre még csak laboratóriumi műszerekben alkalmazzák ezeket a típusú lézereket.

A kvantum-kaszád lézerek a félvezető lézerek családjába tartoznak, a közép infravörös tartománytól a távoli infravörös tartományig sugároznak, az első ilyen lézer elektromágneses spektrumát 1994-ben demonstrálták [29]. Ezt a kvantumkaszkád lézert InGaAs/InAlAs anyagból készítették InP szubsztráttal. Léteznek Fabry-Perot, elosztott visszacsatolású és külső rezonátoros kvantumkaszkád lézerek is.

Lényegében a kvantum-kaszád lézer működése az alagút-hatáson alapul, szemléletesen fogalmazva úgy működik, mint egy elektronikus vízesés. Az elektronok a kristálynövekedése során létrehozott energiaszintek sorozatán haladnak keresztül, miközben egy-egy fotont bocsátanak ki minden lépésben. Valójában az energiagáton akkor tud átmenni alagúthatással az elektron, ha a több különböző rétegből álló kristályszerkezetnek a külső rétegében is van egy olyan energiaszint, ami megfelel egy bentinek. Ha a kinti szintnek nincs a kvantumárokban megfelelője, akkor az elektron nem talál megfelelő energiaszintet. A megfelelő energiaszintek egyrészt a kristály tulajdonságaival, növesztési technikáival, másrészt a rendszerre kapcsolt feszültséggel állíthatóak be. Ez egy vékony réteges struktúra sok-sok kvantumárokkal, ami úgy van kialakítva, hogy az egész rendszernek lesz egy lejtése a rá adott feszültségnek megfelelően. Ennek a technikának köszönhetően, eltérően az egyéb dióda lézerektől, a kvantum-kaszád lézerben egy elektron hatására akár több száz foton is létrejöhet, vagyis sokkal nagyobb a teljesítménye, sokkal jobb energiahasznosítással dolgozik,

mint a hagyományos lézerek. Léteznek belőlük több száz mW-os teljesítményűek, de ezek folyékony nitrogének hűtést igényelnek.

A lézerfény megszaggatására alkalmazott módszerek

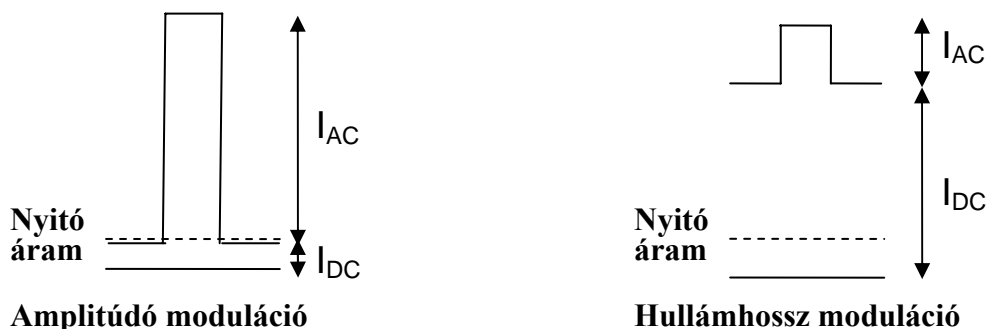
A fotoakusztikus jelkeltéshez a lézer modulációjára van szükség. A moduláció lehet a lézer amplitúdójára, illetve hullámhosszára vonatkozó, mivel mindkét esetben, időben változik az elnyelés mértéke, ami fotoakusztikus jel keletkezéséhez vezet.

A gázlézerek fényét főként mechanikai szaggatókkal (chopper) modulálják, ami amplitúdó moduláció. Ennek előnye a 100%-os modulációs mélység, azonban a szaggató akusztikus zajt kelt, ami mérés közben zavaró háttérjelként jelentkezik, így csökken a rendszer érzékenysége. Másik módszer, amikor a gázlézerek kisülési csövének áramát változtatják, de ekkor a modulációs mélység jóval 100 % alatti, és a modulációs frekvencia is alacsony (<100 Hz). A lézerek amplitúdójának modulálására szintén elterjedt módszer az elektro-optikai eljárás, melynek során kettősen törő kristályra adott feszültség segítségével változtatják a lézernyaláb polarizációját, míg egy másik polarizátorral szűrik a minta térbe jutó fénynyalábot. Az eljárás hátránya, hogy a modulációhoz nagy feszültség (400-5000 V) szükséges. A lézer modulációja történhet akuszto-optikai módszerrel is: egy kristályra adott hangfrekvenciás rezgés hatására a kristályban sűrűség hullámok jönnek létre, vagyis az áthaladó fény diffrakciót szenved. A diffraktált nyaláb a moduláció ütemében megjelenik, illetve eltűnik, ezáltal biztosítva a lézerfény modulációját. A diódalézerek amplitúdó-modulációja egyszerűen megvalósítható úgy, hogy áramukat periodikusan a nyitóáram alatti és feletti, megfelelő módon kiválasztott értékek között változtatjuk (3. ábra). Így a lézer a moduláció során ténylegesen ki- és bekapcsol. A lézerdióda áramának modulációjával az intenzitásán kívül – típustól függő mértékben – hullámhossza is együtt változik.

Fotoakusztikus rendszerekben amplitúdó-modulációt alkalmazva háttérjelként jelenik meg a fotoakusztikus kamra be- és kilépő ablakain, illetve a kamra falain történő fényelnyelődéskor keletkező hang. Mivel ez a háttérjel a gerjesztő fény modulációjával szinkronban keletkezik, csökkentésében a fázisérzékeny detektálás sem segít. Ebből következően az amplitúdó-modulált fotoakusztikus technikák detektálási határát ez a háttérjel limitálja.

Fotoakusztikus jelet azonban nem csak úgy lehet kelteni, hogy a lézer teljesítményét periodikusan változtatjuk (gyakorlatilag a lézert ki, bekapcsoljuk), hanem elegendő, ha a lézer hullámhosszát úgy változtatjuk, hogy periodikus módon lehangoljuk a mérendő komponens abszorpciós vonaláról. Ezt az optikai spektroszkópiában, széles körben elterjedt modulációs módszert hullámhossz-modulációnak, az optikai spektrumok hullámhossz modulált fényforrással történő felvételét derivatív spektroszkópiának nevezzük [30]. Kis molekulák esetén, melyek keskeny elnyelési vonalakkal rendelkeznek, elegendő a század nm tartományba eső hullámhosszváltozás megvalósítása. Mivel a szilárd fázisú komponensek elnyelése által okozott háttérjel állandónak tekinthető ilyen kis hullámhossz változások esetén, hullámhossz-modulációt használva ez a háttérjel jelentősen csökkenthető. Ezért - amint azzal később még részletesen foglalkozok - bizonyos körülmények között hullámhossz-modulációval a mérőrendszer érzékenyebbé tehető. Meg kell azonban jegyezni, hogy az ablakok által elnyelt fény gerjesztette háttérjel diódalézerek esetén, nem tűnik el teljesen, ugyanis a hullámhossz-moduláció mellett maradék amplitúdó-moduláció (residual amplitude modulation, RAM) is fellép. A hullámhossz-modulációt például, festéklézerek esetén elektro-optikai eszközök segítségével végzik [31].

A hullámhossz modulációt diódalézerek esetén a lézer áramának változtatásával valósítjuk meg. Dióda lézerek esetében, hogyha pl. az 50% kitöltöttségű négyszög-függvény alapján a lézeráram modulálatlan részét DC szintnek (I_{DC}), a moduláció amplitúdóját AC szintnek (I_{AC}) nevezzük. Az I_{AC} -t és I_{DC} -t úgy választjuk ki, hogy összegük ne haladja meg a lézerre adható maximális áram értékét. Amplitúdó moduláció esetén $I_{AC} \gg I_{DC}$, és hullámhossz-modulációnál $I_{AC} \ll I_{DC}$ (3. ábra). Valójában a maradék amplitúdó moduláció miatt nem lehet tisztán hullámhossz modulációról beszélni, egyre inkább növelve az I_{AC} értékét egyre inkább amplitúdó modulált jellege lesz a spektrumnak. A hullámhossz-modulációval kapott spektrum az amplitúdó-modulációval kapott spektrum deriváltjának felel meg.



3. ábra: Az amplitúdó és a hullámhossz moduláció áram szintjei négyszög jel moduláció esetében

II.1.3. A fotoakusztikus kamra

A fotoakusztikus rendszer következő eleme az ún. fotoakusztikus kamra, amely a mérésnél alkalmazott detektálás szempontjából kétfajta lehet: rezonáns és nem rezonáns kamra [32].

A nem rezonáns kamra használata azt jelenti, hogy a modulációs frekvencia nem esik egybe a kamra rezonancia frekvenciájával [6]. Előnye, hogy alkalmazásához kisméretű kamra használható, ami gyors gázcserélődést tesz lehetővé, vagyis a rendszer válaszideje alacsony lesz. Az alacsony frekvenciás moduláció számos olyan fényforrás alkalmazását is lehetővé teszi, melyek magasabb frekvencián nem modulálhatók (például feketetest sugárzók). A kamra ablakán illetve falán történő abszorpció hatására keletkező háttérjel azonban korlátozza a nem-rezonáns elrendezés fotoakusztikus rendszerek érzékenységét.

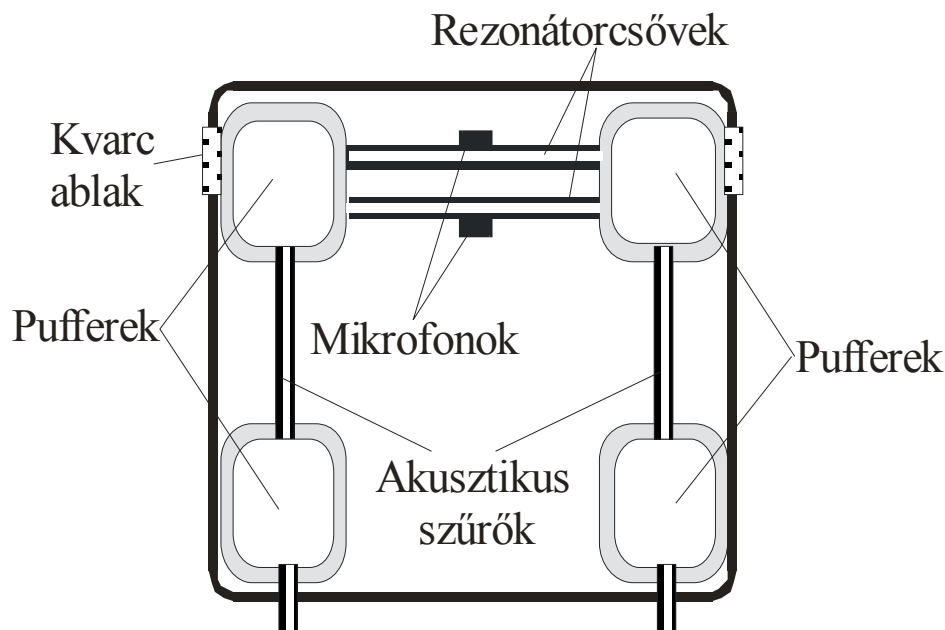
Abban az esetben, amikor a modulációs frekvencia a kamra valamely módusával egybeesik, a kamra rezonánsan működik. A fotoakusztikus kamra rezonátora általában egy henger alakú cső, melynek egyik alkalmasan választott rezonancia-frekvenciáján modulálják a fényforrás fényét. Ez a rezonancia legtöbbször az első longitudinális rezonanciához (azaz a (0,0,1) módushoz) tartozó frekvencia, az így a létrejövő állóhullámok frekvenciája

$$f = \frac{c}{2 \cdot l} \quad (2)$$

képlettel adható meg [32], ahol f (Hz) az állóhullámok frekvenciája, c (m/s) a hang terjedési sebessége a gázban, l (m) pedig a rezonátor hossza. A nagyobb jel/zaj viszony elérése érdekében a fényforrás modulációs frekvenciájának meg kell egyeznie a rezonancia-frekvenciával. A rezonancia-frekvencia változásait a modulációs frekvenciának folyamatosan követnie kell. A kamra rezonancia-frekvenciája a hangterjedési sebességén keresztül elsősorban a közegtől, azaz a gáz összetételétől függ. A hangsebesség természetesen a mérendő gáz fizikai tulajdonságainak is függvénye. A hang terjedési sebessége a hőmérsékletnek nemlineáris függvénye, melynek kiküszöbölésére legtöbbször hőmérséklet-stabilizált kamrát alkalmaznak [33]. A rezonanciafrekvencia nyomástól való függése elhanyagolható, ugyanis a hangterjedési sebessége a 10-1000 mbar nyomástartományon csak nagyon jelentéktelen mértékben változik a nyomással [34]. A rezonáns működtetésre készült kamrák térfogata általában nagyobb, mint nem rezonáns társaiké, akusztikus rezonanciájuk tipikusan kHz-es tartományba esik. A fentiekből következik, hogy rezonáns működtetéskor a fotoakusztikus jel a kamrának a modulációs frekvenciához tartozó jóságának megfelelő

mértékben akusztikusan erősödik, ami gázkimutatásban nagyobb érzékenységgé jelentkezik. Igényes tervezéssel és kivitelezéssel igen nagy, akár $Q=800$ jóságú akusztikus kamra is megvalósítható [35]. Az utóbbi években a fotoakusztikus rendszerekben jobban elterjedt a rezonáns fotoakusztikus cellák használata.

Az alábbiakban bemutatom a kísérleteim során alkalmazott zárt fotoakusztikus kamrák felépítését (4. ábra), amelyek konstrukciója megegyezik a munkacsoportunkban különböző gázok méréséhez kifejlesztett kamrákéval [6]. A kamra két, 3,5 mm belső átmérőjű, 4 cm hosszú rezonátorcsövet tartalmaz. A lézernyugvány a kamra egyik oldalán, egy kvarcüvegből készült, antireflexiós réteggel bevont ablakon keresztül lép a kamrába, áthalad az egyik rezonátorcsövön, ahol a fotoakusztikus jel keletkezik, és egy másik ablakon keresztül távozik. A mérőmikrofonok (EK 3029, Knowles Inc., érzékenyséjük normál nyomáson 50 mV/Pa) a rezonátorcsövek közepébe fűrt lyukakban helyezkednek el. Az általunk használt mikrofonok elektrét mikrofonok, amelyek membránját a gyártás során polarizálták, és így nem igényelnek előfeszítést, viszont a működésükhöz tápfeszültség szükséges.



4. ábra: Fotoakusztikus kamra

A mérés folyamatos gázáramlás mellett történik, így biztosítható, hogy a kamrában lévő gáz összetétele mindig megegyezzen a mérendő gáz összetételével. A kamra ezért a gázáramlás által keltett zajok kiszűrésére szolgáló akusztikus szűrőket tartalmaz. A passzív akusztikus szűrőt a négy puffer térfogat és a két $\lambda/4$ -es szűrő (olyan cső, melynek hossza a rezonátorcső

hosszának a fele) alkotja. A $\lambda/4$ -es szűrő sávszűrő, azaz a kamra rezonancia frekvenciájához közeli (tehát a fotoakusztikus jel szempontjából zavaró) frekvencia-tartományt szűri ki, az alacsonyabb és magasabb frekvenciájú zajt átengedi. A fotoakusztikus kamrában két azonos méretű rezonátor található, mivel csak az egyikén keresztül halad át a lézerefény, így a másik rezonátorban elhelyezett mikrofon, csak a zajt észleli, míg a másik mikrofon a zajt és a fotoakusztikus jelet. A gázáramlás által keltett zaj jelentősen csökkenthető, ha a két mikrofon jelét kivonjuk egymásból (differenciális mérés). A kísérleteim során a fotoakusztikus kamrák (0,0,1) longitudinális rezonanciájához tartozó módusát gerjesztettem, amelynek rezonancia frekvenciájuk levegőben körülbelül 4 kHz, jósaági tényezőjük ~ 10 .

A III.2.4. fejezetben bemutatott mérés során beépítettem egy harmadik mikrofont az egyik rezonátorba, mely külső feszültséggel való gerjesztés esetén hangszóróként üzemelt.

II.1.4. A mérést vezérlő egység

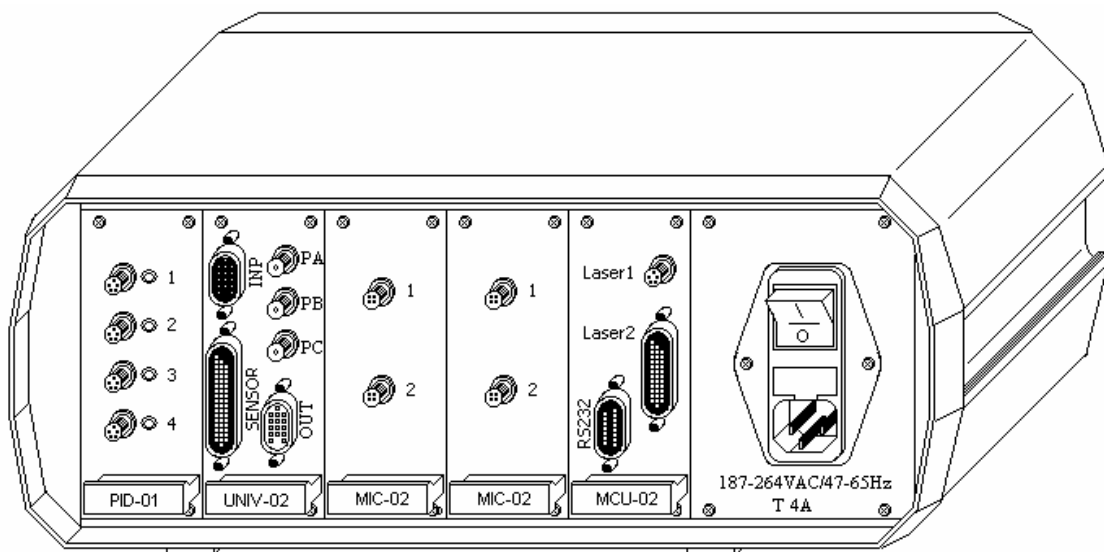
A mikrofon jelének detektálásához szükséges egy mikrofonerősítő egy jel feldolgozó egység, ami általában egy fázis érzékeny digitális lock-in detektor. Ezen kívül a lézer vezérléséhez is szükségünk van hőmérséklet- és áram-szabályozó elektronikai egységre.

Az elektrét mikrofonokhoz olyan mikrofonerősítőt kell használni, amely a működéshez szükséges tápfeszültséggel látja el a mikrofont. A mikrofonerősítő után a jelet egy AD kártya dolgozza fel, így az erősített jelnek illeszkednie kell a kártya detektálási tartományához. Ezenkívül a mikrofonerősítőn lehetőleg állítható legyen az erősítés, mivel így az erősített jel illeszthető a jelfeldolgozó elektronika mérési tartományához, tovább növelve a mérés dinamikus tartományát. Célszerű egy a mérési frekvenciához illeszkedő sávszűrő alkalmazása is, amivel a mérés jel/zaj viszonya növelhető, és a rendszert túlvezérlő alacsony frekvenciás zajok hatása csökkenthető.

A fázis-érzékeny lock-in detektorban a mérendő feszültség egy előerősítő után, egy szűrőn keresztül jut az AC erősítőre. A lock-in detektor létrehoz egy beállítható frekvenciájú és amplitúdójú referencia jelet, amely felhasználható a lézer modulációjához, vagy egy csatornán keresztül külső jellel is szinkronizálható a detektor. A fázis-érzékeny méréseknél szükséges, hogy ugyanabból a forrásból származzon a fázis-érzékeny erősítő referencia frekvenciája, illetve a mérni kívánt fizikai mennyiség modulálása. Az így alkalmazott fázis érzékeny detektor fotoakusztikus jel abszolút értékét és fázisát tudja mérni.

A méréseim során három egységet egybeötözve a lézer vezérlését és a mérőmikrofonok jelének erősítését és feldolgozását a Videoton Holding Rt. szakemberei és a fotoakusztikus csoport munkatársai által közösen kifejlesztett elektronika végezte (5. ábra), ami az adatokat ezután egy számítógépbe továbbította.

Az elektronika a fotoakusztikus mérés során biztosította az alkalmazott lézer által kibocsátott fény kívánt modulációját, elvégezte a hullámhossz hangolását, kamránként és hullámhosszonként folyamatosan mérte és átlagolta a modulált fény által keltett - a kamrákba beépített mikrofonok által detektált - fotoakusztikus jeleket, majd az előzetes kalibrációk után beprogramozott adatok segítségével kiszámolta a koncentráció értékeket. A mérési eredményeket tárolta, és RS-232-es kommunikációs csatornáján továbbította azokat a számítógépnek, és egy megfelelő mérőszoftver segítségével az adatok feldolgozhatóak. A mérő berendezés BASIC nyelven programozható. Külön program készíthető a mérésvezérlő és a koncentrációszámítási eljárásokra.



5. ábra: A méréseimhez használt lézervezérlő és jelfeldolgozó elektronikai egység

A lézer modulálásához szükséges analóg jel D/A konverter segítségével keletkezik, a fotoakusztikus mikrofonjelek digitalizálása pedig csatornánként egy-egy A/D konverterrel történik. Az elektronika segítségével szinkronizált mintavételezési technikát alkalmaztam, mivel a D/A és A/D konverziót közös impulzus indítja. A mintavételezési-jelgenerálási frekvencia változtatható, értéke max. 500 kHz. A lézer moduláló (gerjesztő) jele lehet szinusz vagy négyszögjel; egy frekvenciájú vagy megadott kezdő frekvenciától megadott vég

frekvenciáig folyamatosan növekvő. A kísérleteim során a lézerek modulálásához négyyszög jelformájú gerjesztő jelet alkalmaztam.

A 4096 elemű jelgenerálás és a 4096 elemű szinkron mintavételezés megadott tartományban minden egyes fényciklushoz tartozó pontban ciklikusan ismétlődik, miközben a mintavételezett adatok elemenként átlagolódnak. A mérési ciklusok száma, vagyis az átlagolás változtatható. Minden egyes mérési pontban (különböző hullámhosszokon) csatornánként meghatározásra kerül egy fotoakusztikus jel. Ezen érték a 4096 elemű mintavételezett és átlagolt jelsor gyors Fourier transzformációjából a megadott frekvencia határok között összegzett érték.

Az elektronika alkalmas még áramlásszabályzók és membrán pumpa vezérlésére, illetve szükség esetén nyomásmérő adatainak eltárolására.

Az előző részekben bemutattam az általam elkészített fotoakusztikus mérőberendezések azon elemeit, melyek minden berendezésnél megegyeznek, a kísérleteim során alkalmazott további eszközöket a megfelelő fejezetekben ismertetem.

II.1.5. A fotoakusztikus jel kiértékelésekor használt jellemzők

A teljes dolgozat terjedelmében az általam most ismertetett definíciók érvényesek.

A *legkisebb kimutatható koncentráció* alatt mindig azt az értéket értem, amit az IUPAC [36] alapján határozok meg az alábbi képlettel

$$MDC = \frac{3\sigma}{m}, \quad (3)$$

ahol a σ a háttér jel szórása és az m a kalibrációból kapott meredekség vagyis az érzékenység. A háttérjelnek nevezzük azt a jelet, amikor az adott gázban nincs jelen a mérendő komponens. Ez kétféleképpen határozható meg, vagy eltávolítjuk a vizsgálandó komponenst a mintagázból, vagy ha erre nincs mód, akkor lehangolva annak abszorpciós vonaláról meg lehet határozni a háttérjelet és annak ingadozását.

Válaszidőnek azt az időt nevezzük, mialatt a fotoakusztikus jel a koncentráció változaskor az adott koncentráció 10%-ának megfelelő szintről a 90%-nak megfelelő szintre változik. A *rendszer válaszidejét* egy kalibrálás alatt meg lehet határozni, ha a koncentráció az egyik pillanatról a másikra változik, és közben a fotoakusztikus jelet folyamatosan mérjük.

II. 2. Vízgőzmérés fontossága, és lehetőségei

Az 1970-es évektől egyre jobban a figyelem középpontjába került a légszennyezés, a légszennyezés csökkentése. 1972-ben került sor a környezetvédelem alapelveinek lefektetésére. Létrehozták az ENSZ Környezeti Programját, melynek feladata az együttműködések irányítása és összehangolása. Ezután alakult meg a Környezet és Fejlődés Világbizottsága, amely 1984-87 között végezte munkáját, s elkészítette a Közös Jövönk című jelentést, amely elsőként tartalmazta a fenntartható fejlődés fogalmát. A fenntartható fejlődés nem más, mint „olyan fejlődés, amely biztosítja a jelen szükségleteinek a kielégítését anélkül, hogy lehetetlenné tegye a jövő generációk szükségleteinek kielégítését”.

Az 1992-ben Rio de Janeiro-ban megrendezett Környezet és Fejlődés Világkonferencián a „Közös Jövönk” című dokumentum megállapításait vették alapul. Elfogadták a „Feladatok a XXI. századra” (Agenda 21) című dokumentumot, a Rioi Nyilatkozatot és a rioi egyezményekként ismert a Biológiai Sokféleségről szóló Egyezményt és az Éghajlatváltozási Keretegyezményt [37]. Az Éghajlatváltozási Keretegyezmény az üvegházhatású gázok kibocsátásának csökkentését is tartalmazza. Ez azért is különösen fontos, mert a vízgőz az egyik legfontosabb üvegházhatású gáz [38].

A vízgőz mérése több szempontból is fontos: ilyen például a felhő- és ködképződés tanulmányozása, amely ismeretében időjárás előrejelzés lehetséges. Ezen kívül a vízgőz fontos szerepet játszik nagyon sok más, a légkörben lejátszódó kémiai és fizikai folyamatban is: a légkör tisztító mechanizmusaiban lényeges szerepet játszó *OH*-gyökök forrása [39], közreműködik a felső és alsó légrétegek közti hőcserében.

A vízgőz szerepet játszik a Föld sugárzási egyensúlyának kialakulásában, mivel az egyik legfontosabb üvegházhatásért felelős gáz. Megvizsgálták a Föld felszínéről kibocsátott és a légkörből ténylegesen kilépő hosszuhullámú sugárzás intenzitás-különbségét, amely azt mutatta, hogy szoros kapcsolat áll fenn a légkör vízgőztartalma és az üvegházhatás között [38]. Azokon a területeken, ahol az üvegházhatás nagyobb (ilyen például az Egyenlítő környéke és az óceánok), nagyobb a légkörben található vízgőz koncentrációja, míg azokon a területeken, ahol az üvegházhatás kisebb, mint a pólusok és a szárazföldek, a vízgőz koncentrációja is kisebb. Ezek a megfigyelések egybevágóan Arrhenius [40], valamint Manabe és Wetherald elméletével [41], mely a vízgőz pozitív visszacsatoló hatását valószínűsíti.

Az üvegházgázok visszatartják a hőt, mely meleg réteget alakít ki a földfelszín közelében. Az üvegházgázok nem nyelnek el minden hullámhosszon. Van valamennyi rés a víz (ami kb. 60 %-ot nyel el), a szén-dioxid, a metán, a dinitrogén-oxid, az ózon és más üvegházgázok egymást átfedő abszorpciós spektrumában. A legfontosabb ablakokat a víz és a szén-dioxid abszorpciós spektrumában légköri ablaknak nevezzük. Itt az infravörös sugárzás eltávozik.

Az üvegházhatás az egyik negatív következménye a globális felmelegedés. Ma már tény, hogy valóban melegedik a Föld légköre, de fontos tisztázni, hogy milyen ütemben és mit lehet tenni ellene. Az éghajlat jövőjének becslésében a legjelentősebb bizonytalanság valószínűleg a vízgőz visszacsatolásból, valamint a felhők és ezek sugárzással való kölcsönhatásából fakad, ami előtérbe helyezi a vízgőz mérés a fontosságát. A Föld éghajlatát előrejelző globális klímamodellek (GCM: Global Climate Model vagy Global Circulation Model) egyik fontos paramétere a vízgőz mennyiségének változása. Ezért különösen problémás, hogy nem rendelkezünk pontos, a Föld egész területére kiterjedő mérési adatokkal.

Az atmoszférakutatásban kétféle mérési módszert alkalmaznak az egyik a meteorológiai jelenségek modellezésére szolgáló berendezések (kamrák), a másik csoportba tartoznak az *in-situ* mérések.

Az atmoszféra jelenségének kutatáshoz alkalmazott meteorológiai modellező berendezések legfőbb hátránya, hogy az alkalmazott modell a valóság nagymértékű leegyszerűsítése, mert végtelen kiterjedésű objektumot próbál modellezni véges térrészben, tehát a határfeltételeket nagyon pontosan ismerni kell. Ezekkel a berendezésekkel a sarki sztratoszférikus felhők (PSC, Polar Stratospheric Clouds) képződését tanulmányozzák [42]. A vízgőztartalom a sztratoszférában nagyon alacsony. A jellemző keverési arány 2-6 ppm között változik, összehasonlítva az alsó troposzféra 1000 – 40000 ppm és a felső troposzféra 100 ppm-es keverési arányával. Ennek következtében sztratoszférikus felhők nagyon ritkán alakulnak ki, és nagyon alacsony hőmérséklet szükséges a jégkristályok képződéséhez. Ilyen feltételek elsődlegesen a sarki területek felett adóttak, ahol ilyen jégfelhők ki is alakulnak. A PSC-k keletkezése nagymértékben függ a hőmérséklettől, valamint a vízgőz és a salétromsav mennyiségétől. A vízgőztartalom a sztratoszférában növekszik, pl. a légi közlekedés következtében. Ezért nem lehet kizárni, hogy a poláris sztratoszférikus felhők kialakulása valószínűbbé válik. A sztratoszférikus felhők részecskéi felületén végbemenő heterogén reakciók során aktív klór és bróm keletkezik, amely két elem az ózon réteg lebontásában

nagyrészt szerepet játszik. Ennek következtében az időszakos, vagyis a késő téli és tavaszi sarki ózon réteg csökkenésében is nagy szerepet játszik a légkör vízgőz tartalmának változása [43].

A másik csoportba tartozó *in-situ* méréseknél kutató repülőgépeket, ballonokat, rádiószondát és meteorológiai műholdakat alkalmaznak. Az atmoszféra-kutatásban legnagyobb jelentőségű terület a felső troposzférikus alsó sztratoszférikus (UTLS, upper tropospheric/lower stratospheric) tartomány, ahol a két réteg levegője keveredik, így az üvegházhatású gázok a troposzférába, az ózon és a nitrogén-oxidok a sztratoszférába jutnak. Ennek a tartománynak műholdakkal való tanulmányozása elég drága és csak általános jellegű, integrális információt nyújt. A kutató repülőgépek fedélzetére szerelt mérőeszközök ezzel szemben részletesebb tájékoztatást adnak, de fenntartásuk ugyancsak költséges. Ezért létrejött az Európai Unió által támogatott CARIBIC projekt (Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container), amely célja az UTLS tartomány tanulmányozása és adatbázis létrehozása, egy utasszállító repülőgép fedélzetére helyezett konténerben különböző mérőberendezések segítségével. A projekt során a felső troposzféra és alsó sztratoszféra közti fizikai és kémiai kapcsolatok feltérképezése, a felszínről a felső troposzférába történő függélyes anyagszállítódás fluxusának és hatásmechanizmusának, valamint a légkörben található nyomgázok mennyiségi változásának tanulmányozása mellett, a légköri aeroszolok mennyiségének, méretének, kémiai összetételének és a felhőképződésre gyakorolt hatásának kutatására is sor kerül [44].

Bár a levegő vízgőztartalma igen fontos paraméter, nincs olyan mérőeszköz, mely légköri körülmények között, különböző magasságokban alkalmas megfelelő érzékenységű mérések végzésére. Általánosan elfogadott követelmény a levegő vízgőztartalmának meghatározásához alkalmazott mérőeszközre vonatkozóan, hogy mérési hibája az adott magasságban jelen lévő átlagos vízgőz-koncentráció 5%-át ne haladja meg. A légköri kutatásokhoz készült mérőrendszerrel szembeni követelmények továbbá, hogy a mechanikai rezgésekkel szemben érzéketlennek, automatikus működésnek, lehetőleg kisméretűnek és gyors változások követésére alkalmasnak kell lennie.

A következőkben a légköri kutatások során a vízgőz mennyiségének meghatározására leggyakrabban használt mérőeszközöket mutatom be részletesebben.

II.2.1. Vízgőzmérésre szolgáló eszközök

Tükrös harmatpontmérők

A tükrös harmatpontmérők azt a jelenséget használják fel, amikor egy hideg felületre a levegőből vagy más nedves gázból a vízgőz lecsapódik, ha a felület hőmérsékletéhez tartozó telítési vízgőznyomásnál nagyobb a gázban lévő vízgőz parciális nyomása. Folyékony halmazállapotú vízharmanat $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ fölött, apró jégkristályokból álló dér képződése pedig $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt figyelhető meg. Azt a hőmérsékletet, amelynél a vízgőz a gázból kiválik, harmatpontnak nevezik (az angol terminológiában megkülönböztetik a folyékony és a szilárd kicsapódáshoz tartozó hőmérsékletet: ez a dew, illetve frost point). A tükrös harmatpontmérő tartalmaz egy fényforrást, mely általában egy LED, egy optikai tükröt, valamint egy fotodiódát. A vízgőz tartalom mérés során a hűtött tükröző fémfelület deresedését vizsgálják egy LED-nek a tükröz felületére bocsátott és arról visszavert fényét fotodiódával mérve. A tükröz aljához egy Peltier-elem van erősítve, ezzel valósítható meg a tükröz hűtése-fűtése. Amikor a tükröz hőmérséklete alacsonyabb, mint a mérendő gázban lévő vízgőz harmatpontja, a tükröz felületén víz csapódik ki, ami a ráeső fényt szórja (diffúz szórás), így a fotodetektorra érkező fény intenzitása lecsökken. A fotodetektor jelét vezérlő jelként használva a tükröz hőmérséklete olyan értékre állítható, ahol a deresedés éppen megkezdődik, ez a gázmintában lévő vízgőz mennyiségére jellemző harmatpont. Egy további, a mérendő gáztól elkülönített térrészben lévő, referenciaként szolgáló dióda-fotodetektorpárt is tartalmaz a berendezés, mellyel az esetleges áramingadozásból adódó fényintenzitásváltozást küszöbölik ki. A referencia fotodetektor jelével összehasonlítva a mérő fotodetektor jelét a vezérlő jel pontosabban beállítható. A tükröz harmatpontmérő által mért harmatpontot keverési aránnyá (koncentrációvá) számíthatjuk át a Clausius-Clapeyron egyenlet segítségével:

$$\log p = \frac{A}{T} + B, \quad (4)$$

ahol p a vízgőz parciális nyomása T Kelvin hőmérsékleten; $A = -2663,5 \pm 0,8\text{ K}$ és $B = 12,537 \pm 0,011$ kísérletileg meghatározott állandók [45]. Az így kapott parciális nyomásból a teljes nyomás ismeretében a vízgőz (térfogat-)koncentrációja ppm egységben meghatározható

$$c = p/p_{teljes} \quad (5)$$

összefüggés segítségével, ahol p_{teljes} a gázminta abszolút nyomása. Ezt a berendezést gázfázisú anyagok vízgőztartalmának meghatározására használják, valamint egyéb berendezések kalibrálására. A műszer mérési tartománya -100 °C -tól $+30\text{ °C}$ közötti harmatpontig terjed. A berendezéssel folyamatosan lehet mérni, így nyomon lehet követni a vízpára folyamatosan változó mennyiségét. A berendezés hátránya, hogy a tükörrre nemcsak vízgőz, hanem más szennyező anyagok is kicsapódhatnak, a rendszer ezeket a szennyező anyagokat is érzékeli, így növelve a rendszer pontatlanságát.

Lyman- α hygrometer

A Lyman- α hygrométerek mérési módja a fluoreszcencia sugárzáson alapul, körülbelül az 1970-es évektől alkalmazzák ezt a módszert a vízgőz mérésére [46]. A vízgőz egy elegendően nagy energiájú fotont nyel el, minek hatására gerjesztett (elektron)állapotú OH molekula keletkezik, amely alapállapotba jutásakor 305-325 nm hullámhosszú fluoreszcencia sugárzást bocsát ki. Ennek a sugárzásnak a mérésével a vízgőz koncentráció meghatározható. Ezen berendezések mérési tartománya a néhány ppm-től a néhány száz ppm-ig terjed, és mérési pontosságuk akár a 0,2 ppm-et is elérheti.

Az egyik Lyman- α berendezést (FISH, Fast In situ Stratospheric Hygrometer) a jülichi kutatóközpontban fejlesztették ki [47], ebben a berendezésben egy fluoreszcencia cellát egy hidrogén Lyman- α fényforrással világítanak ki és a keletkező fluoreszcencia sugárzást keresztül bocsátják interferenciaszűrőkön, és egy fotonelektronsokszorozóval mérik. A berendezés hátránya, hogy a fényforrás igen bonyolult és drága eszköz, ráadásul a fényforráson lévő Mg_2F ablak áteresztőképessége gyorsan romlik, így gyakori ablak cserét, ezáltal gyakori kalibrálást igényel a műszer. További probléma, hogy az oxigén, az ózon, illetve a mérőtérbe esetlegesen bejutó részecskéken szórt fény is meghamisíthatja a mérést.

A Lyman- α higrométerek nagy pontosságú, nyomástól független, direkt vízgőz-koncentráció mérést tesznek lehetővé, azonban magas nyomáson, valamint nagy vízgőztartalom esetén nem alkalmazhatók. A mérési tartományuk 0,2-300 ppm vízgőz koncentrációig terjed., így a Lyman- α higrométerek 8-15 km-es mérési magasságban alkalmazhatóak. A Lyman- α rendszerek bonyolultsága és gyakran szükséges kalibrációja miatt alkalmazásukhoz képzett kezelő személyzetre van szükség, ami széles körű elterjedésüket, esetleges kereskedelmi forgalomba kerülésüket meggátolja.

A LIDAR (Light Detection And Ranging) egy olyan módszer, melyet a Földről használhatunk. Rövid, nagyon intenzív lézer-impulzust bocsát ki a mérendő objektumra. Egy idő után eléri a meghatározandó gázt, amin a fény szóródik. A visszaszórt fény intenzitásából kvantitatív következtetés vonható le az objektum összetételére vonatkozólag. A mérendő objektum lehet egy felhő, vagy egy gyárkéményből kibocsátott füst, vagy akár egy hurrikán. A LIDAR érzékelés elve egyszerűen megérthető [48], az impulzuslézer fényét egy teleszkóp segítségével kitágítják, a mérendő objektumra irányítják, majd a forrástól R távolságban lévő részecskék által visszaszórt fényt ugyanezen teleszkóp segítségével összegyűjtik, és egy detektorba juttatják. A kibocsátott sugárzás visszaverődési idejéből következtetni lehet a mérendő objektum távolságára. Ez a módszer alkalmas hőmérsékletmérésre, gáزدetektálásra, mellyel kapcsolatban nagy előnye a nagy hatótávolság, így a szennyező gázt akár több kilométer távolságból is meg tudjuk mérni. A műszer ultraibolya és infravörös tartományban is működik. A Polychromator elnevezésű LIDAR tíz gázt ismer fel [49].

A DIAL (Differential absorption Lidar) [50] technikában nem egy, hanem két különböző hullámhosszon történik a mérés. Az egyik hullámhossz a mérendő gázkomponens nagy abszorpciójához tartozik, a másik egy közeli, úgynevezett off-resonant hullámhossz, ahol az adott összetevőnek nincs elnyelése. Az abszorpció maximumához tartozó és az off-resonant hullámhosszon történő mérés segítségével az abszorpció és így - a Beer-Lambert törvényt használva - a mérendő anyag koncentrációja meghatározható egy adott távolságban. Így például ipari terület teljes légszennyezettségi térképe elkészíthető, és a szennyező források meghatározhatók. A mérési tartománya 5-100 ppm között van, a légkör 10-15 km-es magassági tartományában alkalmazható vízgőzmérésre.

A LIDAR technika hátránya, hogy nagy térbeli feloldás csak nagy koncentráció esetén érhető el, hiszen ekkor lesz a keletkező jel megfelelően nagy. Repülőgépes mérések során DIAL rendszereket bonyolultságuk, ebből adódó áruk és optikai elemeik stabilitásigénye miatt ritkán használnak.

Abszorpciós spektroszkópia

Az optikai abszorpciós spektrométerek mérési elve igen egyszerű: a mérendő gáz erős elnyelési vonalán működő fényforrás fénye a gázmintán való áthaladás során elnyelődik,

ennek az elnyelődésének mértékéből határozzák meg az elnyelő gáz mennyiségét a Beer-Lambert törvény alapján. Adott úthossz esetén az abszorbanca egyenesen arányos a koncentrációval, a legnagyobb érzékenység eléréséhez pedig minél erősebb (tehát nagyobb abszorpciós hatás-keresztmetszetű) abszorpciós vonal mérésére és minél nagyobb optikai úthosszra van szükség.

Az első olyan optikai abszorpciós berendezésekhez, amelyeket légköri vízgőz meghatározásához építettek a közép-infravörös tartományban sugárzó fényforrásokat használtak, melyek fényéből infravörös szűrő segítségével vágták ki a méréshez szükséges hullámhosszat [51].

A szobahőmérsékleten működő, közeli-infravörös tartományban világító diódalézerek kifejlesztésével az optikai abszorpciós spektrográfiaiban kisméretű, olcsó, könnyen kezelhető, és ami ezen alkalmazások esetén a legfontosabb, keskeny emissziós sávú, egyszerűen hangolható fényforrások jelentek meg. Használatukkal lehetőség nyílt arra, hogy az abszorpciós mérések során a fényforrás hullámhosszát át lehessen hangolni az elnyelési vonalon, ami nagymértékben megnövelte a mérések szelektivitását és pontosságát.

Ilyen közeli-infravörös tartományban (jellemzően 800-2000 nm között) sugárzó dióda lézereket alkalmaznak a TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) berendezésekben is, ahol a gázok rotációs-vibrációs átmeneteinek felharmonikus elnyelési vonalai találhatók, melyek lényegesen gyengébbek, mint a közép-infravörös tartományban (~ 10 μm hullámhosszon) lévő vonalak. A diódalézerek keskeny emissziós spektruma és könnyű hangolhatósága azonban megfelelővé teszi őket spektroszkópiai rendszerek fényforrásaiként való felhasználáshoz.

A diódalézerek további előnye, hogy a kilépő fénynyaláb kereskedelmi forgalomban olcsón kapható lencsék segítségével egyszerű módon párhuzamosítható, így a TDLAS berendezésekben alkalmazott úthossz nagymértékben növelhető. Ehhez a TDLAS rendszerekben lévő, a mintagázt tartalmazó abszorpciós cellákban történő többszörös visszaverődést alkalmaznak. Ezek az úgynevezett többutas (multipass) cellák növelik a TDLAS berendezések érzékenységét az optikai úthossz növelésével. A különböző alkalmazásokban leggyakrabban Herriott- vagy White-cellát használnak [52, 53], attól függően, hogy az alkalmazás az optikai stabilitást vagy a rendszer flexibilitását kívánja meg [54].

A mérendő gáz koncentrációjának meghatározásához ismerni kell a cellába belépő fény teljesítményét, ehhez szükséges egy referencia-nyaláb. A TDLAS berendezések további tartozéka lehet egy Fabry-Perot etalon, mely a diódalézer relatív hullámhosszának

meghatározására szolgál. Mind a referencia-, mind a mérőcellából kilépő, mind az etalonon áthaladó fény teljesítményét egy-egy fotodetektor méri, melyek segítségével a mérendő gáz abszorpciós spektruma meghatározható és megfelelő elektronika segítségével feldolgozható. Az elnyelődés mértékének meghatározásához négyféle módszert alkalmaznak: amplitúdó-modulációs, hullámhossz-modulációs, nagyfrekvenciás, és az ún. sweep-integration technikákat [54].

Az optikai abszorpciós módszer hátránya, hogy optikai beállítás érzékenysége befolyásolja mérés pontosságát, a módszerrel elérhető legkisebb kimutatható koncentráció értékét jelentősen leronthatja az optikai elemeken (tükrökön, lencséken) fellépő etalon effektus. Előnye viszont a módszernek, hogy a mérés zaja elméletileg a detektorzaj szintjére csökkenthető [55]. A TDLAS rendszerek érzékenységét befolyásolja a diódalézer hullámhossz-modulációja során fellépő maradék amplitúdómoduláció. Ez annak következménye, hogy a lézer áramának változásával nemcsak hullámhossza, hanem amplitúdója (teljesítménye) is változik. A NASA JPL kutatócsoportja által kifejlesztett TDLAS műszer 8 ppm-től 30000 ppm-ig képes mérni a vízgőz koncentrációját. A Herriot cellát alkalmazó, multipass TDLAS berendezés, amelyet a sztratoszférában történő mérésekhez készítettek, 0,1 ppm-től 400 ppm-ig tud vízgőzméréseket végezni.

Az itt bemutatott a légköri kutatások során leggyakrabban használt vízgőzmérő berendezések legfontosabb jellemzőit mutattam be, amelyből látható, hogy mindegyik műszer a légköri kutatások csak egy-egy speciális területén alkalmazhatóak. Megállapítható, hogy az eddig ismertetett berendezések között nem található olyan, amelyik a teljes magasságtartományban (0-15 km) alkalmas lenne rövid válaszidejű nagy pontosságú mérések végzésére és ez mellett könnyen kezelhető, egyszerű működésű lenne. Általánosan elmondható, hogy a dióda lézeren alapuló fotoakusztikus mérőeszközök, egyszerű felépítésűek, és a megfelelő odafigyeléssel és technikával megépített fotoakusztikus műszer szelektív és érzékeny mérést biztosít.

II.2.2. Célkitűzés

Az előző fejezetben ismertettem az általános elvárásokat egy repülőgépre telepített rendszerről (érzékenység, szelektivitás), ezenkívül a műszernek meg kell felelnie a környezeti viszonyoknak, vagyis széles hőmérsékleti, nyomás (200-1000 mbar) és vízgőz koncentráció (néhány ppm-től több ezer ppm-ig) tartományban kell megfelelően működni.

Szakáll Miklós a doktori disszertációjában összehasonlította az amplitúdó és a hullámhossz modulációs módszert és megállapította, hogy a légköri vízgőzmérések szempontjából a hullámhossz-moduláció alkalmazása előnyösebb, mivel az amplitúdó modulált lézer emissziós vonala erőteljesen kiszélesedik, ezáltal lecsökken a szelektivitás és az érzékenység is; az utóbbi azért, mivel a kibocsátott fény sáv szélessége meghaladja az abszorpciós vonal szélességét alacsony nyomáson [56]. A vízgőz abszorpciós vonala a nyomás függvényében/növekedésével kiszélesedik, így a különböző nyomásokon mások az optimális lézer paraméterek. Méréseit a 180-1000 mbar-os tartományban végezte és megvizsgálta a fotoakusztikus rendszer érzékenységét, abban az esetben, ha a vízgőzméréseket 180 illetve 500 mbar nyomáson optimalizált modulációs paraméterekkel működtetett dióda lézerrel végzi. Az általa meghatározott optimális lézer paraméterek 180 mbar-on: $I_{AC}=3,5$ mA, $I_{DC}=64,5$ mA, $T=17,9$ °C; és 500 mbaron: $I_{AC}=8,5$ mA, $I_{DC}=59,5$ mA, $T=18,1$ °C [57]. Megállapította, hogy az 500 mbar nyomáson optimalizált lézer modulációs paraméterekkel végzett mérések érzékenysége nem elegendő az alacsony nyomástartományon, míg a 180 mbar-on történő optimalizáció megnöveli ugyan az alacsony nyomás tartományon az érzékenységet, de a nyomás növekedésével az érzékenység egyre jobban lecsökken. Azaz az Ő általa választott modulációs paraméterekkel nem lehetséges a teljes nyomástartományban kellően érzékeny méréseket végezni. Ennek a problémának a kiküszöbölése volt a célom, egy újfajta modulációs eljárás kidolgozásával.

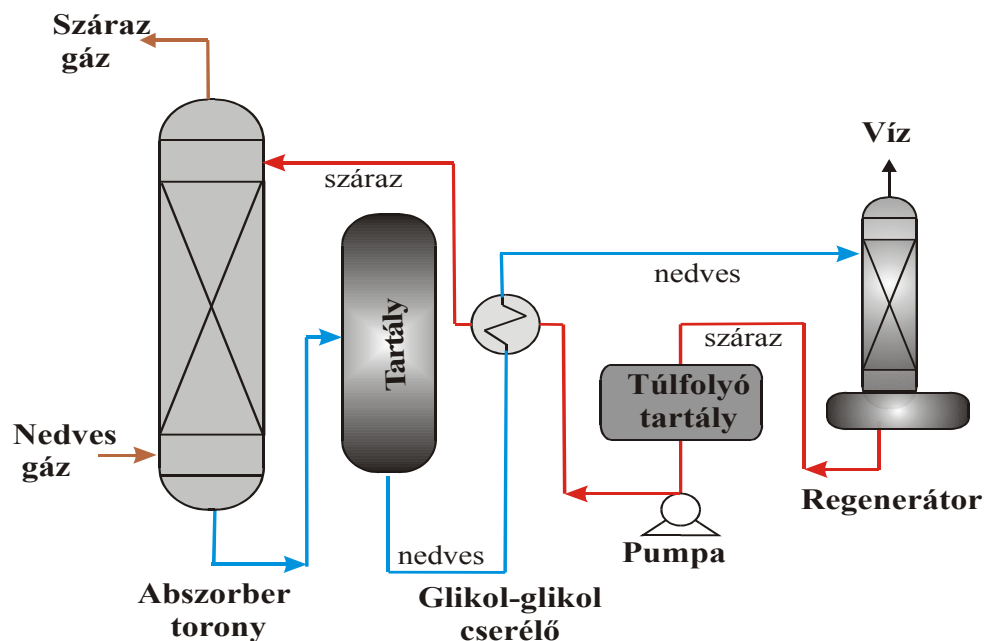
Célul tűzöm ki:

1. Repülőgépre telepíthető dióda lézeres fotoakusztikus vízgőz mérő berendezéshez egy újfajta modulációs eljárás kidolgozását, amely a repülőgépes mérésekre jellemző nyomástartományban (180-1000 mbar) érzékenyebb és pontosabb méréseket tesz lehetővé, mint a korábbi modulációs módszerek, miközben megtartja a rendszerre jellemző gyors válaszidőt és automatikus működést.

II. 3. Földgáz szárításához alkalmazott glikol víztartalom mérésének fontossága

II.3.1. Földgáz szárítási eljárása

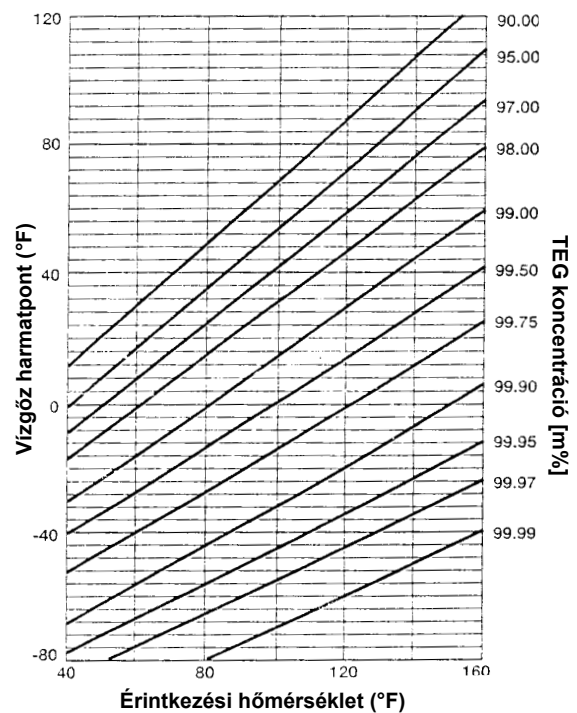
A földgáziparban a földből kitermelt nyers földgázt a legtöbb esetben szárítani kell, mert a benne lévő vízgőz mennyisége meghaladja a szabvány által megengedett legnagyobb értéket (<200 ppm). A földgázban lévő víz a felhasználás és a szállítás szempontjából egyaránt problémát jelent, mert alacsony hőmérsékleten a gázvezetékben ún. hidrát dugók jöhetnek létre, illetve kén-hidrogénnel és szén-dioxiddal egyesülve korrodálja a fém alkatrészeket. A földgáz magas víztartalmának csökkentéséhez úgynevezett dehidratációs eljárást alkalmaznak, melynek elvi rajza a 6. ábrán látható [58]. A dehidratációs eljárásnál a kiváló vízgőz megkötő képességgel rendelkező mono-, di- vagy tri-etilénglikolt alkalmaznak, melyet az abszorber toronyban a földgázáramlás irányával (az ábrán barna nyilakkal jelölve) ellentétesen, ellenáramban beporlasztanak a rendszerbe (az ábrán a kék a nedves, míg a piros nyilak a száraz abszorber áramlási irányát jelzik). A földgázzal való kölcsönhatás során felnedvesedett glikol regenerálásra kerül, amely során felhevítik az abszorbens anyagot,



6. ábra: A dehidratációs eljárás elvi rajza

ezáltal lecsökken a víztartalma, így újrafelhasználhatóvá válik. A szárítás hatékonyságának ellenőrzéséhez a regenerált glikolból időszakonként mintát vesznek, melynek víztartalmát kémiai laboratóriumban határozzák meg. A regenerálás folyamata nagymértékben energia igényes, ezért törekedni kell arra, hogy a glikol víztartalma csak olyan mértékig kerüljön lecsökkentésre, amit a földgázzsárítási-technológia megkövetel.

Attól függően, hogy mennyi vizet tartalmaz a földgáz, és mennyire kell a földgázt kiszárítani, több technológiát alkalmaznak. A továbbiakban a lehetséges technológiák közül a két szélsőséges esetet ismerttettem. Az elsőnél nagy tisztaságú, vagyis kevés vizet tartalmazó glikolt használnak (99,99 %-os tisztaságú glikol) [58], amellyel elérhető, hogy az eljárás után már csak néhány ppm vizet tartalmazzon a földgáz. Ilyenkor a regenerálási hőmérséklet igen magas kb. 175-200°C. A másik esetben elég a 97 %-os tisztaságú glikol is, mert nem szükséges annyira kiszárítani a földgázt (akár százalékos is lehet a vízgőztartalom), és ekkor alacsonyabb, 135-140°C-os a regenerálási hőmérséklet. A 7. ábrán az elérhető vízgőz harmatpont látható az érintkezési hőmérséklet



7. ábra: A TEG különböző tisztaságnál elérhető víz harmatpont értékek földgázban az érintkezési hőmérséklet függvényében

függvényében különböző tisztaságú tri-etilénglikolok (TEG) esetében (minden egyes egyenes más-más tisztaságú glikolhoz tartozik, a glikol tisztasága minden egyeneshez tömegszázalékban az ábra jobb oldalán van feltüntetve) [59]. Az érintkezési hőmérséklet azt a hőmérsékletet jelenti, amely az abszorber toronyban a földgáz és a glikol találkozásánál mérhető. Ahogy látjuk, minden harmatponthoz tartozik egy maximális (glikol)víztartalom. A regenerálás alatt folyamatosan meghatározva a víztartalmat, az energia felhasználást minimalizálni lehet, amivel a technológia költségei is nagymértékben csökkennek. Fontos feladat lenne tehát egy olyan készülék létrehozása, ami képes a regenerált glikol víztartalmának folyamatos meghatározására.

A glikol víztartalmának meghatározására a legelterjedtebb módszer a következőkben ismerttetendő Karl-Fisher titrálás.

II.3.2. A glikol víztartalmának mérésére Karl-Fischer módszerrel

A titrimetriában használatos reakcióknak két fő csoportja van, az egyik az ionok egyesülésén (asszociációján) alapuló reakciók, ide tartoznak a csapadékképződési reakciók (melyek a csapadékos titrálás alapjául szolgálnak), a komplexképződési reakciók és a semlegesítési reakciók (melyek a neutralizációs analízis alapját képezik), a másik reakció típus az elektronátmenettel járó folyamatok. Ezen belül a mérőoldat jellegétől függően meg lehet különböztetni az oxidimetriát (titrálás oxidáló mérőoldattal), a reduktometriát (a titrálás itt redukálószerrel történik) és a jodometriát.

A Karl Fischer módszer egy jodometriás eljárás [60], ami alkalmazható vizes és nemvizes oldatokban egyaránt. Tehetjük ezt azért, mert a jód kiválóan oldódik mindkét fajta közegben. Ezt a módszert a mai napig is megbízhatósága, pontossága miatt, széleskörűen alkalmazzák a nedvességtartalom térfogatos analitikai meghatározására. A vizsgálati módszer azon alapul, hogy a kén-dioxid jóddal való oxidációjához víz jelenlétére van szükség. A végbemenő reakciót a



egyenlet írja le.

Az egyenlet alapján kiderül, hogy a reakció végbemenetelének mértékét a vízhez feleslegben adagolt kén-dioxid és jód határozza meg. A termelődő sav megkötésére piridint használnak, oldószerként pedig vízmentes metanolt. Az oldat hatóértékét (víztartalmát) végeredményben a jódkoncentráció határozza meg. Így tehát a víztartalom meghatározását zavarhatják mindazon tényezők, melyek megváltoztatják a jódkoncentrációt (oxidációs/redukciós folyamatok), továbbá mindazon folyamatok, melyek vizet termelnek, vagy vizet fogyasztanak (fém-oxidok, bázisos sók, stb.). Ezen zavaró komponensek jelenlétében a víztartalmat a vizsgálni kívánt mintából a koncentrációmérés előtt ki kell vonni. Ezt meg lehet tenni vizet jól megkötő anyaggal, pl. etilén-glikolos oldattal. A vizsgálatot úgy hajtják végre, hogy a vizsgálni kívánt mintát teljesen száraz metanolban oldják, majd a Fischer-féle mérőoldattal megtitrálják. A telítési pontot a jódfelesleg halványbarna színe jelzi. Ez az eljárás a legkülönbözőbb oldószerek, szerves sók, szerves vegyületek víztartalmának meghatározását teszi lehetővé [61]. A módszer hátránya, hogy mintavételezés szükséges, vagyis nem tehető folyamatos üzeművé.

Jelenleg ezt a módszert alkalmazzák a MOL NyRt. kélethalmi földgáz szárítójában a glikol víztartalmának meghatározására. Mivel a módszer alkalmazása jelentős mértékben idő- és pénzigényes, ezért jellemzően csak heti gyakorisággal végzik el a méréseket, ami értelemszerűen nem teszi lehetővé a glikolszárítási folyamat szabályozását.

II.3.3. Célkitűzés

Az előző fejezetben leírtakból látható, hogy a földgázszerítés, ezen belül a glikol regenerálásának folyamata nagymértékben pénz és energia igényes, amit csökkenteni lehetne egy folyamatszabályozási eljárással. A folyamatszabályozáshoz viszont szükség lenne egy olyan berendezésre a laboratóriumi módszer helyett, ami folyamatosan tudná mérni a glikol víztartalmát ipari körülmények között.

Ezért célul tűzöm ki:

2. A földgáz dehidratációs folyamatában alkalmazott glikolok víztartalmának folyamatos monitorozására alkalmas fotoakusztikus berendezés kifejlesztését.

II. 4. A levegő ammónia koncentráció meghatározásának környezetvédelmi jelentősége

II.4.1. Az ammónia forrásai, környezeti hatásai

Az ammónia (NH_3) a légkörben legnagyobb mennyiségben előforduló bázikus gáz, és a harmadik leggyakoribb nitrogénforma. Főként szerves anyagok bomlásával keletkezik, amely lehet természetes, vagy antropogén folyamat. A légkörben található ammónia legnagyobb része antropogén forrásból, ezen belül is főként (80-95%-ban) a mezőgazdaságból származik. A mezőgazdasági tevékenység során keletkező ammónia közel 80%-a az állati trágyából, 20%-a pedig a műtrágyák használata során szabadul fel. Ezen kívül ammónia kerülhet a légkörbe egyes ipari létesítményekből, a háztartásokból, valamint a természetes életközösségekből. A közlekedésből származó ammónia mennyisége viszonylag kicsi, de a gépkocsi-katalizátorok elterjedésével valószínűleg növekedni fog, és a közeljövőben, elsősorban a nagyvárosokban komoly problémákat okozhat [62, 63].

Az ammónia gázhalmazállapotban csak rövid ideig (néhány óráig, legfeljebb néhány napig) tartózkodik a légkörben [64]. Általában a szennyező forrástól nem messze kiülepedik, és a talajban, vizekben, vagy a növények, építmények felületén rakódik le [65]. Nagyobb távolságokra akkor juthat el, ha a levegőben lévő savas ionokkal nagyobb élettartamú, szilárd aeroszol részecskékké (pl. ammónium-szulfáttá, ammónium-nitráttá) alakul. Mivel az ammónia-kibocsátás térben nem egyenletes, és az ammónia gyorsan távozik a légkörből, a levegő ammóniatartalma nagyon széles határok (1 ppt - 100 ppm) között változik.

Az ammónia lúgos gáz, fontos szerepe van légkör savas szennyezőinek semlegesítésében. Azonban a talajba, természetes vizekbe kerülve baktériumok hatására gyorsan nitríté ill. nitráttá oxidálódik, ami vízben oldva salétromos- ill. salétromsavvá alakul, így a talaj és a vizek savanyodásához vezet. Az ammónia, ill. az ammónium-ion a növények által felvehető, hasznosítható nitrogénforma, ezért túlzott mértékű felhalmozódása a talajban vagy természetes vizekben eutrofizációt, azaz a tápanyagok, és ezen keresztül az élőlények túlszaporodását okozhatja [66].

Az ammónia-kibocsátás csökkentése leghatékonyabban megfelelő mezőgazdasági technikák alkalmazásával érhető el. Ilyen technikák pl. a karbamid és ammónium-karbonát

alapú műtrágyák használatának korlátozása, a szántóföldekre kiszórt szerves trágya mielőbbi beszántása a talajba és az állati trágya szakszerű tárolása, letakarása.

Többek között a légköri ammónia koncentráció csökkentését célozza az 1979-ben, Genfben aláírt „Egyezmény a nagy távolságra jutó, országhatárokon áterjedő légszennyezésről” (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution in Europe). Az Egyezmény 1999. decemberében elfogadott kiegészítése, a „Jegyzőkönyv a savasodás, az eutrofizáció és a talajközeli ózon csökkentéséről” külön foglalkozik az ammóniaszennyezéssel. A Jegyzőkönyvet aláíró országok vállalták, hogy ammónia-kibocsátásukat 2010-ig az országonként megállapított határértékek alá csökkentik. Magyarország esetében ez a határérték 90 ezer tonna/év, ami az 1990-es szinthez képest 27%-os csökkentést jelent.

II.4.2. A levegő ammónia koncentrációjának mérése

A levegő ammóniatartalmának mérésére több módszer ismert, de ezek általában hosszadalmasak, nem elég pontosak, vagy nem alkalmasak terepi mérésre. A legfontosabb mérési módszerek az elektrokémiai vagy spektrofotometriás elven alapuló kémiai módszerek, a kemilumineszcenciás mérés, valamint az abszorpciós spektroszkópia. A levegő ammóniatartalmának folyamatos, automatikus mérésére csak az utóbbi kettő alkalmas.

Az egyszerű, analitikai kémiai mérési módszerekhez folyadékmintára van szükség, vagyis mintavételkor a mérendő levegő ammóniatartalmát folyadék fázisba kell átvinni.

A levegő ammóniatartalmának meghatározásakor a legnagyobb zavaró hatást az ammónium-iont tartalmazó aeroszol részecskék jelentik [67]. Ezek általában kisméretűek, mivel elsődleges részecskék, azaz a levegőben keletkeznek gáz halmazállapotú anyagokból. Koncentrációjuk a levegőben 1-30 ppb között változik. Zavaró hatásuk kiküszöbölésére több módszer ismert, bár egyik sem nevezhető tökéletesnek.

Az egyik ilyen mintavételi módszer alapja, hogy a kisméretű szilárd részecskék akadálytalanul áthaladnak egy olyan folyékony közegen (pl. savas kémhatású oldaton), amelyben az ammónia elnyelődik. Azonban a nagyobb méretű aeroszol részecskék is tartalmazhatnak egy kevés ammóniumot, és ezek az oldatban maradnak, növelve annak ammónium-ion tartalmát. Az így keletkező minták ammónia tartalmának méréséhez egy

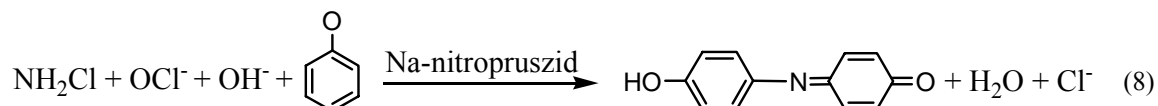
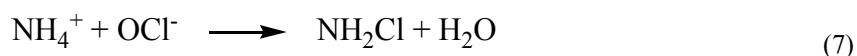
egyszerű, de kevésbé pontos módszer az ammónia-szelektív elektróddal történő mérés. Az ammónia-szelektív elektród lényegében egy üvegelektrod, amely egy ammónia-szelektív membránnal lezárt csőben helyezkedik el [68]. A membránon átdiffundáló ammónia megváltoztatja a csőben lévő oldat (egy kis kapacitású pufferoldat) pH-ját. A pH változást az üvegelektroddal mérhetjük, ebből következtethetünk a minta ammónia koncentrációjára. (Mérés előtt a mintát tömény NaOH oldattal meglúgosítjuk, hogy a benne lévő összes ammónium-ion ammóniává alakuljon). A módszer kimutatási határa 0,02 mg/l, de hátránya, hogy az üvegelektrodon mért feszültség a minta ammónia koncentrációjának logaritmusával arányos, és ez a feszültség nem mérhető olyan pontossággal, hogy a kis NH₃-koncentrációk esetén is elegendően pontos végeredményt adjon.

Szintén folyadékminták mérésére alkalmasak a spektrofotometriás módszerek. 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 [68, 69]. Természetesen más reagensekből más színes vegyület képződik, de a lejátszódó reakciók lényegében megegyeznek. A mérendő mintához 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. A szalicilát reakció színeképző reagense trinátrium-citrátot is tartalmaz, ami a kationok (elsősorban a kalcium- és magnézium-ionok) zavaró hatásának kiküszöbölésére szolgál.

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

1. táblázat: Spektrofotometriás elven történő ammónia meghatározási módszerek összehasonlítása

Az indolfenolkék reakció:



Az eddig említett módszerekhez azonban hosszú (a szabvány szerint 24 órás) mintavételi időre van szükség, és a kapott eredmény a mintavétel idejére vonatkozó átlagérték. A levegő ammóniatartalma viszont általában ennél gyorsabban változik, ezért nagyobb időbeli felbontású mérési eljárásokra van szükség.

Egy ilyen eljárás a kemilumineszcenciás elven történő mérés, melynek kimutatási határa 2 ppb. Ennél a módszernél a mintavételkor azt a jelenséget használják ki, hogy a gázmolekulák diffúziós sebessége sokkal nagyobb, mint az aeroszol részecskéké, tehát ha egy csövön levegő áramlik át, a gázmolekulák sokkal hamarabb eljutnak a cső falához, mint az aeroszol részecskéék. A mintavevő készülék ebben az esetben wolfram-oxiddal preparált üvegcső. Ha a csövön megfelelő áramlási sebességgel levegőt szívunk át, az ammónia-molekulák több, mint 95%-a eléri a cső falát, ott adszorbeálódik és ammónium-hidrogén-wolframát (NH_4HWO_4) formájában kötődik meg. Lamináris áramlás esetén az aeroszol részecskééknek csak elhanyagolhatóan kis hányada marad a csőben. A mintavétel után a csövet $\sim 350^\circ\text{C}$ -ra hevítik, aminek hatására újra felszabadul az ammónia. Néhányszor 10 ppb ammónia koncentráció esetén 15 perces mintavételi idő elegendő. A cső melegítésekor újra felszabaduló ammóniát arany katalizátoron nitrogén-monoxiddá oxidálják. A keletkező nitrogén-monoxidot ózonnal oxidálják (az ózon a készülékbe beépített ózongenerátorból származik), és a reakció során keletkező fény (lumineszcencia) intenzitását mérik, ami arányos a nitrogén-monoxid (és így az ammónia) mennyiségével.



A módszer terepi mérésekhez is használható. Egy holland kutatócsoport ezt a módszert használta referencia módszerként 1989 nyarán, egy 2 hónapos terepi mérés során [70].

Folyamatos mérés valósítható meg az AMANDA (Ammónia Measurement by Annular Denuder Sampling with online Analysis) nevű készülékkel [71]. A mintavétel egy folyamatos üzemű, nátrium-hidrogén-szulfát oldatot tartalmazó mintavevővel történik. Az oldatban a gáz halmazállapotú ammónia elnyelődik, az aeroszol részecskéék viszont nem. A

készülék ezután az oldathoz nátrium-hidroxidot adagol, aminek hatására az ammónia újra szabaddá, gáz halmazállapotúvá válik. A gáz halmazállapotú ammónia pedig egy féligáteresztő membránon elválasztható az oldattól. Az elválasztás azért szükséges, mert az ammónium-ion koncentráció meghatározása nem szelektív módszerrel, hanem egyszerűen vezetőképesség-méréssel történik. A membrán másik oldalán nagy tisztaságú desztillált víz van, aminek vezetőképességét a membránon átdiffundált, majd a vízben feloldódott ammónia határozza meg, így az oldat vezetőképességéből kiszámítható a levegő ammóniatartalma. A módszer előnye, hogy nagyon érzékeny, kimutatási határa 8 ppt, valamint terepi mérésekre is alkalmas. Hátránya viszont, hogy meglehetősen drága, nagyméretű, működéséhez sok, megfelelő tisztaságú vegyszer szükséges, folyamatos felügyeletet igényel, és gyakran kell kalibrálni. Ezt a módszert használták Horváth László és munkatársai az ammónia fluxus mérésére a Hortobágy területén, 2000-2001-ben [72]. A méréseikhez használt készülék három mintavevőt tartalmazott, így a levegő ammóniatartalmát egyszerre három magasságban (a növényzet tetejétől számított 0,5; 1 és 2 méteres magasságban) tudták mérni. Az így kapott adatokból számolták ki az ammónia fluxust, azaz a növények ammónia kibocsátását.

Szintén folyamatos mérés valósítható meg a korábban ismertetett optikai abszorpciós spektroszkópiával, amihez nem szükséges mintavételezés. Egy ilyen rendszert fejlesztettek ki a Houstoni Egyetem munkatársai, amelynek a kimutatási határa 700 ppb. Az optikai abszorpciós rendszer hátránya, hogy érzékeny a mintában lévő porszemcséken szóródó fényre [73].

Ez előzőekben már bemutatam két vállalatot (Pranalytica Inc., Omnisens, [15,16]), amely fotoakusztikus ammónia mérőműszert gyárt, ebből is látszik hogy milyen fontos a levegő ammónia tartalmának kimutatása. Mindkét mérőműszerben fényforrásként nagy teljesítményű szén-dioxid lézert alkalmaznak, a kimutatási határuk 100 ppt, viszont a műszer hátrányát az alkalmazott lézer a gyakori cseréje képezi.

II.4.3. Célkitűzés

Egy olyan ammóniamérő berendezésnek, amely terepi körülmények között is működni képes több feltételnek eleget kell tennie, vagyis:

- környezeti hatásokkal szemben ellenállónak,
- megbízhatóan hosszabb ideig is működőképesnek,
- megfelelően érzékenynek,
- szelektívnek

kell lennie.

Az imént bemutatott műszerek egyike sem teljesíti az összes felsorolt kritériumot, vagyis nincs jelenleg olyan ammónia mérőműszer, ami teljesen megfelelné az ammónia terepi körülmények közötti mérésére.

Célul tűzöm ki:

3. Egy olyan dióda lézeres fotoakusztikus elven működő ammónia mérő berendezés létrehozását, amely alkalmas a levegő ammónia-tartalmának folyamatos mérésére, terepi körülmények között a ppb koncentráció-tartományban.

A feladat megoldása során az alacsony, gyorsan és széles határok között változó ammónia koncentráció, a levegőben jelen lévő egyéb gázok, és a változó időjárási körülmények jelenthetnek problémát.

III. A fotoakusztikus atmoszférikus vízgőz mérőrendszer továbbfejlesztése

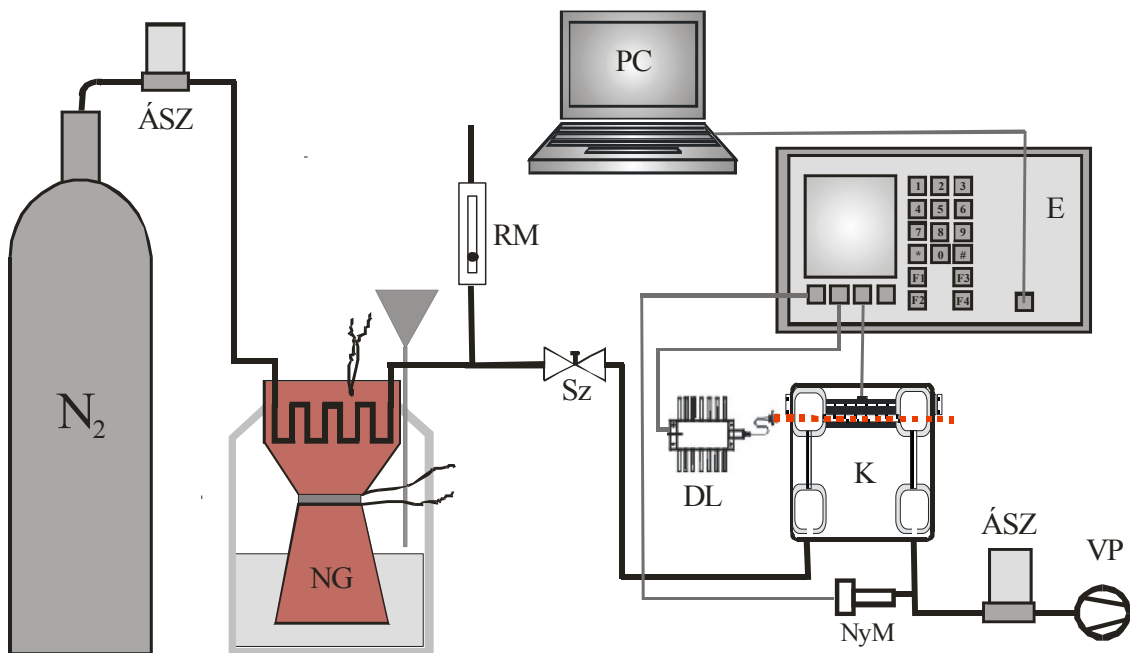
III. 1. Mérőrendszer ismertetése

A méréseimhez egy elosztott visszacsatolású dióda lézert alkalmaztam (DL a 8. ábrán), melynek hullámhossza olyan tartományba esik, ahol a vízgőznek erős elnyelési vonala található. A kiválasztott lézer, egy 1370 nm-en működő NEL gyártmányú 10 mW teljesítményű dióda lézert, mellyel gerjeszthető a vízgőz molekula a $1,9 \times 10^{-20}$ cm/molekula vonalerősségű elnyelési vonala, amely a vízgőz $(1,0,1)_{2,2} \leftarrow (0,0,0)_{1,1}$ kombinációs átmenetéhez tartozik [81]. A vízgőz méréseim során hullámhossz modulációt alkalmaztam, mert megfelelő optimalizáció mellett érzékenyebb és szelektívebb mérést biztosít, mint az amplitúdó moduláció, ami korábbi rendszer vizsgálatánál már kiderült [30, 56].

A dióda lézer hangolási érzékenységét megmértem pásztázó Fabry-Perot interferométerrel (TecOptics, szabad spektrális tartomány (FSR) 7,5 GHz, finesse >200), amelyből a lézer hőmérsékletre és áramra vonatkozó hangolási érzékenységére 0,087 nm/°C, és 0,0045 nm/mA adódott.

A fotoakusztikus kamrát (K-val jelölve az ábrán) egy hőmérséklet stabilizált dobozba szereltem, melynek hőmérsékletét az elektronika $23 \pm 0,15$ °C-on tartotta, mivel a kamra érzékenysége függ a hőmérséklettől.

A meteorológiai alkalmazások során a mintagáz nyomása is folyamatosan változik, ezért meg kell vizsgálni a rendszer viselkedését a jellemző nyomás tartományra (200-1000 mbar). Mivel a nyomás függvényében az abszorpciós vonalak különböző szélességűek, így a különböző nyomásokon mások az optimális lézer paraméterek, hiszen a modulált részt illeszteni kell az elnyelési vonal félérték-szélességéhez. Egyetlen lézer modulációs paraméter hármas (I_{AC} , I_{DC} és T) sem biztosít azonban kellő érzékenységet a teljes nyomástartományra. Elméletileg felmerül az a lehetőség, hogy minden nyomáson olyan lézer modulációs paramétereket alkalmazzunk, melyek az adott nyomásra optimálisak, azaz a fotoakusztikus kamrában mért nyomásnak megfelelően változtatjuk a lézer modulációs paramétereket (nyomásfüggő lézer modulációs paraméterek alkalmazása).



8. ábra: A mérési elrendezés a vízgőzméréshez

ÁSZ: tömegáramlás szabályzó, NG: nedvességgenerátor, RM: rotaméter, Sz: tűszelep, DL: dióda lézer, K: fotoakusztikus kamra, E: elektronika, NyM: nyomásmérő, VP: vákuum pumpa, PC: számítógép.

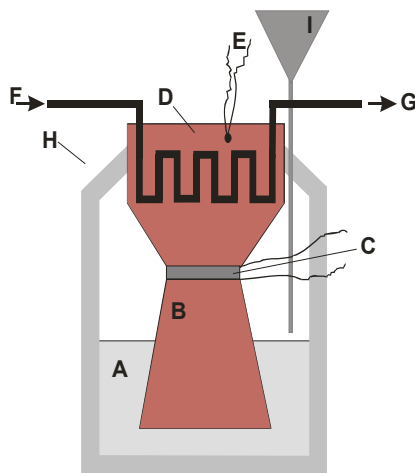
Ennél a megoldásnál a repülőgépen történő méréseknél a lézer hőmérsékletének és áramának folyamatos változása válik szükségessé. Az áramhangolás a lézer modulációs frekvenciájával összehasonlítva egy gyors folyamat, ugyanakkor a hőmérséklethangolás, a lézer hőmérsékletének pontos bestabilizálódása a lézer hőtehetlenségéből adódóan jóval időigényesebb folyamat. Figyelembe véve a célul kitűzött 5% mérési pontosságot, a lézer hőmérséklethangolási érzékenységet és a vízgőzvonal félérték-szélességet, kiszámítható, hogy 200 mbar nyomáson a lézer hullámhosszát 0,0016 nm pontosan kell az optimális értéken tartani, ehhez a hőmérsékletet 0,01 °C pontossággal kell szabályozni. Egy ilyen pontosságú hőmérsékletszabályzás túlságosan lassítja a mérést, ezért a teljes (áram és hőmérséklet) nyomásfüggő lézer modulációs paraméterek alkalmazása nem ajánlott a repülőgépes mérések esetében. Ezért azt a megoldást választottam, hogy csak a lézer áram paramétereit változtattam a nyomás függvényében, míg a lézer hőmérsékletét fix értéken tartotta az elektronika (részleges nyomásfüggő modulációs paraméterek). Ezzel az eljárással kapott vízgőz érzékenységeket hasonlítottam össze azzal, amikor csak egy nyomáson optimalizált lézer modulációs paraméter hármast alkalmazunk a teljes nyomás tartományra.

A méréseimnél használt elrendezést a 8. ábra mutatja, 4.5-ös tisztaságú nitrogén gázban végeztem a méréseket, amelyek során a nyomást egy tűszeleppel (Sz) állítottam be a

megfelelő értékre, és az aktuális értékét egy nyomásmérővel (NyM) mértem a kamra után (a nyomás értékét az elektronika rögzítette), ezután a gáz áramlási sebességét $300 \text{ cm}^3/\text{percen}$ tartottam egy áramlásszabályzó (ÁSz) segítségével. A folyamatos nitrogén áramlást egy vákuum pumpa (VP) biztosította. A konstans vízgőz koncentrációt pedig nedvességgenerátor (NG) segítségével hoztam létre.

III.1.2. Az általam alkalmazott vízgőz kalibrációs eljárás

Az általam használt kalibrációs eljárásnál egy nedvességgenerátort alkalmaztam (9. ábra), amelyet a Fotoakusztikus csoport fejlesztett ki. A nedvességgenerátor a tükrös harmatpontmérő berendezés működési elvét megfordítva használja: egy eredetileg kellően nagy koncentrációban vízgőzt tartalmazó gáz hőmérsékletét változtatva, annak vízgőz tartalma a (4) egyenlet szerint módosítható.



- A: cseppfolyós nitrogén;**
- B: vörösréz tömb;**
- C: Peltier-elem;**
- D: hőcserélő;**
- E: PT100 típusú hőmérő;**
- F: gáz bevezetés;**
- G: gáz kivezetés;**
- H: hőszigetelés**
- I: tölsér**

9. ábra: Nedvességgenerátor sematikus ábrája

A nedvességgenerátorba belépő gázáram egy gumicsövön átáramolva felnedvesedik, mert a gumicső falán keresztül a szobalevegőben lévő vízgőz könnyedén átdiffundál. A nedvességgenerátor ezt a felnedvesített gázt vagy gázkeveréket a hőcserélő segítségével különböző hőmérsékletekre hűti, amelyek mérésével a kapott gáz vízgőz-koncentrációja abszolút módon meghatározható. A hőcserélő hűtése a hőszigetelt tartály belsejében (sematikus felépítése a 9. ábrán látható) a tölcséren keresztül beöntött folyékony nitrogénnel

történik. A hőcserélő hőmérsékletét egy PT100 típusú hőmérővel mérjük. A hőcserélőben olyan járat van kialakítva, ami biztosítja, hogy a benne áramló gáz felveszi hőcserélő hőmérsékletét és kialakul az aktuális hőmérsékleten telített vízgőz koncentrációja, ami az (4) és (5) egyenletek segítségével számolható ki.

A nedvességgenerátor a kezdeti alacsony hőmérséklet elérése után – a folyékony nitrogén nedvességgenerátorba való adagolásának megszüntetésével – folyamatosan és lassan (több óra alatt) melegszik fel a környezeti hőmérsékletre, ezáltal biztosít egy folyamatosan növekvő harmatpontú, azaz vízgőztartalmú kalibráló gázmintát. Az így előállított gázminta segítségével lehetőség van a kalibrálandó rendszer folyamatos kalibrálására.

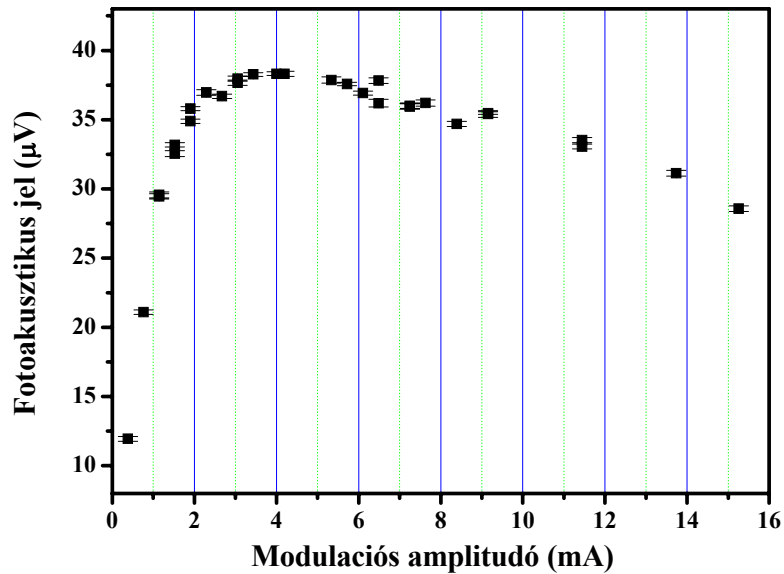
Ezenkívül a nedvességgenerátorba egy Peltier-elem is be van építve, amelyre feszültséget kapcsolva, változtatható és állandó értéken tartható a hőcserélő hőmérséklete, így a vízgőz koncentráció is.

Egy ilyen berendezést alkalmaz használati etalonként a SzTE TTK Optikai Tanszéken működő Kalibráló Laboratórium a vízgőz kalibrációkhoz.

III. 2. Mérési eredmények

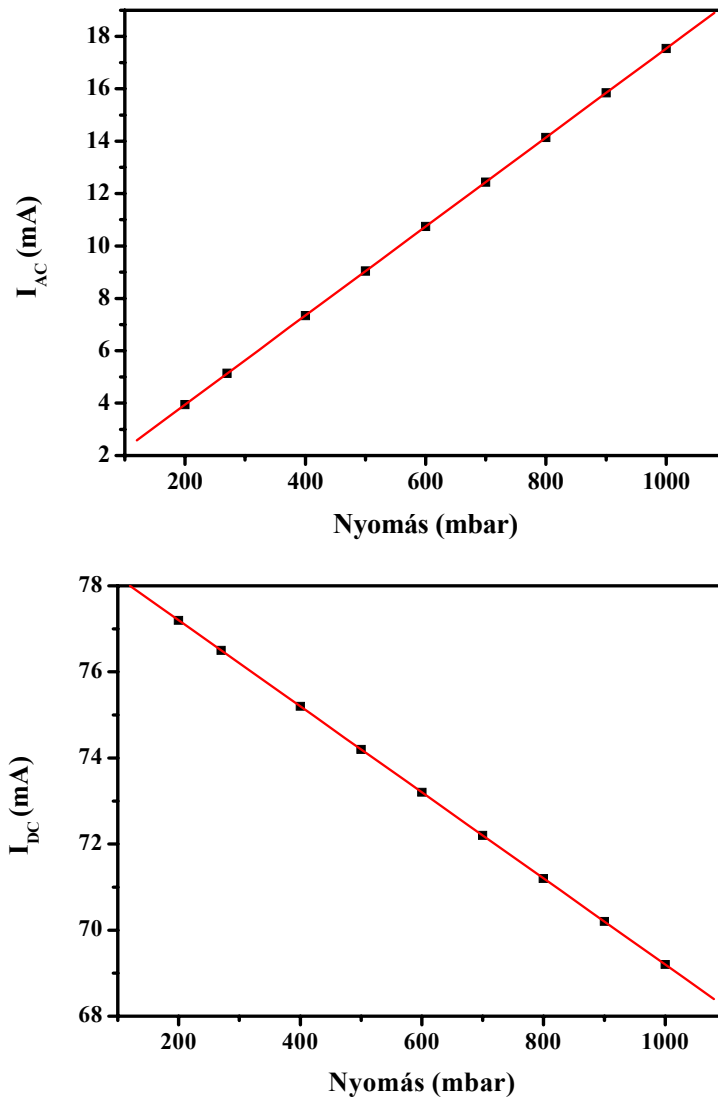
III.2.1. Optimalizációs eljárás a lézer működési paramétereinek meghatározásához

Az első esetben csak 200 mbar-os nyomáson optimalizáltam a lézer működési paramétereit. Adott modulációs amplitúdóhoz meghatároztam a modulálatlan részt úgy, hogy az összegük, vagyis a csúcserték minden esetben körülbelül 81 mA legyen. Ez az érték közel van a lézerre adható maximális áram értékéhez (100 mA). Ezután a lézer hőmérsékletét változtatva meghatároztam a legnagyobb fotoakusztikus jelhez tartozó hőmérsékletet. Fokozatosan növeltem a modulációs amplitúdót, és vele együtt csökkentettem a modulálatlan részt, és minden esetben meghatároztam a maximális fotoakusztikus jelhez tartozó hőmérsékletet. Ennek az optimalizációnak az eredményét mutatja a 10. ábra, amelyből jól látható, hogy a modulációs amplitúdó 4 mA-nek, így a modulálatlan rész 77,2 mA-nek adódott, és az optimális hőmérséklet 14,9 °C volt, ezt a beállítást a TOLMP200-nak (teljesen optimalizált lézer modulációs paraméterek 200 mbar nyomásra) neveztem el.



10. ábra: A rendszer optimalizációs görbéje 200 mbar nyomáson

A második esetben a lézer hőmérsékletét a TOLMP200 beállítás optimális értékén tartottam és az áram modulált és modulálatlan részét optimalizáltam különböző nyomáson. Azért a 200 mbar-on optimális hőmérsékletet vettem alapul, mert így a legkisebb nyomáson, ahol a legkisebb a mérendő vízgőz koncentráció megőrizhető az ott elérhető legnagyobb érzékenység. Az optimalizáció során ismét a vízgőz koncentrációt állandó értéken tartottam, és a nyomást változtattam 300 mbar-tól 1000 mbar-ig 100 mbar-os lépésenként. Ezt az eljárást neveztem el ROLMPAN-nak (részben optimalizált lézer modulációs paraméterek az aktuális nyomásra). Az optimalizálás során minden nyomáson spektrumokat vettem fel a dióda lézer áram modulálatlan részének változtatásával különböző modulációs amplitúdók esetén. Minden nyomáson a lézer áramának modulált és modulálatlan részét úgy változtattam, hogy a kettőjük összege ne legyen több, mint 90 mA. Az így kapott spektrumokból a legnagyobb fotoakusztikus jel eléréséhez használt lézer modulációs paraméterek, vagyis az optimális lézer áram modulált és modulálatlan része látható nyomás függvényében a 11. ábrán.



11. ábra: A lézer áram modulált (I_{AC}) és modulálatlan (I_{DC}) része a nyomás függvényében

A modulációs amplitúdóra és a lézer áramának modulálatlan részére a nyomás függvényében a következő lineáris formulák adhatók:

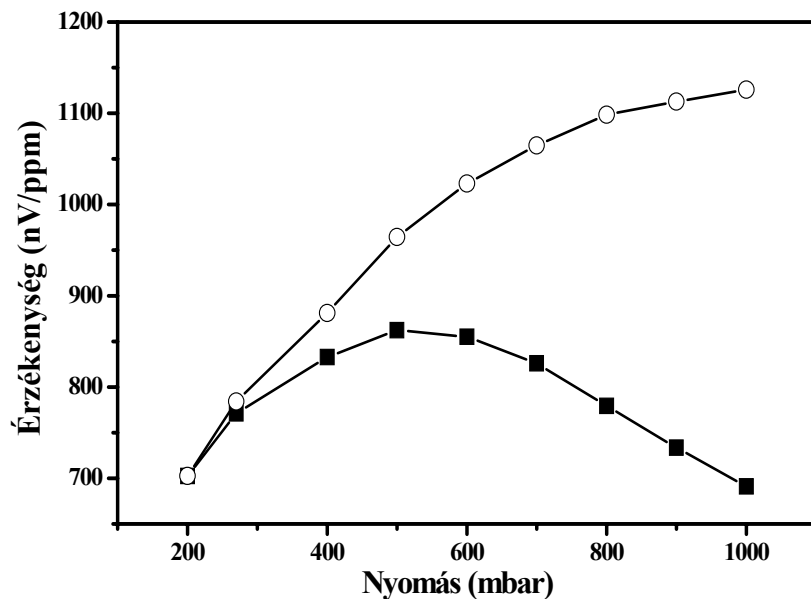
$$I_{AC} \text{ (mA)} = 0,5432\text{mA} + 0,017 \frac{\text{mA}}{\text{mbar}} \cdot p \text{ (mbar)} \quad (10)$$

$$I_{DC} \text{ (mA)} = 79,2\text{mA} - 0,01 \frac{\text{mA}}{\text{mbar}} \cdot p \text{ (mbar)} \quad (11)$$

Az optimális modulációs amplitúdó lineáris nyomás függése nyilvánvaló módon következik az abszorpciós vonal félérték-szélességének nyomástól való függéséből. Az optimális modulálatlan áram lineáris nyomásfüggése arra vezethető vissza, hogy a moduláció során maximális jel akkor kapható, ha az abszorpciós görbe maximumához tartozó és a lábánál lévő hullámhossz között történik a moduláció.

III.2.2. Kalibráció

Mindkét eljárás alkalmazásával minden, a második optimalizációs eljárásnál is alkalmazott nyomáson elvégeztem a rendszer kalibrálását nitrogénben a nedvesség generátor segítségével. Összehasonlítottam az érzékenységeket, amelyek a 12. ábrán láthatóak. A ROLMPAN eljárás körülbelül 20 %-al megnövelte az érzékenységet a teljes nyomás tartományon a TOLMP200 eljárással kapott értékekhez képest.



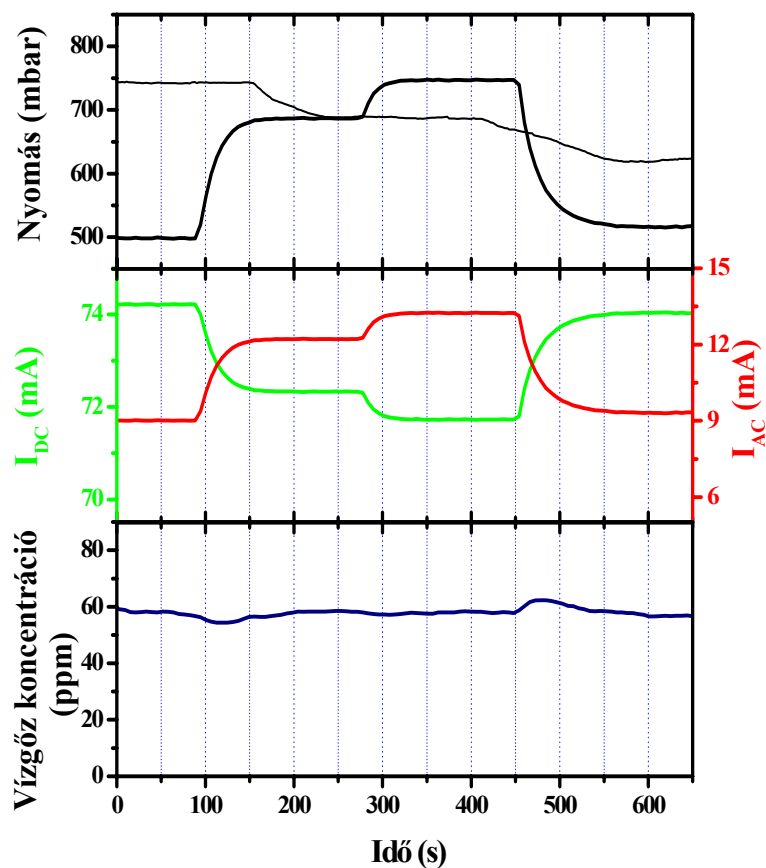
12. ábra: A rendszer kalibrációja alapján kapott érzékenység a nyomás függvényében a TOLMP200 (teli négyzet) és a ROLMPAN (karika) eljárás alkalmazásakor

A CARIBIC projektben alkalmazott rendszer érzékenysége 446 nV/ppm 1000 mbar-on, ehhez képest az aktív ROLMPAN eljárással kapott érzékenység körülbelül 2,5 szerez (1125 nV/ppm), amely a részben az alkalmazott nagyobb lézer teljesítmény és nagyobb részben az új aktív modulációs eljárás eredménye.

A következő részben bemutatok egy tesztmérést, amelyben megvizsgáltam a rendszer nyomásváltozásokra adott válaszát, az új eljárást alkalmazva.

III.2.3. Szimulált atmoszféramérés

A szimulált mérések alatt a vízgőz koncentrációt állandó értéken tartva a nyomást változtattam, és alkalmaztam a ROLMPAN modulációs eljárásban kapott optimális értékeket. A ROLMPAN modulációs paramétereit és a kalibrációs konstansokat az elektronikába előzőleg beprogramoztam, így automatikusan tudta a nyomás függvényében beállítani a lézer áram modulált és modulálatlan részét és kiszámolni a vízgőz koncentrációt. A következő ábra mutatja a nyomásváltozást (felső rész), a lézer áram modulált és modulálatlan részének értékeit (középső rész) és a mért vízgőz koncentrációt (alsó rész).



13. ábra: Nyomás függő lézer paraméterek használatával végzett teszt mérés eredménye. Az előállított nyomásváltozások a felső ábrán vastag fekete vonallal, a CARIBIC projekt során tipikusan mért nyomásváltozások pedig vékony fekete vonallal jelölve. A középső részben a lézer áram paramétereinek a nyomásfüggvényében beállított értékeit láthatjuk, zölddel jelölve a modulálatlan, pirossal a modulált lézer áram értékét. Az ábra alsó harmada a fotoakusztikus jelből számolt vízgőz koncentrációt mutatja.

A számított vízgőz koncentráció jó egyezést mutatott a beállított koncentrációval (58 ppm). A legnagyobb eltérés 8 % volt, ami abban az esetben fordult elő, amikor a nyomás hirtelen néhány száz mbar-t változott. A felső grafikonon a vékony vonal jelzi a repülőgépes mérések alatt történő nyomásváltozásokat, amelyből látható, hogy a valódi atmoszféramérésekben ilyen sebességű és mértékű nyomásváltozás nem történik. Ez azt jelenti, hogy a repülőgépen történő vízgőz mérések során jól alkalmazható a ROLMPAN eljárás, mivel a lassabb és kisebb nyomásváltozásoknál nem okoz hibát a koncentráció mérésben, ahogy ez látható a második nyomásváltoztatás esetén, amikor 680 mbar-ról megnöveltem a nyomást 750 mbar-ra.

III.2.4. A nyomásfüggő érzékenység okainak vizsgálata

A következő részben megvizsgálom, hogy a fotoakusztikus rendszer akusztikus érzékenységének nyomásfüggését mely paraméterek határozzák meg. Először is nézzük meg, milyen egyenletek írják le a dióda lézer áram időbeni alakját hullámhossz-modulációnál négyszögjel alakú gerjesztés esetében:

$$I(t) = \begin{cases} I_{DC} + I_{AC} & \text{if } \frac{2k}{2}T < t \leq \frac{2k+1}{2}T, \\ I_{DC} - I_{AC} & \text{if } \frac{2k+1}{2}T < t \leq \frac{2k+2}{2}T \end{cases}, \quad (12)$$

Ahol az I_{DC} a dióda lézer áramának modulálatlan része, az I_{AC} az áram amplitúdója, a T a periódus idő és a k egy valós szám.

Ezen modulációs séma eredményeként periodikus hullámhossz változást kapunk

$$\lambda(t) = \lambda_0 + \Delta\lambda(t), \quad (13)$$

ahol λ_0 a közepes hullámhossz és a $\Delta\lambda(t)$ a hullámhossz időben történő változása. Megjegyzendő, hogy négyszögjellel történő moduláció esetében a dióda lézer spektruma kiszélesedik, mivel az áram változtatása a lézer aktív közegének periodikus fűtését és hűtését idézi elő. Szerencsére ez a kiszélesedés nem zavarja a hullámhossz moduláció alkalmazhatóságát a jelenlegi esetben [30].

A fotoakusztikus rendszer érzékenységét (a vizsgált anyag egységnyi koncentrációja által generált jel) a következő egyenlet írja le:

$$s \equiv \frac{S}{c} = M \times C \times \int_{-\infty}^{\infty} P(t) \cdot \alpha(t) \cdot \cos(2\pi f_D t) dt, \quad (14)$$

ahol s az érzékenység, S a mért mikrofon jel, c az abszorbeált molekulák koncentrációja, M (V/Pa) a mikrofon érzékenység és a C (Pa/W/cm⁻¹) az ún. kamra konstans,

$$C = \frac{(\gamma - 1) \cdot Q}{A \cdot f \cdot \pi^2}, \quad (15)$$

amely függ a fotoakusztikus kamra geometriájától (A : a kamra keresztmetszetének felülete), a fény modulációs frekvenciájától (f) és a mérendő gáz minta termikus és akusztikus tulajdonságaitól (Q : jósági tényező és γ : a gáz fajhőviszonya) [6]. A mikrofon érzékenység és a kamra konstans szorzatát akusztikus érzékenységnek nevezzük, mivel a fotoakusztikus rendszer akusztikus tulajdonságait írja le. A fotoakusztikus jel lézer abszorpció által keltett része felírható ezzel az integrállal, ami a lézer teljesítményének és az abszorpciós koefficiensnek a Fourier transzformáltja, pontosabban a Fourier transzformálnak a modulációs frekvenciához tartozó komponense.

Ismert jelenség, hogy a mikrofon érzékenység nyomásfüggő, de ez minden mikrofon típus esetében más és más. A kamra konstans fel tudjuk írni ebben az alakban, ha moduláció frekvenciája megegyezik a kamra rezonancia frekvenciájával:

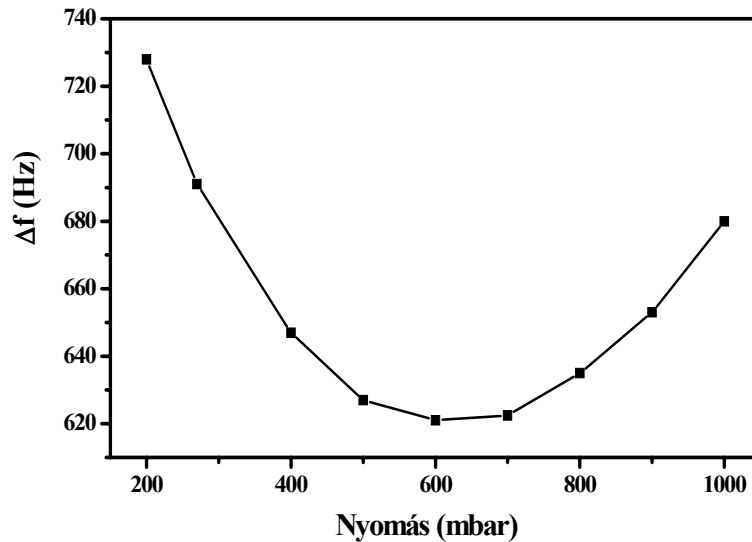
$$C = K \frac{Q}{f_0} = \frac{K}{\Delta f}, \quad (16)$$

ahol K tartalmazza a nyomásfüggő paramétereket, Q a rezonátor jósági tényezője, a f_0 a rezonancia frekvencia és a Δf az akusztikus rezonancia görbe félértékszélessége. Félértékszélességnek nevezzük azt a frekvencia különbséget, ahol a rezonancia görbe amplitúdója $1/\sqrt{2}$ -ed részére csökken.

Azért, hogy meghatározhassam az akusztikus érzékenység nyomásfüggését, pontosan meg kellett mérnem a fotoakusztikus kamra jósági tényezőjét és a rezonancia frekvenciát és a mikrofon érzékenységét.

Először a fotoakusztikus kamra rezonancia görbéit vettem fel a nyomás függvényében. (A méréseket 50 Hz-es lépésekkel végeztem, a rezonancia frekvencia körüli ± 1500 Hz-es tartományban.). A rezonancia frekvencia, illetve a félértékszélesség pontosabb

megállapításához a mért adatokra Lorentz görbét illesztettem, amelyből megállapítható volt, hogy a rezonancia frekvencia nem változik ezen a nyomástartományon (4690 Hz), de a rezonancia görbe félérték-szélessége (Δf) igen. Ezt a változást mutatja a nyomás függvényében a 14. ábra.



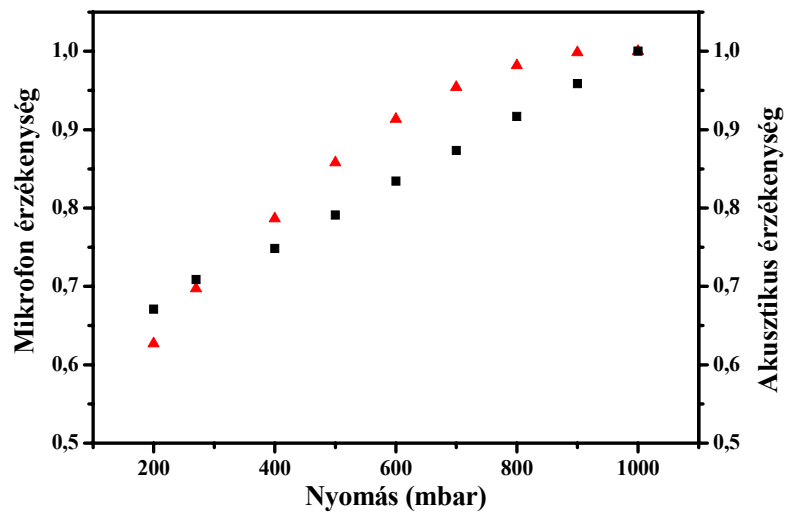
14. ábra: A fotoakusztikus kamra rezonancia görbéjének félérték-szélessége nyomás függvényében

A következő lépésként egy harmadik mikrofon használatával, amit hangszóróként működtettem és az egyik rezonátorcső $\frac{1}{4}$ -énél helyeztem el, kimértem a mérőmikrofon érzékenységét, azt feltételezve, hogy a két azonos típusú mikrofon ugyanazzal a nyomásfüggő érzékenységgel rendelkezik. A hangszóróként működtetett mikrofonra a digitális lock-in erősítő 1 V-os amplitúdójú szinuszos gerjesztő jelét adtam, melynek a frekvenciája megegyezett a fotoakusztikus kamra rezonancia frekvenciájával. A mérőmikrofon jelét is lock-in erősítővel mértem különböző nyomásokon (200 mbar-tól 1000 mbar-ig 100 mbar-os lépésként). Az így kapott akusztikus jelet (AS) a következő formula írja le:

$$AS = \frac{M \times M}{\Delta f}, \quad (17)$$

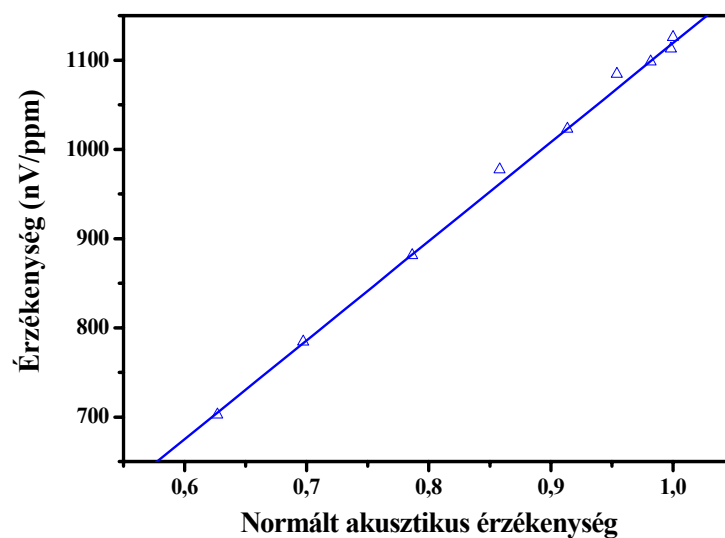
ahol feltételezzük azt, hogy a két mikrofon érzékenysége (M) ugyanakkora, és a nyomásfüggésük nem változik meg attól, hogy mikrofonsként vagy hangszóróként használjuk, ami az akusztika reciprocitási alapelvéből adódik, miszerint az akusztikus válasz ugyanaz marad, ha az adót és a forrást felcseréljük. A mért akusztikus jelből és a meghatározott félérték szélességekből a (17) egyenlet alapján kiszámoltam a mikrofon érzékenységét. Ezeket az eredményeket normáltam a 1000 mbar-on meghatározott érzékenységgel, az így kapott

értékekkel és ábrázoltam a 15. grafikonon (négyzet). Az akusztikus érzékenységet is meghatároztam, ugyanígy normáltam, a 15. ábrán piros háromszögekkel jelöltem.



15. ábra: A normált mikrofon érzékenység (fekete négyzet) és az akusztikus érzékenység (piros háromszög) nyomás függése

Látható, hogy az akusztikus érzékenység nyomás függése hasonlít a rendszer új modulációs eljárás alkalmazásával elért érzékenységének nyomásfüggéséhez (12. ábra), így ezeket ábrázolva egymás függvényében látható (16. ábra), hogy közöttük lineáris az összefüggés. Ebből adódóan kijelenthető, hogy a rendszer érzékenységének nyomásfüggése legnagyobb részt akusztikus eredetű a vizsgált nyomás tartományban.



16. ábra: A rendszer érzékenysége a normált akusztikus érzékenység függvényében.

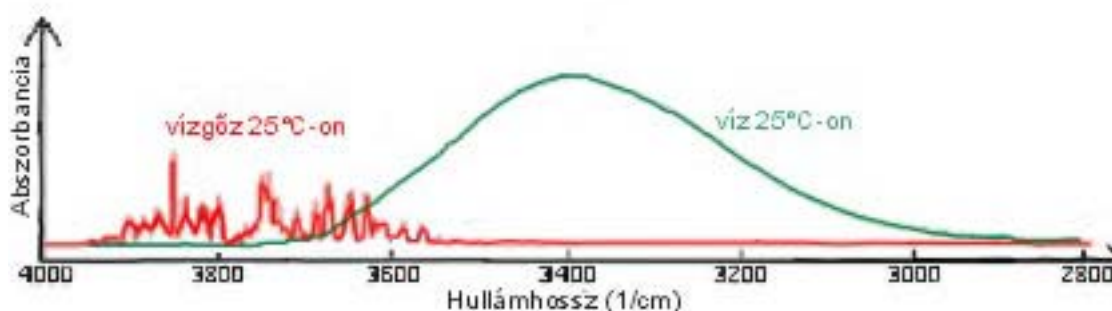
III. 3. Összefoglalás

1. Bevezettem egy új nyomásfüggő modulációs eljárást, ami a fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer érzékenységét körülbelül 20 %-kal javította az atmoszférakutatásban tipikus nyomás tartományon (200-1000 mbar), megtartva a rendszer gyors válaszüdejét. Az így kapott legkisebb kimutatható vízgőz koncentráció 300 ppb 200 mbar nyomáson, és 188 ppb 1000 mbar nyomáson, amely megfelel az atmoszférakutatásokban követelt értékeknek. Megvizsgáltam a rendszer működését egy szimulált atmoszféra mérés keretében, amivel bebizonyítottam, hogy az új modulációs eljárás alkalmazható a repülőgépen történő mérésekhez [75, 76, 77].

2. Megmutattam, hogy a fotoakusztikus vízgőzmérő rendszernek a nyomásfüggő érzékenységét döntő mértékben a mikrofon érzékenységének nyomásfüggése határozza meg [75, 76].

IV. Glikolok víztartalmának meghatározása diffúziós mintavételezés segítségével

Fotoakusztikus jel folyadékfázisú minták esetén is keletkezik. Ezért felmerülhet, hogy a glikol víztartalmát folyadékfázisban mérjük meg a fotoakusztikus elv segítségével. A mérés nehézségét azonban jól szemlélteti a 17. ábra: egy vízgőz ro-vibrációs vonal szélessége kb. 0.006 nm, míg a víz elnyelési sávjának szélessége kb. 300 nm [78]. Ez már önmagában is problémát jelent, hiszen a dióda lézer keskeny hangolási tartományába akár több vízgőzvonala is belefér (melyek felvétele segítheti a mérés szelektivitását) addig a folyadékok, csak mint egy jellegtelen széles háttérként jelennek meg a spektrumban. Ráadásul a földgázszerűítéshez használt glikol a vízen kívül egyéb szennyező komponenseket is tartalmazhat (mint pl. szénhidrogének), melyek spektrumai szintén nagymértékben kiszélesedettek és akár jelentős mértékben átfedhetnek a víz spektrummal. Ezért a folyadékfázisú mérések szelektivitása lényegesen rosszabb, mint a gázfázisú méréseké. Erről számos publikáció jelent meg az utóbbi években [79, 80].



17. ábra: A víz gőz- és folyadékfázisú spektrumai 25°C-on

Az így fellépő szelektivitási probléma kiküszöbölése miatt célszerű a mérendő anyagot valamilyen módszerrel gázfázisba vinni és a méréseket a gázfázisban elvégezni.

A gázfázisba konvertálás egyik lehetséges módja a diffúziós mintavételezés [81, 82, 83], amikor egy membrán segítségével a folyadékot elválasztjuk a gáz fázistól, és bizonyos részecskék a koncentráció és a hőmérséklet különbség miatt átjutnak egyik fázisból a másikba. A diffúzió esetén az adott anyagra vonatkozó folyadék fázisban lévő koncentráció és a membránon átdiffundált gázfázisban megjelenő koncentráció között egyértelmű kapcsolat áll fent. A membrános mintavételezés előnye, hogy a membránok egyfajta szelektivitással rendelkeznek, tehát megfelelő membrán választásával elérhető, hogy bizonyos szennyező

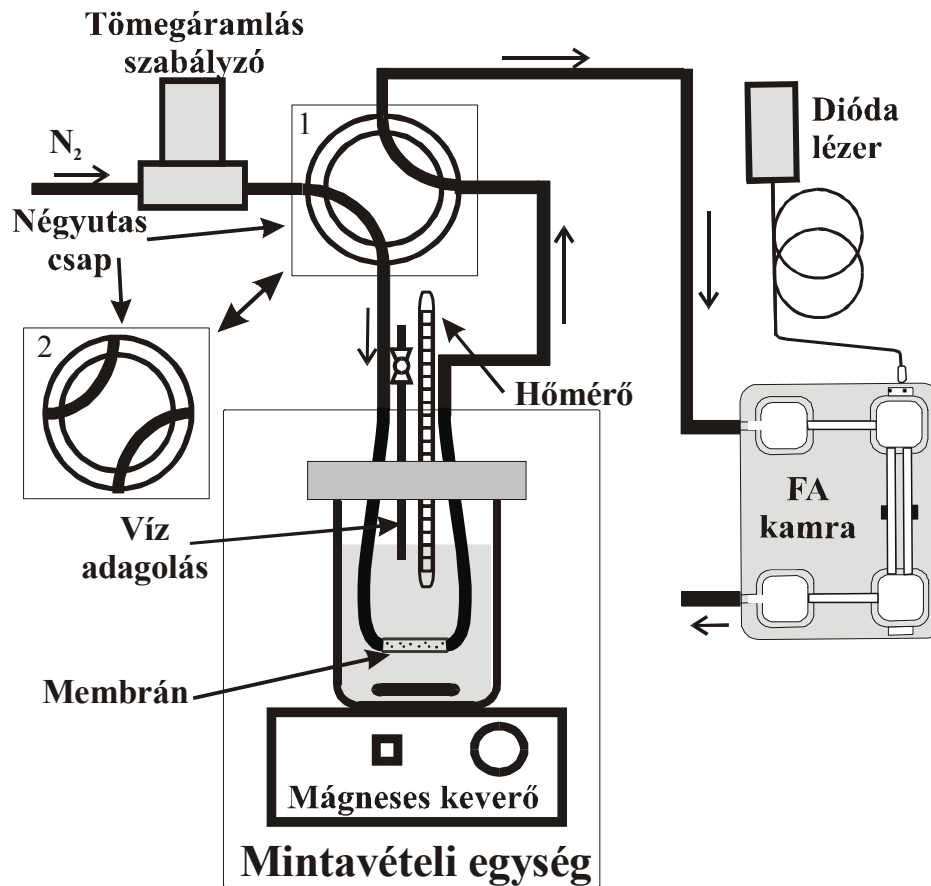
komponensek ne, vagy csak kismértékben jussanak át a gázfázisba. Például nagyobb molekulák, melyeknek ráadásul széles, jellegtelen elnyelési vonalaik lehetnek a gázfázisban, csökkentve a mérés szelektivitását és érzékenységét. A membrános mintavételezés hátránya, hogy a membrán mechanikailag sérülhet vagy/és eltömődhet. [82]

IV. 1. Mérési elrendezés

Dolgozatom e fejezetében bemutatom az általam készített ún. diffúziós mintavételező egységet, amit az III. fejezetben bemutatott gáz-fotoakusztikus berendezéssel kombinálva alkalmassá tettem glikolok víztartalmának meghatározására.

A mérési elrendezés - ami a 18. ábrán látható - tartalmazza a diffúziós mintavételi egységet, ez a részegység a vizsgálandó folyadékba merülő 6 mm külső átmérőjű U alakú rozsdamentes acél csőből és ennek egy 5 cm-es szakaszát helyettesítő membránból áll. Ez a membrán a GORE-TEX[®] cég által kifejlesztett GORE-SORBER[™] elnevezésű porózus szerkezetű, hidrofób ePTFE (poli-tetra-flouretilén, teflon) membrán [84]. Szerkezetéből adódóan 50-90 cm minta folyadékmélységig alkalmazható, mert mélyebben a nagy nyomáskülönbség miatt folyadékfázisban jut át az anyag a membránon. Ezt a membránt korábban illékony szerves anyagok kimutatására használták munkatársaim, ezek a mérések bebizonyították, hogy alkalmas vízben BTX (benzol-toluol-xilol) tartalom kimutatására, a vizet folyadékfázisban nem engedi át és természetesen mechanikus szennyeződésektől is megvédi a gázfázist [83]. Először semmilyen információnk nem volt arról, hogy a glikol-víz elegyben hogyan viselkedik, de várható volt, hogy a glikolt a víznél kevésbé engedi át.

A vizsgálandó folyadékmintát egy 0,7 l-es üveg edénybe helyeztem el, és a jól zárhatóság érdekében egy vákuumzsírral bevont gumitömítéssel rendelkező alumínium fedőlappal fedtem le. Az alumíniumlapon négy átvezetés volt, ebből kettő a hordozó gáz be- és kivezetésére szolgált, a harmadik a hőmérő helye, a negyedik segítségével pedig a kalibrálás céljából vizet adagolhattam a mintához. A mintavételi csövön állandó áramlási sebesség mellett száraz nitrogén gázt áramoltattam úgy át, hogy a kilépő gázt a fotoakusztikus mérőkamrába vezetem. A mérési elrendezésbe egy váltócsapot építettem be, amelynek segítségével a hordozó nitrogén gázt közvetlenül a fotoakusztikus kamrába lehetett vezetni, így annak vízgőz tartalmát a mintavételező egység előtt is meg lehetett mérni.



18. ábra: Az etilén-glikol víztartalmát meghatározó mérési elrendezés

Minden esetben ugyanazt az áramlási sebességet alkalmaztam ($400 \text{ cm}^3/\text{perc}$), amelyet egy tömegáramlás-szabályzóval állítottam be. Így a száraz gáz mérésével megállapítottam a rendszer null-szintjét, amihez képest meghatároztam a mintából a membránon keresztül átdiffundáló vízgőz koncentrációját. A laboratóriumi mérések során etilén-glikol mintákat használtam, amiket a mérés alatt folyamatosan egy mágneses keverő homogenizált. A keverés azért szükséges, mert nélküle a folyadékba merülő teflon cső közvetlen környezete a diffúzió hatására „kiszáradhat”, így hamis mérési adatokat kaphatunk, vagyis a ténylegesnél kevesebb víztartalmat mérhetünk. Mivel tudjuk, hogy a diffúzió egy hőmérsékletfüggő folyamat, ezért a folyadékminta hőmérsékletét folyamatosan egy PT100-as hőmérővel mértem.

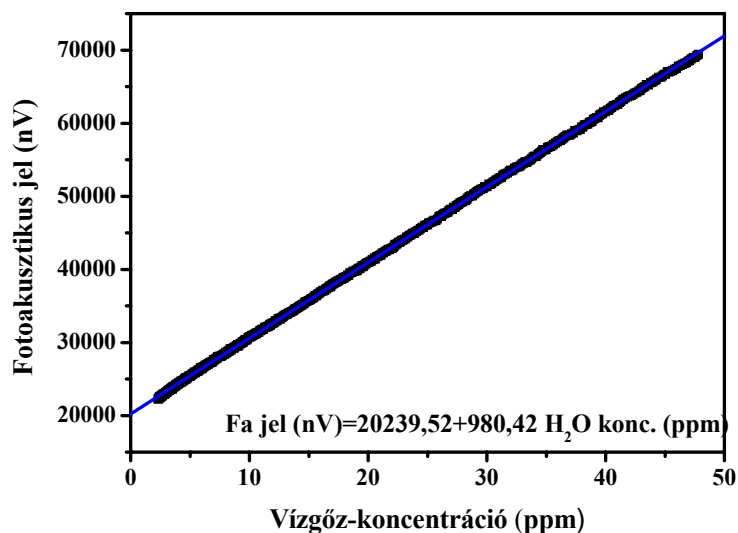
IV. 2. Mérési eredmények

IV.2.1. Előkészítő mérések

Az első méréseimhez háromtípusú a REANAL cég által forgalmazott etilén-glikol mintát használtam, mono-etilén-glikol (MEG, 09660-1-01-65), di-etilén-glikol (DEG, 08650-1-12-65), és tri-etilén-glikol (TEG) mintákat, amelyeket forgalmazó víztartalomra specifikált (MEG < 0,1%; DEG < 0,5% és TEG < 0,1%).

Először kalibráltam a berendezésünket vízgőzre a korábban az III.1.2. fejezetben ismertetett nedvességgenerátor segítségével, hogy nyomon tudjam követni a rendszer stabilitását és, hogy a glikollal való kölcsönhatás okoz-e valamilyen változást a rendszerben. Ezt a kalibrációt a méréseim folyamán többször elvégeztem, ezek alapján a rendszer érzékenysége nem változott.

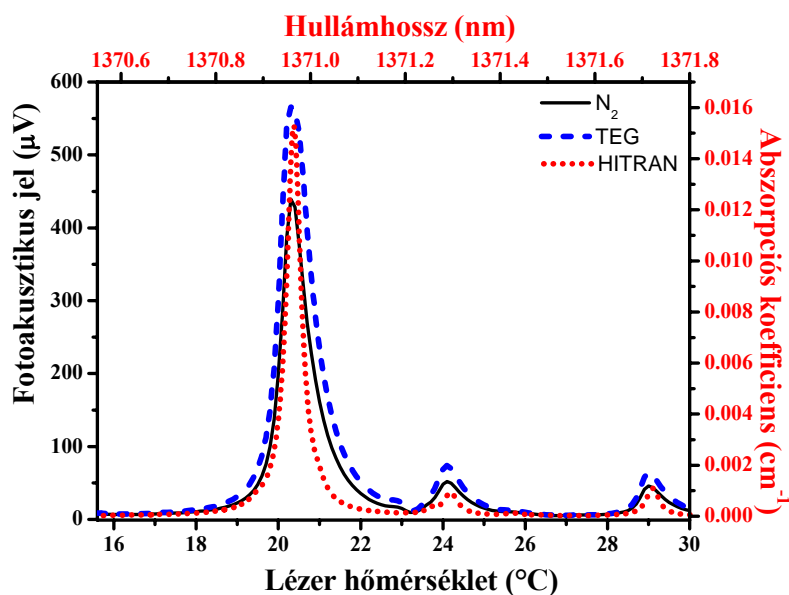
A vízgőzre vonatkozó kalibráció a 19. ábrán látható, amelyből megállapítható, hogy az egyenes meredeksége 980 nV/ppm. A rendszer zaja ~ 200 nV-nak adódott, így a rendszer érzékenységére ~ 0,25 ppm-et kapunk.



19. ábra: A fotoakusztikus rendszer kalibrációja vízgőz koncentrációra

Ezután megvizsgáltam, hogy a membránon a vízen kívül más anyag is átdiffundál-e. Szennyezett, vagyis regeneráción már átesett tri-etilén-glikolt öntöttem a mintavételezőbe, ami már legalább egyszer a földgázzal is találkozott. Spektrumokat vettem fel a rendszerrel, tiszta nitrogénben és a váltócsap elfordítása után a glikolon keresztül áramlott nitrogénben is,

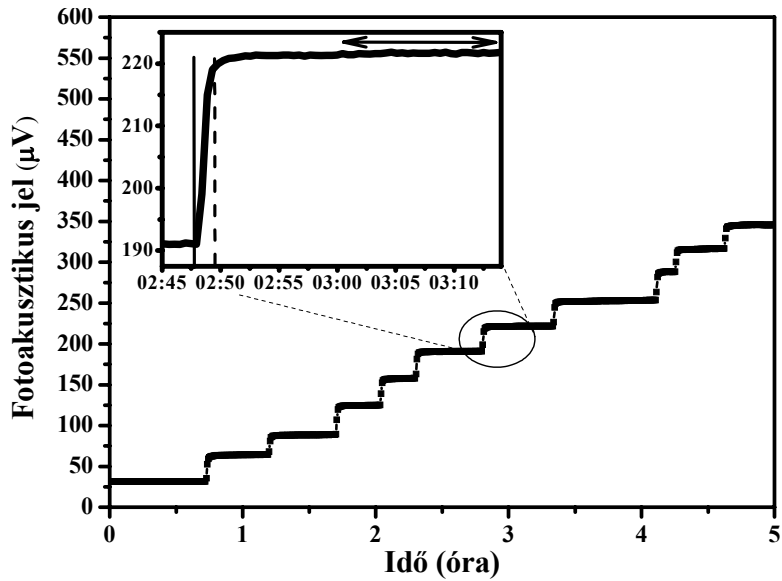
közben a glikolt folyamatosan kevertem. A mérési eredmények és a HITRAN adatbázisból [74] vett vízgőz spektrum a 20. ábrán látható, a spektrumokat összehasonlítva nem látszik semmilyen egyéb anyag jelenléte, vagyis a membrán nem enged át olyan anyagot, amelynek abszorpciója zavarná a méréseinket.



20. ábra. Fotoakusztikus spektrumok tiszta nitrogénben (fekete vonal), TEG mintában (kék szaggatott vonal) és a HITRAN adatbázisból (piros szaggatott vonal)

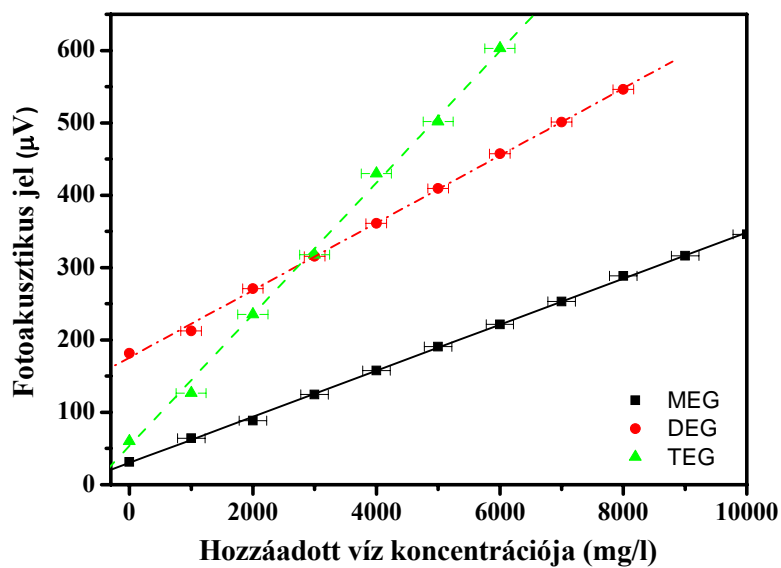
IV.2.2. A mérőműszer kalibrációja

A kalibrációk első lépéseként meghatároztam a hordozó nitrogén gáz vízgőz tartalmát, ami minden esetben 3-5 ppm közé esett. Eközben minden kalibráció előtt az üvegedényt gondosan megtisztítottam és kiszáraitottam, ezután 0,5 l glikol mintát öntöttem bele, és lezártam a mintavételezőt. A kalibrációt úgy végeztem, hogy a víz beadagolására kialakított csappal elzárható bemeneten keresztül a mintához lépésenként fecskendővel 0,5 ml vizet adagoltam és folyamatosan mértem a fotoakusztikus jelet, miközben a glikolt folyamatosan keverte a mágneses keverő. A mono-etilén-glikolban végzett mérés eredményét a 21. ábrán mutatom be, ahol az idő függvényében ábrázoltam a mért fotoakusztikus jelet. Látható, hogy a rendszer által mért jel követi a változásokat és lépésről-lépésre nő. Ebből az ábrából meghatározható a rendszer válaszideje, ami 70 másodpercnek adódott.



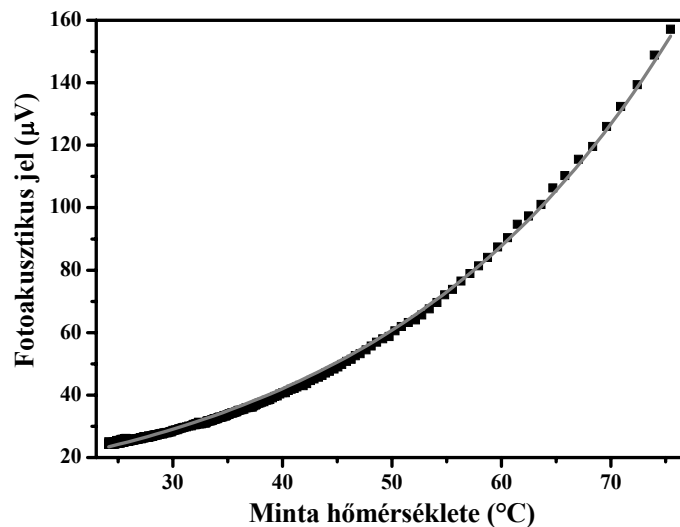
21. ábra: Mono-etilén-glikolban történő kalibráció

Ezt a kalibrációt mindhárom glikol fajtára elvégeztem, az eredmények a 22. ábrán láthatóak. Ezek a kalibrációs egyenesek úgy keletkeznek, hogy a beállított koncentrációkhoz tartozó stabilizálódott fotoakusztikus jeleket (a 21. ábrán a vízszintes nyíl mutatja) átlagoltam, kivontam belőle a hordozó gáz által keltett fotoakusztikus jelet, majd a kapott pontokra egyenest illesztettem. A kezdeti fotoakusztikus jelekből és a kalibrációs egyenes meredekségéből kiszámítható a minták eredeti víztartalma.



22. ábra: Kalibrációs görbék mindhárom glikol típusra

A kalibrációk folyamán megfigyeltem, hogy a fotoakusztikus jel értéke függ a glikol hőmérsékletétől. Ez nem meglepő, mert a gőznyomás exponenciálisan függ a hőmérséklettől. A hőmérsékletfüggést a következő módon vizsgáltam. A mérőedénybe tiszta monoetilén-glikolt helyeztem és folyamatos keverés mellett felfűtöttem 75°C-ra. Ezután hagytam a rendszert kihűlni, és a hűlés során folyamatosan mértem vízgőzjelet. Azért választottam a hűlési szakaszt, mert lassabb, így pontosabb mérés kivitelezhető, mint a melegítési szakaszban.



23. ábra: A fotoakusztikus jel függése a minta hőmérsékletétől

A hőmérséklet függvényében felvett fotoakusztikus jel látható a 23. ábrán. Az ábráról leolvasható, hogy a 30°C-on 29 µV-os fotoakusztikus jel 75°C-on 157 µV-ra emelkedett. A pontos hőmérséklet függés kiszámításához exponenciális függvényt illesztettem a görbére és megkaptam a fotoakusztikus jel hőmérséklet függését:

$$FA \text{ jel}(\mu V) = 6,47 \exp\left(\frac{T(^{\circ}C)}{23,8(^{\circ}C)}\right) + 6,16(\mu V) \quad (18)$$

Ebből a mérésből látható, hogy jelentősen megnő a rendszer érzékenysége magasabb hőmérsékleten, ami a műszer alkalmazása szempontjából igen előnyös, mert a glikol regeneráció magas hőmérsékleten történik.

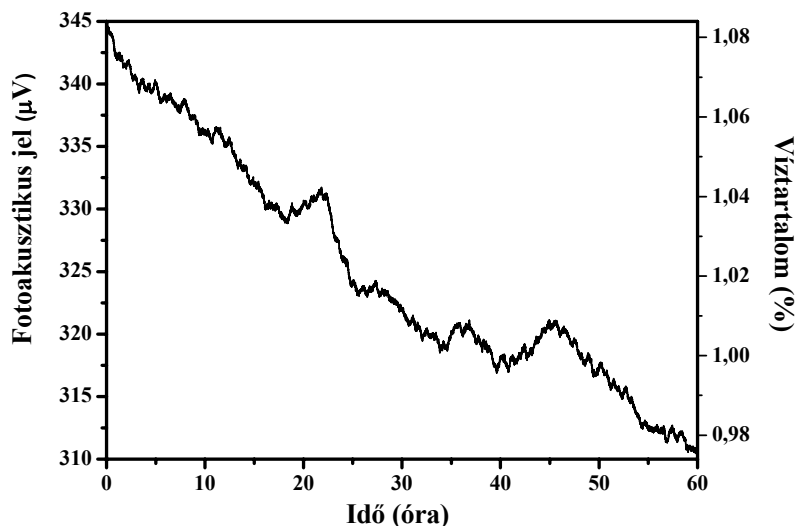
A 2. táblázatban összegeztem a kalibrációk és a fotoakusztikus jel hőmérséklet függéséből kapott adatokat, látható hogy, a glikolokban mért kezdeti víztartalom értékek összhangban vannak a gyártó által megadott specifikációkkal.

Minták	Kalibrációs görbék meredeksége $\left(\frac{\text{nV}}{\text{mg/l}}\right)$	Eredeti víztartalom (%)	Gyártó által specifikált víztartalom (%)	Legkisebb mérhető koncentráció (ppm)	Legkisebb mérhető koncentráció 75°C-on (ppm)	Legnagyobb mérhető koncentráció (%)
MEG	31,8	0.0940	<0.1	28.3	5.44	kb. 8
DEG	46,5	0.380	<0.5	19.35	3.72	
TEG	90,9	0.0163	<0.1	10.1	1.94	

2. táblázat: A kalibrációk és a jel hőmérséklet függés eredményeinek összefoglalása

IV.2.3. A műszer működésének megbízhatóságának vizsgálata

Az ipari alkalmazhatóság szempontjából igen fontos a hosszú idejű stabilitás. Ezt a következőképpen vizsgáltam: 5 ml vizet tartalmazó, azaz 1,08%-os víztartalmú mono-etilénglikol mintán hatvan órán keresztül mértem a fotoakusztikus jelet. A mérési eredményeket a 24. ábrán mutatom be.



24. ábra: Hosszú távú stabilitásmérés

Látható egy kismértékű jelcsökkenés, ami teljes mértékben megmagyarázható a minta kiszáradásával. A fotoakusztikus jel átlaga ugyanis 330 μV , ami a gázfázisra vonatkozó kalibráció alapján 337 ppm vízgőz koncentrációnak felel meg. 60 óra alatt 1440 l nitrogén gáz áramlik át a rendszeren, ez 0,485 ml vizet szállít el, ami jó egyezést mutat a glikol mintában

megfigyelhető kb. 0,1 %-os koncentráció csökkenéssel. Az egyéb, kismértékű fluktuációk a hőmérséklet változásából adódnak.

A mérésből megállapítható, hogy a rendszer érzékenysége nem változik, a membrán kellően ellenáll a külső hatásoknak, ezért alkalmazható az ipari mérésekben.

IV.2.4. Nagyobb víztartalmú mintákon végzett mérések

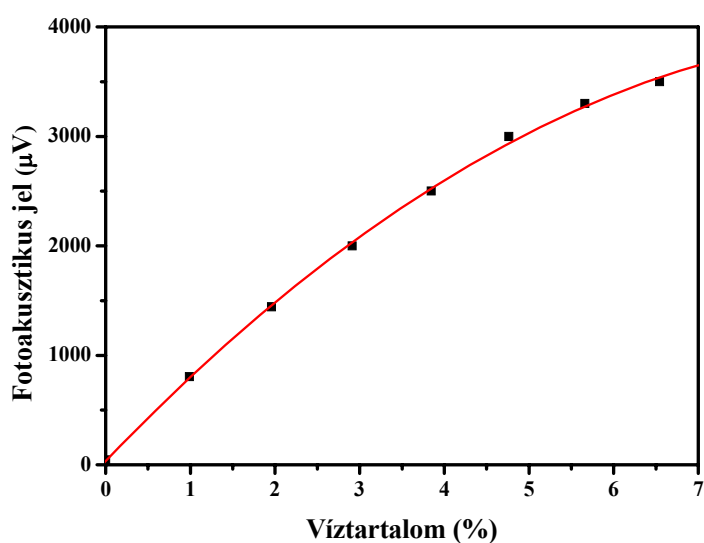
Ahogy már ismertettem többféle földgáz szárítási technológia létezik, az előzőekben bemutatott mérések a nagy tisztaságú (alacsony víztartalmú) glikolt megkövetelő technológiákhoz kapcsolódott, de a magasabb víztartalmaknál nem biztos, hogy alkalmazhatóak ugyanezek a kalibrációk, ezért elvégeztem a kalibrációkat magasabb víztartalmakra is.

Ezeknél a méréseknél már nem a laboratórium tisztaságú mintákat használtam, hanem a MOL Nyrt. gázüzeméből származó tri-etilénglikol mintákat, miután nem volt szükség arra, hogy a minta kezdeti víztartalma alacsony legyen. A technológia három különböző szakaszából kaptam mintát, az első a „hordós” minta, ami még nem volt felhasználva, a második egy vizes minta, amely megfelel annak, ahogy a glikol a szárítótornyból a földgázzal való kölcsönhatás után kilép, illetve egy szárított minta, ami a regenerálás utáni szakaszból származik. (A mintákról készült fényképek a 25. ábrán láthatóak.)



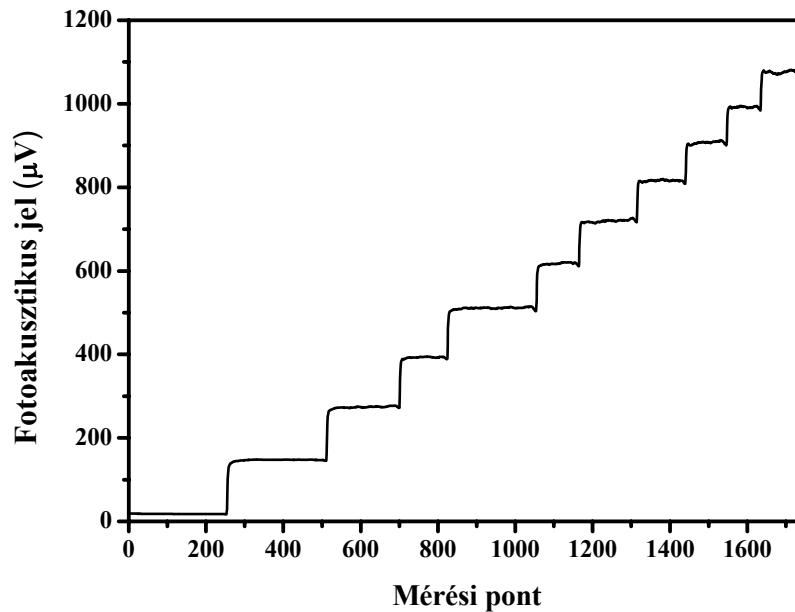
25. ábra: A technológia különböző fázisából származó glikol minták

Az első lépésként elvégeztem ezen mintákban a víz tartalomra vonatkozó kalibrációkat. Az előzőekben ismertetett módon jártam el, azzal különbséggel, hogy az 500 ml-es mintához 0,5 ml, helyett 5 ml-es lépésekben adagoltam a vizet, ami kb. 1%-os változásnak felelt meg. A 26. ábrán látható kalibrációs görbét kaptam. Látható, hogy nagyobb víztartalmaknál (3% felett) nem őrzi meg linearitását a kalibráció. Ez azzal magyarázható, hogy lassan telítette válik vízgőzzel a vivőgáz a membrán belsejében, és nem tud több molekula a gáztérbe jutni. Ezt a hatást nagyobb koncentrációk mérésénél azzal lehet kiküszöbölni, hogy nagyobb gázáramlási sebességet alkalmazunk az eddig alkalmazott 400 cm³/perc helyett. Ilyenkor ugyanis jobban felhígul a mérendő gáz, így csak később jelentkezik a telítési effektus.



26. ábra: Glikol nagy víztartalmára elvégzett kalibráció

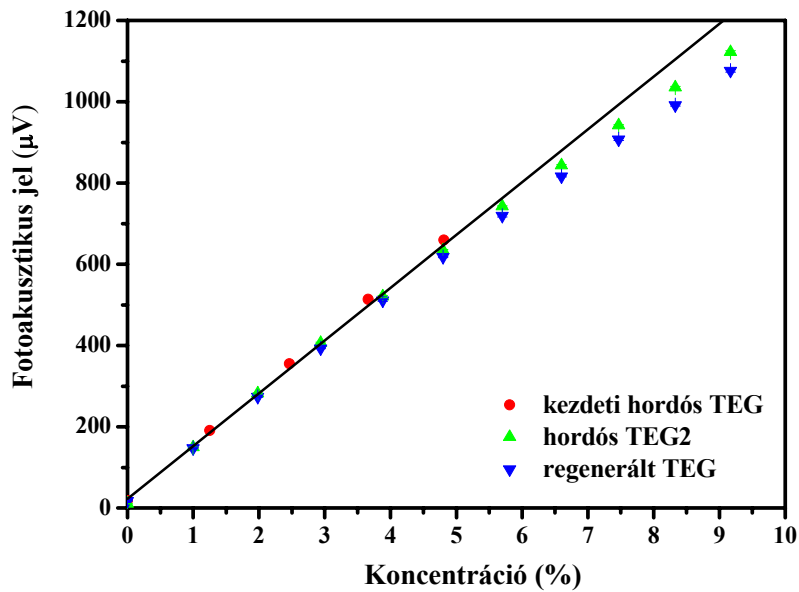
A fentieknek megfelelően újra elvégeztem a kalibrációkat 800 cm³/perc áramlási sebesség mellett. A hordós tri-etilénglikol mintán elvégzett mérések eredményeit a 27. ábra mutatja. Már a lépcsős függvényből is látható, hogy a víztartalom növekedésének függvényében a fotoakusztikus jel növekedése egyenletesebb. (Ezt a mérést a reprodukálhatóság vizsgálata miatt kétszer is elvégeztem másodjára már csak négy lépésben adagoltam vizet a mintához.)



27. ábra: Újabb kalibráció hordós TEG mintában

A pontos kiértékelés elvégzése után már látszik, hogy nagyobb víztartalmak esetén eltérnek a mérési pontok az egyenestől (28. ábra). Ez azonban a mérés során figyelembe vehető, ráadásul a gyakorlatban általában ilyen értékeket már nem kell mérni a telepítendő rendszernek, mert ez már technológiai hibát jelentene.

Ugyanilyen kalibrációt végeztem el regenerált tri-etilénlikol mintában is. Összehasonlítva az így kapott három kalibrációs görbét (28. ábra), meredekségben nem látunk jellemző különbséget, és látszik, hogy a linearitástól való eltérés is ugyanazon koncentrációnál kezdődik. Így tehát megállapítható, hogy a víztartalomra vonatkozó kalibráció nem függ a minta szennyezettségének mértékétől.



28. ábra: Kalibrációs görbék különböző TEG mintákra

IV.2.5. A membránok hosszúidejű stabilitásának vizsgálata

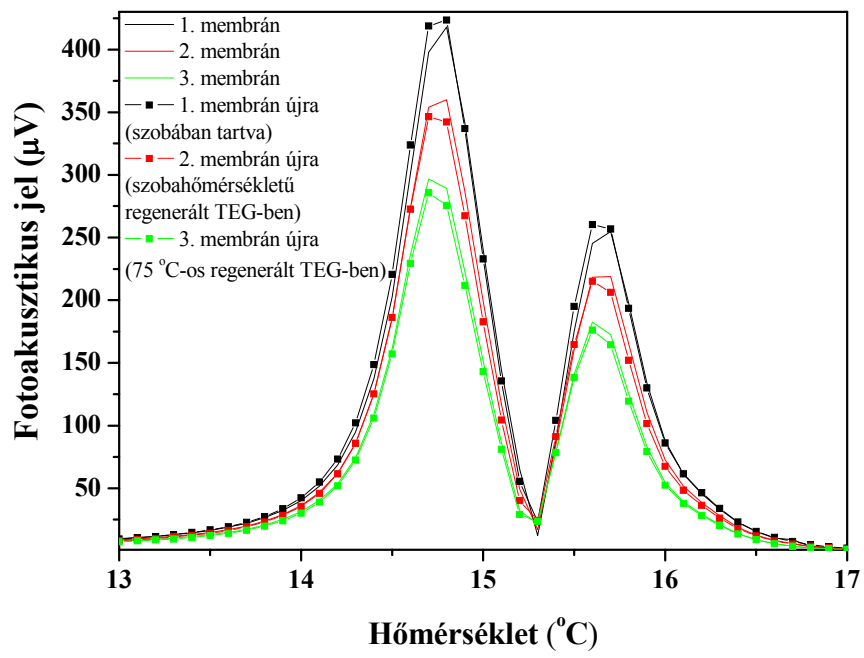
A továbbiakban megvizsgáltam azt is, hogy különböző körülményeknek kitéve a membránt megváltozik-e a vízáteresztő képessége, mivel a földgázszerűzésre használt glikolban találhatóak a vízen kívül egyéb komponensek is (pl. BTX, szénhidrogének), amelyek a membrán roncsolódását vagy pórusainak eltömődését okozhatják, ezek jelenléte teszi szükségessé az alábbi tesztméréseket.

Mivel ezekben mérésekben három membránt vizsgáltam párhuzamosan, szükség volt a berendezés átalakítására. Ahhoz, hogy a mérések között a glikol mintába víz ne kerülhessen, ami meghamisítaná a mérést, a mintavételező egységet átalakítottam. A folyadékba egyszerre mind a három membrán belemerül, így amikor egymás után mértem a három membránon keresztül átdiffundáló anyagok spektrumát nem kell felnyitni a mintavételező tetejét. Az új rendszer a mintavételezőn (29. ábra) kívül teljesen megegyezik az eddigivel.



29. ábra: A mintavételi egység három membránnal

Méréseimet 0,5 liter tiszta trietilén-glikolban végeztem. Egymás után felvettem a legnagyobb vízgőz csúcshoz tartozó spektrumokat. Az amplitúdók egyre csökkenek, ami megfelel annak, hogy a mérések során a három membránon keresztül ennyi víz kiürül a glikolból. Ez a mérés szempontjából nem zavaró, mert csak azt kell figyelembe venni, hogy az adott membránnal mintavételezett glikolból a membránon átdiffundált gáz spektruma a különböző kezelések után változik-e. Az első membránt egy hétig egyszerűen a laborban tartottam a levegőn, a második membránt szintén szobahőmérsékleten tároltam, regenerált tri-etilénglikolba helyezve (később az ipari mérésnél ebben a fajta glikolban kell mérni). A harmadik membránt is regenerált tri-etilénglikolba raktam, csak ezt kályhába helyeztem és felfűtöttem 75-80 °C-ra. Egy hét elteltével mindhárom membránt egyszerre visszaraktam a mintavételezőbe, majd újra tiszta TEG-ben vettem fel a spektrumokat mind a három membránnal. A spektrumok felvételét ugyanabban a sorrendben végeztem, mint a referenciamérésnél, a mérések között eltelt időt is ugyanannyinak tartottam. A kezelés előtt és után felvett spektrumokból látható (30. ábra), hogy a membránok a két állapotot egymáshoz viszonyítva jó egyezést mutatnak. A mérések igazolták tehát, hogy a membránok áteresztőképessége nem változott meg attól, hogy milyen közegben voltak tárolva, így alkalmasak hosszabb ideig történő mérésre.



30. ábra: A membránok stabilitásának vizsgálata

IV. 3. Összefoglalás

Összegzésként megállapítható, hogy a diffúziós mintavételi egységgel ellátott fotoakusztikus berendezés alkalmas különböző glikolok víztartalmának meghatározására, kellően érzékeny, szelektív és gyors válaszidejű, így a regenerációs folyamat ellenőrzésére megfelelő. A mérőrendszer nem igényel magasan képzett kezelőszemélyzetet, karbantartás igénye is alacsony, a használatával pénz és energia takarítható meg. Megvizsgáltam az általam használt membrán hosszú idejű stabilitását, amelyből megállapítottam, hogy a membrán áteresztőképessége nem változik meg a tárolási körülményektől hosszabb időn keresztül sem.

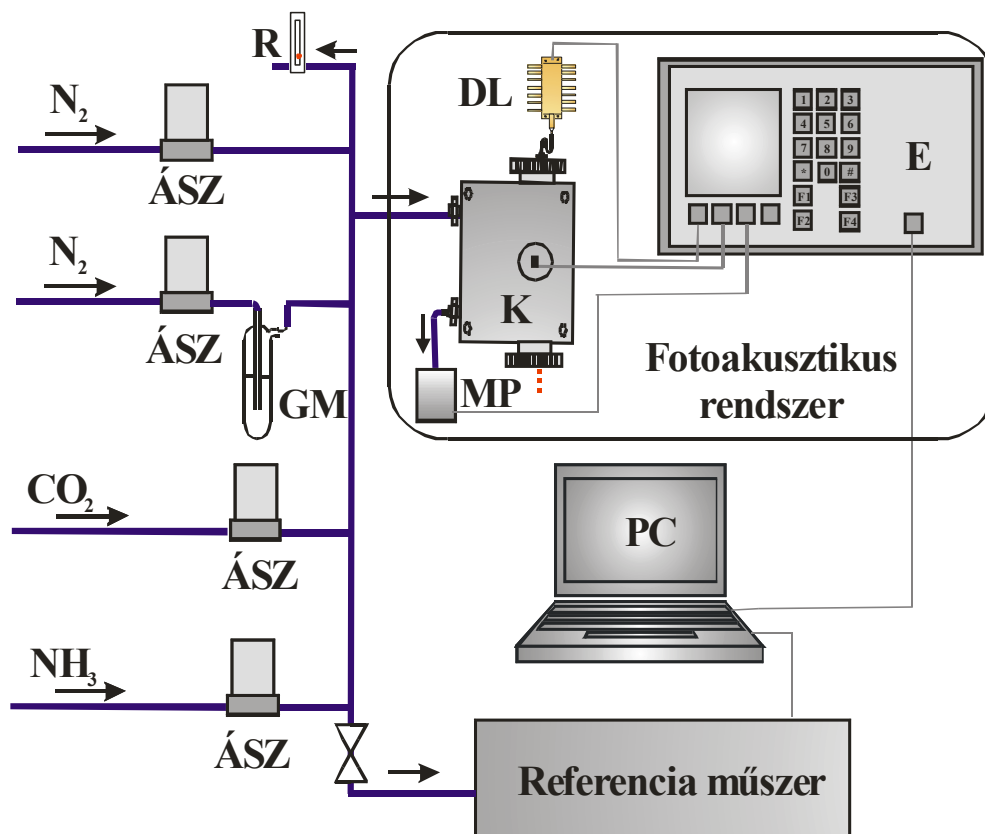
3. Elkészítettem egy diffúziós elvű mintavételi egységet, amelyet kombináltam a gáz fázisú fotoakusztikus mérő módszerrel, így kialakítottam egy olyan mérőberendezést, amely alkalmas a glikol víztartalmának mérésére [85, 86, 87].

4. Kalibráltam a glikol víztartalmát mérő fotoakusztikus műszert alacsony és magas víztartalmakra is különböző glikol mintákban. Megállapítottam, hogy a legkisebb kimutatható víz koncentráció függ a glikol fajtájától, viszont nem függ attól, hogy a glikol a földgázzárítási technológia mely fázisából származik [85, 86, 87].

V. Levegő ammónia tartalmának mérésére alkalmas műszer építése

V. 1. A fotoakusztikus ammónia mérőműszer felépítése

A 31. ábrán mutatom be a laboratóriumi méréseknél alkalmazott fotoakusztikus ammóniamérő elrendezést. A fotoakusztikus rendszer tartalmazott egy 40 mW teljesítményű DFB dióda lézert (DL-rel jelöltem az ábrán, FOL15DCWD-A82-19560-A, Furukawa Inc.), amelynek hullámhossza 1530,9 és 1533,4 nm között volt hangolható, miközben a lézer hőmérsékletét 5-30 °C között változtattam. A kísérleteimben hullámhossz-modulációt alkalmaztam a nagyobb szelektivitás és érzékenység eléréséhez (lásd II.1.2. fejezet). A differenciális fotoakusztikus kamra (az ábrán K-val jelölve) felépítése megegyezik az II.1.3. fejezetben bemutatottal, de anyagában különbözik, mivel az



31. ábra: A mérésekhez alkalmazott kísérleti elrendezés

R: rotaméter, ÁSZ: tömegáramlás szabályzó, GM: gázmosó, DL: dióda lézer, K: fotoakusztikus kamra, E: elektronika, MP: membrán pumpa, PC: számítógép.

ammónia fémfelületekre erősen adszorbeálódik, ezért a kamra anyagának olyan műanyagot kellett választanom, ami megmunkálható, vegyszerálló, nedvesség felvétele igen csekély. Két a célnak megfelelő anyagot találtam az egyik a polivinilidén-fluorid (PVDF), a másik az ultra nagy mol tömegű polietilén (PE-UNMT). A polivinilidén-fluorid viszont megmunkálhatósági és alaktartósági szempontból is jobban megfelelt, így PVDF-ből készítettük el a fotoakusztikus kamrát. Egy membrán pumpa (MP-nek jelöltem) segítségével a mintagáz áramlási sebességét a kamrában $400 \text{ cm}^3/\text{perc}$ -re állítottam be. A vezérlő elektronika (E-vel jelölve, teljes leírása a II.1.4. fejezetben) a lézer vezérlésén és a mikrofon jel erősítésén kívül a pumpa vezérlésére is alkalmas volt.

A méréseim során használt különböző gázkeverékeket 5 gázpalackból állítottam elő tömegáramlás szabályozók segítségével. Két gázpalackban tiszta nitrogén (4.5-ös), egyben 1 % széndioxid volt nitrogénben, a másik kettő 2 %, illetve 5 ppm ammóniát tartalmazott nitrogénben. A szelektivitás méréséhez az egyik nitrogén áramban előállítottam körülbelül 4 % vízgőz koncentrációt egy vízzel teli gázmosó (GM-mel jelölve) segítségével.

A kalibráció során a gázáram ketté volt osztva, hogy a mérő és a referencia módszer is kapjon a mintagázból. A referencia módszer a kalibrálás alatt $9,5 \text{ l/perc}$ -es áramlású gázt kapott, a tesztmérés alatt pedig 30 l/perc áramlási sebességgel vett mintát a levegőből a saját rotációs pumpájával.

V. 2. Mérési eredmények

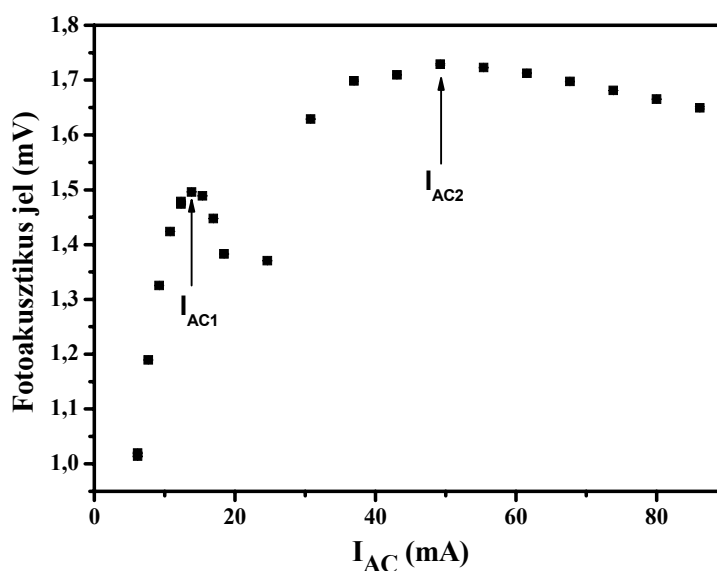
V.2.1. Lézer modulációs paramétereinek optimalizálása

Mérések során hullámhossz-modulációt használtam, mert hullámhossz-moduláció esetén az egyéb gázkomponensek zavaró hatása csökken, tehát nagyobb a mérés szelektivitása. Ezen kívül csökken a háttérjel ingadozása, így nagyobb érzékenység érhető el, amit már a vízgőz méréseknél is bemutattam. További előnye lehet, hogy hullámhossz-moduláció esetén a lézer élettartama feltehetően hosszabb, mint amplitúdó-moduláció esetén, mivel a moduláció során kisebb változások történnek a lézer áramában.

Hullámhossz-moduláció esetén a fotoakusztikus jel és a háttérjel nagysága függ a lézer modulációs áram paramétereitől, azaz a lézer áramának modulált (I_{AC}) és modulálatlan

résztől (I_{DC}). Optimális modulációról akkor beszélünk, ha a fotoakusztikus jel a háttérjelhez viszonyítva a lehető legnagyobb.

A modulációs paraméterek meghatározása során ezen maximális jel eléréséhez szükséges lézer hőmérsékletet, I_{AC} és I_{DC} értékeket határoztam meg. A mérések során az I_{AC} áramot 6,15 és 86,15 mA között változtattam úgy, hogy az I_{AC} és I_{DC} áramok összege mindig 200 mA (a lézerre adható maximális áram) volt. Minden modulációs beállítással felvettem egy spektrumot 12 °C és 14 °C között, 0,01 °C lépésközzel 0,2 % koncentrációjú ammóniagázban, amelyből meghatároztam az ammónia abszorpciós vonal helyét, majd megmértem a fotoakusztikus jel nagyságát az ammónia abszorpciós vonal maximumán. A modulációs amplitúdókhöz tartozó fotoakusztikus jel maximumok a 32. ábrán láthatóak.



32. ábra: A lézer modulációs amplitúdójának optimalizálása 0,2 %-os ammónia gázban, a két nyíl jelöli a kiválasztott két maximumot és a hozzá tartozó modulációs amplitúdót. A lézer áram modulált és modulálatlan részének összege minden esetben 200 mA.

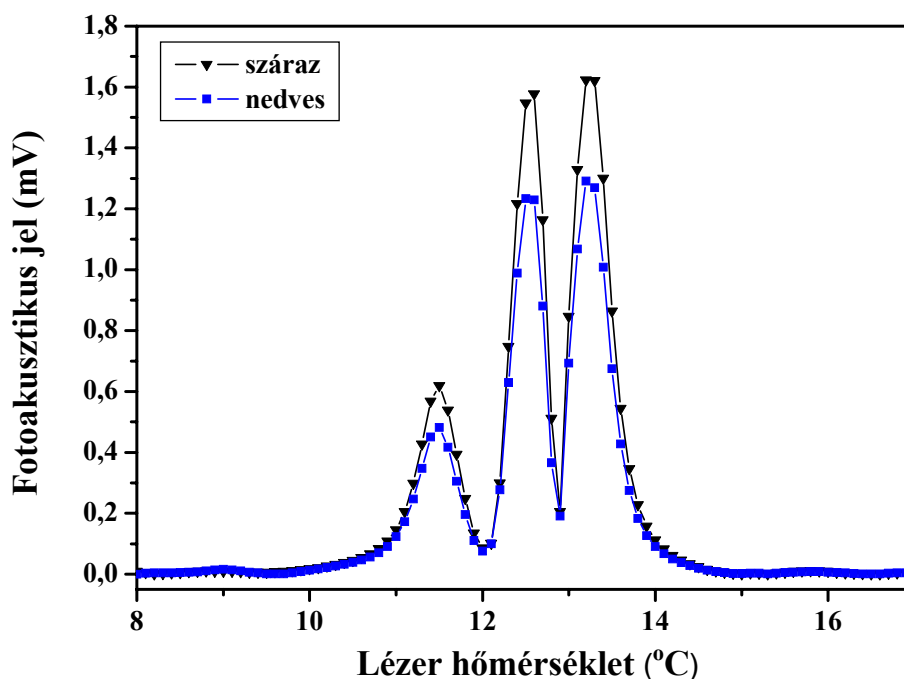
A görbének két maximuma van, ezt az ammónia két, egymáshoz közeli abszorpciós vonala okozza. A két maximumhoz tartozó modulációs paraméterek a következők: $I_{AC1}=13,85$ mA és $I_{DC1}=186,15$ mA és az $I_{AC2}=49$ mA és $I_{DC2}=151$ mA, és a hozzájuk tartozó hőmérsékletek $T_{OP1}=12,6^{\circ}\text{C}$ és $T_{OP2}=13^{\circ}\text{C}$. Ha csak az elérhető érzékenységet vizsgálnánk, akkor nyilván a második maximumot kellene választanunk, a gyakorlatban azonban mindig vannak a levegőben egyéb szennyezések is, amelyek a mérést zavarhatják, így a hullámhossz

kiválasztásához szükség van a keresztérzékenységek ismeretére is, azaz az alkalmazott hullámhossz kiválasztásához további vizsgálatokra van szükség.

V.2.2. Keresztérzékenység vizsgálata

A levegő alkotói közül legnagyobb mértékben a vízgőz és a szén-dioxid zavarhatják a fotoakusztikus ammóniamérést, viszonylag nagy koncentrációjuk és a közeli infravörös tartományban található abszorpciós vonalaik miatt. A levegőben mindig van valamennyi vízgőz, melynek mennyisége az időjárástól és a levegő hőmérsékletétől függ. A levegő vízgőztartalma általában néhány százalék. A vízgőznek többféle zavaró hatása lehet: megváltoztathatja az ammónia elnyelési vonal alakját, befolyásolhatja az ammónia jel nagyságát és megnövelheti a háttérjelet. A szén-dioxid a vízgőzhez hasonló problémákat okozhat. Mivel a levegőben lévő szén-dioxid mennyisége azonban sokkal kisebb (kb. 370 ppm), és kevésbé változó, mint a vízgőz mennyisége, ezért jelenléte csak akkor zavaró, ha a széndioxid erős abszorpciós vonala esik egybe az ammónia elnyelési vonalával.

Először azt akartam kimérni, hogy az ammónia vonalalakja megváltozik-e vízgőz jelenlétében, ezért fettem fel spektrumot 0,2 %-os ammónia tartalmú száraz gázban, amit úgy állítottam elő, hogy 1 %-os ammónia- és tiszta nitrogéngázt kevertem össze megfelelő arányban, tűszelepek és rotaméter segítségével. Ha a hígításhoz használt nitrogéngáz közvetlenül a fotoakusztikus kamrába áramlik, a kamrába száraz gáz, ha pedig a vízzel töltött gázmosón halad át, vízgőzzel telített gáz jut (ami szobahőmérsékleten ~4 % vízgőztartalmat jelent). A kamrába belépő gáz ammóniatartalma mindkét esetben 0,2 %. A mérés során spektrumokat vettem fel a száraz és a vízgőzzel telített gázban, ezek láthatók a következő ábrán:

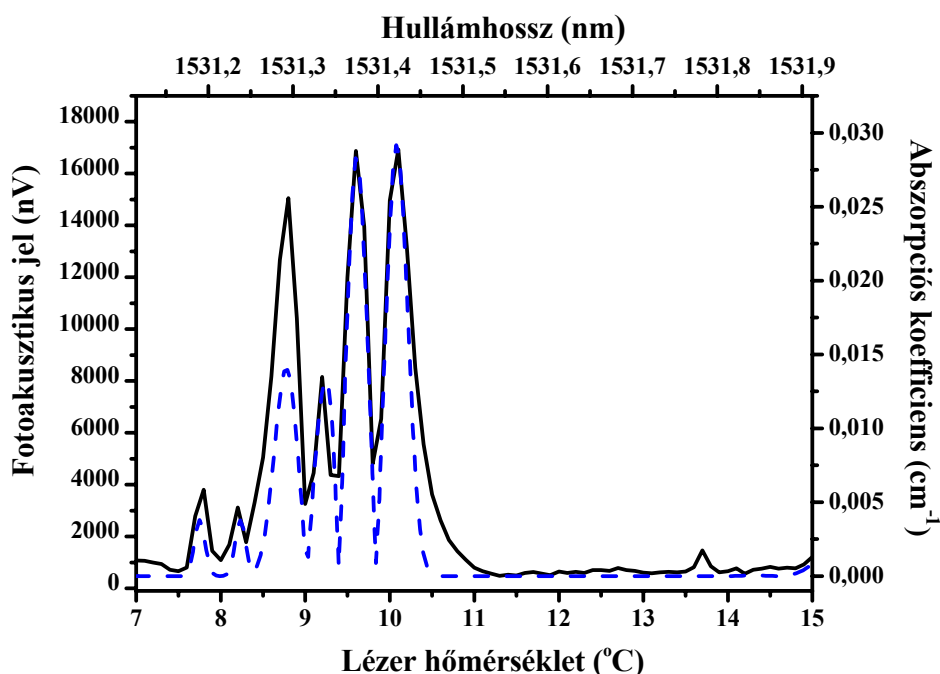


33. ábra: Nedves (kék) és száraz (fekete) ammónia gázban felvett fotoakusztikus ammónia spektrumok

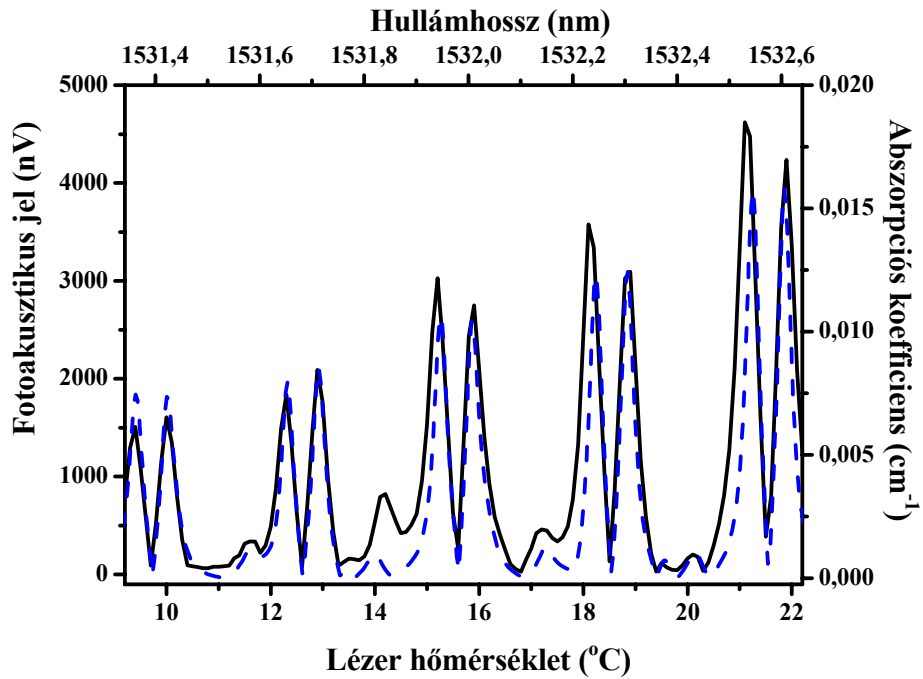
A spektrumok összehasonlításakor látszik, hogy a vízgőz nem változtatja meg az ammónia elnyelési vonal alakját. A jel nagyságában látható különbséget az okozza, hogy a gáz nedvesítésére használt vízben (ami nem kizárólag gőz, hanem részben apró vízcseppek formájában van jelen a gázban) nyelődött el ammónia. Az így elnyelődött ammónia gáz halmazállapotból oldott (NH_4^+) formává alakult, és ezért, bár továbbra is a gáztérben tartózkodik, a fotoakusztikus rendszerrel már nem detektálható. Ez nem a rendszer hibája, hanem a szelektivitását mutatja, azaz azt, hogy csak a gáz fázisú ammóniát mérjük, az ammónium-ionokat nem. Ez a szelektivitás nagy előny, mivel más módszerekkel meglehetősen nehéz elválasztani az ammónium-ionokat tartalmazó aeroszolókat és vízcseppeket az ammóniától.

A következő lépésben az első csúcshoz tartozó lézer modulációs paraméterekkel spektrumokat vettem fel három gázkeverékben, az első ~4 % vízgőzt (34. ábra), a második 1 % széndioxidot (35. ábra) és a harmadik 500 ppb ammóniát (36. ábra) tartalmazott. A vízgőz és a szén-dioxid spektrumát összehasonlítottam a HITRAN adatbázisból vett spektrumokkal [74], amelyből meghatározható az ammónia vonal hullámhossza is, mivel az ammónia spektrumát ezen a tartományon nem tartalmazza a HITRAN adatbázis. Ahogy a II.1.2. részben említettem a hullámhossz moduláció használata esetén az amplitúdó modulációval kapott abszorpciós vonal deriváltját kapjuk meg. Az általam használt, II.1.4.

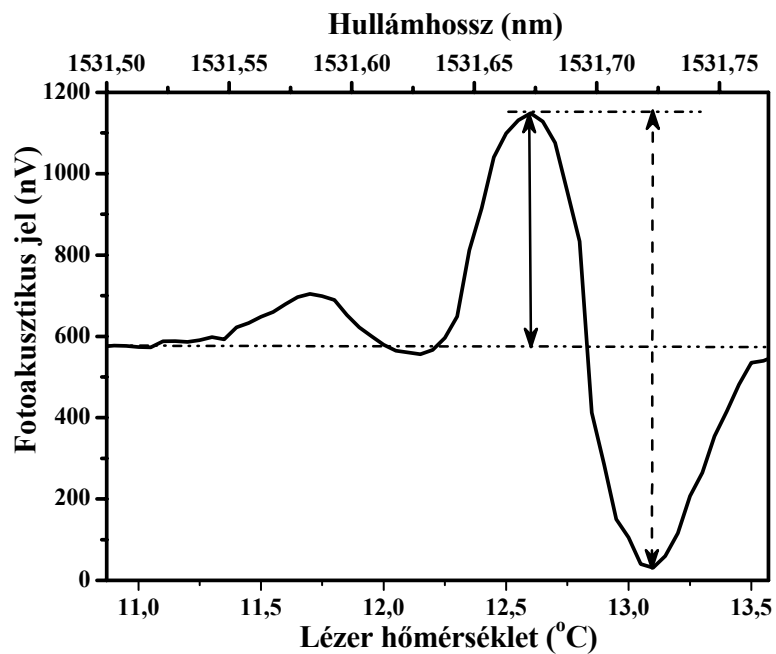
pontban ismertetett elektronikával ennek a derivált spektrumnak csak az abszolút értékét és a jel fázisát tudom felvenni, így a derivált spektrum negatív csúcsa pozitívba fordul, ha a negatív csúcs nagyobb, mint a jel háttérszintje (34. és 35. ábra). Az ammónia vonal hullámhossz meghatározásához először a HITRAN adatbázisból kiszámoltam a vízgőz és a széndioxid derivált optikai abszorpciós spektrumának abszolút értékét. Ezután meghatároztam Fabry-Perot interferométer segítségével a lézer hőmérséklettel és árammal való hullámhossz hangolhatóságát ($0,098 \text{ nm}/^\circ\text{C}$, és $0,0053 \text{ nm}/\text{mA}$), amelyből kiszámoltam egy relatív hullámhossz tengelyt a fotoakusztikus spektrumokhoz. Ezt a relatív tengelyt hozzáigazítottam az adatbázisból kapott optikai abszorpciós spektrumok x tengelyéhez. Jó egyezés volt a mért és a számolt spektrumok között, ezáltal megállapítható, hogy a méréseink során az $1531,7 \text{ nm}$ hullámhosszon található ammónia vonalat gerjesztjük.



34. ábra: A körülbelül 4 %-os vízgőz fotoakusztikus spektruma (fekete vonal), és a számolt abszorpciós spektruma (szaggatott kék vonal). Az alsó x tengely és a bal y tengely a fotoakusztikus spektrumhoz tartozik, a másik kettő az abszorpciós spektrumhoz.



35. ábra: Az 1 %-os CO_2 gáz fotoakusztikus spektruma (fekete vonal), és a számolt abszorpciós spektruma (szaggatott kék vonal). Az alsó x tengely és a bal y tengely a fotoakusztikus spektrumhoz tartozik, a másik kettő az abszorpciós spektrumhoz.



36. ábra: Az 500 ppb-s ammónia gáz fotoakusztikus spektruma megfelelő hullámhossz skálával ellátva

A spektrumokból látható, hogy az ammónia elnyelési vonalán (12,6 °C) a vízgőznek és a széndioxidnak is van elnyelése. A keresztérzékenység csökkentése érdekében kiválasztottam egy másik mérési hullámhosszat, ami az ammónia abszorpciós vonal derivált spektrumának negatív csúcsa, ami a továbbiakban egyfajta referenciaként szolgált. Az első modulációs paramétereknél $T_{REF1}=13,1\text{ °C}$, és a második csúchoz tartozó modulációs paramétereknél $T_{REF2}=14,3\text{ °C}$ volt. A méréseimet ezek után két hullámhosszon végeztem, vagyis a lézer először a T_{OP} -nak megfelelő hullámhosszú fényt bocsájtott ki, és a rendszert itt mért egy fotoakusztikus jelet és a jel fázisát, ezután az elektronika áthangolta a lézert a T_{REF} -nek megfelelő hullámhosszra és itt is megtörtént a mérés, és ez így ciklikusan folytatódott tovább és meghatároztam a két hullámhosszon felvett fotoakusztikus jelek fázis helyesen vett különbségét. A fázis helyes kiértékelésre azért volt szükség, mivel a hullámhossz modulációs spektroszkópiában bonyolult fázis viszonyok alakulnak ki. Ez a módszer az érzékenységet megnöveli, mivel a különbségi jel a derivált spektrum pozitív és negatív csúcsán (36. ábrán szaggatott nyíllal jelölve) felvett fotoakusztikus jelek között körülbelül kétszer akkora, mint a jel az pozitív csúcson felvett és a háttérjel között (sima nyíllal jelölve). Viszont ez az eljárás megnövelte a mérési időt, mivel egy hullámhosszon való mérés ideje 20 s, az áthangolás 5 s, vagyis a teljes mérési idő körülbelül 50 s.

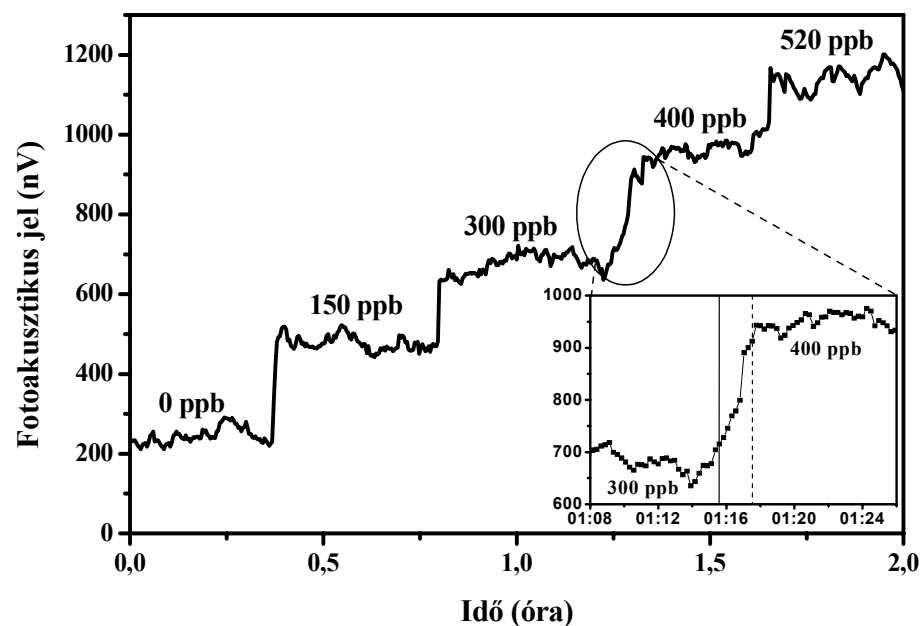
A továbbiakban az optimalizációs görbe első maximumához tartozó paramétereket (I_{AC1} , I_{DC1} , T_{OP1} , T_{REF1}) első modulációs paramétereknek, rövidítve EMP-nek nevezem, a másodikhoz tartozókat (I_{AC2} , I_{DC2} , T_{OP2} , T_{REF2}) pedig második modulációs paramétereknek (MMP). Megvizsgáltam, hogy a két hullámhosszon történő mérés ténylegesen mennyivel javítja az érzékenységet, hogyan befolyásolja a háttér jel nagyságát és a keresztérzékenységet mindkét modulációs paraméter csoporttal. Ezen paraméterek vizsgálatára elvégeztem a rendszer kalibrációját ammónia-nitrogén gáz elegyben és ammónia-mentes gázban vízgőzre és szén-dioxidra is megvizsgáltam a keresztérzékenységet.

V.2.3. A mérőműszer kalibrációja

A rendszer kalibrációját a 31. ábrán bemutatott kísérleti elrendezés alapján a II.4.2 fejezetben említett AMANDA nevű ammónia mérőműszer segítségével végeztem 0 és 600 ppb közötti ammóniatartalmú gázokkal. A kalibráló gázokat 5 ppm koncentrációjú ammóniagáz és tiszta nitrogéngáz megfelelő arányú keverésével állítottam elő. A gázok

áramlási sebességét tömegáram-szabályzókkal szabályoztam. A kalibráció során egyszerre mértem az ammónia koncentrációt a fotoakusztikus rendszerrel és az AMANDA-val. Ehhez a gázáramot kettéosztottam, és egyik részét a fotoakusztikus kamrába, másik részét pedig az AMANDA mintavevő egységébe vezettem. Mindkét modulációs paraméter csoporttal is elvégeztem a kalibrációt. A fotoakusztikus méréshez a szelektivitás vizsgálata során meghatározott abszorpciós vonalat használtam és a két hullámhosszon mért jel különbségéből határoztam meg az adott koncentrációhoz tartozó jelet. Ebben az esetben is a különbségi jel kiszámítását a fázis figyelembevételével végeztem.

A kalibráció során a mérendő gáz ammónia koncentrációjának változtatása mindig pillanatszerűen történt, így a mérési eredményekből a rendszer válaszidejét is meg tudtam határozni. A fotoakusztikus rendszer válaszideje függ a kamra és a gázvezető csövek térfogatától, a gázáramlás sebességétől (azaz attól, hogy a kamrában mennyi idő alatt cserélődik ki a gáz), és a kamra falán lejátszódó adszorpciós–deszorpciós folyamatoktól.



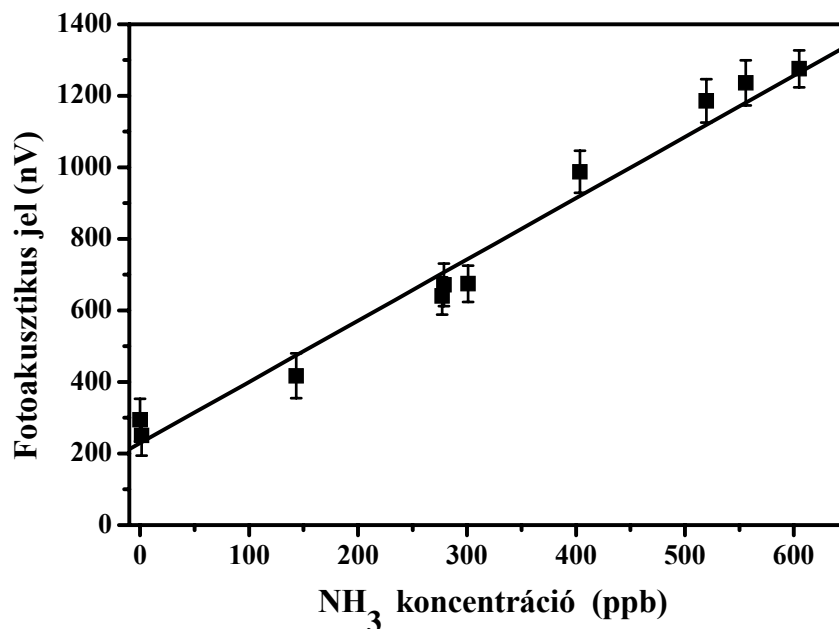
37. ábra: Ammónia gázban végzett kalibráció

Ammóniamérésnél a válaszidő különösen fontos, mivel a levegő ammóniatartalma nagyon gyorsan változik, akár néhány perces időintervallumban is, viszont a gázkezelő csövek és a kamra falán lejátszódó adszorpciós folyamatok miatt a fotoakusztikus jel lassabban követi ezeket a változásokat. A mért fotoakusztikus jelet az idő függvényében

ábrázoltam a 37. ábrán. A rendszer válaszsideje az ábra alapján meghatározható, a 330 ppb-ről 400 ppb-re történő változtatáskor a legnagyobb, de ez az érték is kevesebb, mint két perc (az ábráról látható, hogy minden másik koncentrációváltozásnál ennél rövidebb kb. a fele a válaszidő), ami az egyéb módszerekhez szükséges mérési időhöz képest rövid.

A kalibrációs egyenes megszerkesztéséhez az egyes koncentráció értékekhez tartozó fotoakusztikus jel átlagértékét az AMANDA által mért koncentráció értékek függvényében ábrázoltam. Az EMP jelű modulációs paramétereket alkalmazva a kapott pontok és a rájuk illesztett kalibrációs egyenes látható a 38. ábrán. A kalibrációs egyenes meredeksége 2,26 nV/ppb, ez a rendszer érzékenysége ammóniára. Az érzékenységből és a mérés zajából (a fotoakusztikus jel szórásából) pedig kiszámítható a legkisebb kimutatható koncentráció, ami ebben az esetben ~50 ppb.

Ugyanezt a kalibrációt elvégeztem az MMP-kel is a kapott eredményeket egy táblázatban összesítettem. A 3. táblázatban már az elvégzett háttérjel mérések és a szelektivitásra vonatkozó mérések eredményei is láthatóak mindkét modulációs paraméter csoport használata esetén és egy és két hullámhosszon történő mérésnél.



38. ábra: Kalibrációs egyenes

	Egy hullámhosszon történő mérés (I _{AC1} , I _{DC1} , T _{OP1})	Egy hullámhosszon történő mérés (I _{AC2} , I _{DC2} , T _{OP2})	Két hullámhosszon történő mérés (I _{AC1} , I _{DC1} , T _{OP1} , T _{REF1})	Két hullámhosszon történő mérés (I _{AC2} , I _{DC2} , T _{OP2} , T _{REF2})
Háttérjel [nV]	600	2800	280	420
Ammóniára vonatkozó érzékenység $\left[\frac{\text{nV}}{\text{ppb}} \right]$	1,12	1,45	2,26	2,94
Legkisebb mérhető ammónia koncentráció [ppb]	94	72	53	41
Legkisebb mérhető ammónia koncentráció (10 másodperces mérési időre normált) [ppb]	133	102	75	58
1,15% H ₂ O jellel megegyező ammónia koncentráció [ppb]	120	174	21	78

3. táblázat: Az ammónia mérés paramétereinek összehasonlítása

A 3. táblázatból látható, hogy a háttérjel (azaz az a jel, amit akkor mérünk, amikor a vizsgált komponens nincs jelen a mintagázban) értéke csökken abban az esetben, ha kisebb modulációs amplitúdót alkalmazunk.

A két hullámhosszon történő mérés tovább csökkenti a háttérjelet. A háttérjel nagysága befolyásolja a legkisebb kimutatható koncentráció értékét (II.1.5. fejezet).

Az ammóniára vonatkozó érzékenység nagyobb a két hullámhosszon történő különbségi mérések esetében, amit a 36. ábra jól demonstrál. Az elért érzékenység az MMP-vel végzett kalibrációnál 25 %-kal nagyobb, mint az EMP-vel végzettel, ez a különbség az elvégzett optimalizációból várható volt (32. ábra).

Ennek megfelelően a legkisebb kimutatható koncentrációk között is körülbelül egy kettesfaktorni különbség látható a két hullámhosszon való méréseknél. A táblázat következő sorában az egyéb rendszerekkel való összehasonlítás érdekében normáltam a legkisebb kimutatható koncentrációt 10 másodperces mérési időre és ugyanakkora lézer teljesítményre, mivel az érzékenység egyenes arányosságban van a lézer teljesítményével, és a mérés zaja fordított arányban van az átlagolási idő négyzetgyökével. Az összehasonlítás alapjául 40 mW-os lézerteljesítményt és 10 s-os átlagolási időt vettem. Két publikációban bemutatott

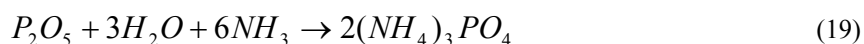
rendszerrel hasonlítottam össze az általam elkészített műszer érzékenységét, Bozóki és társai [88] 5 mW teljesítményű dióda lézert, 10 s átlagolási időt alkalmaztak, és az általuk elért legkisebb kimutatható koncentráció 600 ppb volt. Besson és társai [89] optikai szálal erősítő alkalmazásával 750 mW fény teljesítmény és 10 s-os átlagolási időt alkalmaztak az így elért legkisebb kimutatható koncentráció 2,4 ppb. Mindkét publikációból rendre kiszámított normált legkisebb kimutatható koncentrációt, amik 75 és 135 ppb-nek adódtak. Az általam készített műszer normált legkisebb kimutatható koncentrációja a Bozóki és társai által készített ammóniamérőhöz képest nem sokat javult, ami várható volt, mivel mindkét mérésnél ugyanazt a kamrakonstrukciót alkalmaztuk, de a Besson által mért értékhez képest legalább egy kettesfaktornyi javulás látható.

A következő lépésben meghatároztam, hogy 1,15 % vízgőztartalom változás mekkora hibát okoz az ammónia koncentrációban. Ez a vízgőzváltozás a természetben elég nagy változás, mivel akkor következik be, amikor pl. 20 °C-on a relatív páratartalom 20 %-ról 70 %-ra növekszik. Az is látható, hogy az első modulációs paramétereket alkalmazva a mérés érzékenysége kisebb, de a keresztérzékenység drasztikus lecsökkenése kompenzálja ezt a csökkenést. Látható, hogy ez az EMP-vel elvégzett két hullámhosszú méréseknél a keresztérzékenység a legkisebb, és körülbelül feleakkora, mint a legkisebb kimutatható koncentráció. Ezt az értéket is összehasonlíthattam a Besson és társai által végzett munkával, ahol a 1,15 %-os vízgőzváltozás 100 ppb ammóniaváltozással volt egyenértékű. Ebből látható, hogy a vízgőzre vonatkozó keresztérzékenység az általam bevezetett két hullámhosszú méréssel nagyban csökkenthető. A további méréseknél ezek alapján az első modulációs paramétereket (EMP) alkalmaztam. Megvizsgáltam a keresztérzékenységet széndioxidra is, úgy hogy 370 ppm széndioxidot kevertem 1 ppm ammóniát tartalmazó nitrogén gázhoz, a fotoakusztikus jel nem változott meg, amelyből megállapítható, hogy a széndioxid nem okoz mérhető keresztérzékenységet.

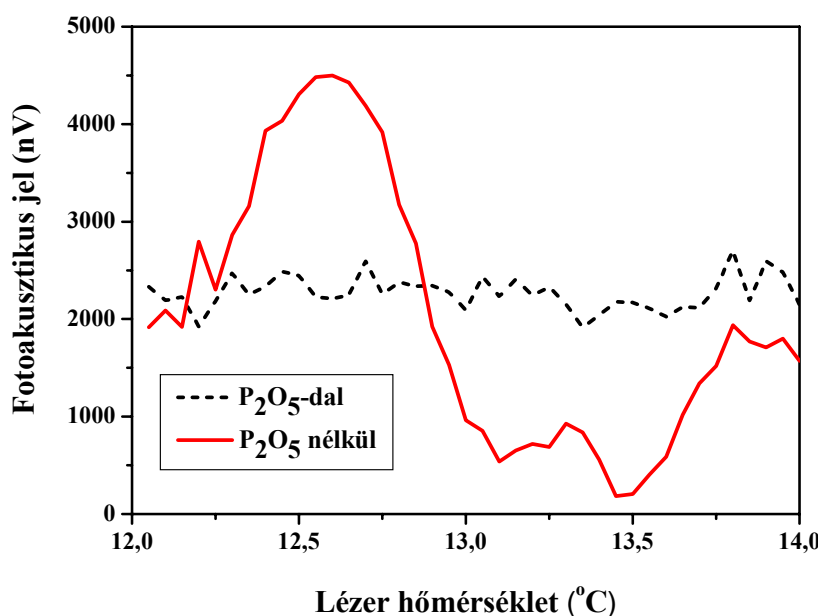
V.2.4. Ammóniamentes gáz előállítása

Több szempontból is hasznos lehet, ha egy gázelegyből el tudjuk távolítani az ammóniát. Egyrészt meg tudjuk mérni egy összetett gázelegyen az ammónián kívüli komponensek által okozott háttérjel nagyságát, másrészt terepi körülmények között is elő tudunk állítani ammóniamentes levegőt, egyszerűbben, mint pl. egy gázpalackkal.

Az ammóniamentes gáz előállítására két módszert próbáltam ki: a gázt foszfor-pentoxiddal (P_2O_5) töltött üvegcsövön, ill. híg kénsavoldatot tartalmazó gázmosón vezettem keresztül. Mindkét módszer alapja az, hogy az ammónia, mivel lúgos gáz, könnyen reakcióba lép savas természetű anyagokkal. A módszerek alapjául szolgáló reakcióegyenletek:



A foszfor-pentoxid ammónia-megkötő képességét a következő módon mértem: Az 5 ppm-es palackot felhígítottam, így a gázban az ammónia koncentráció ~2 ppm lett. Ebben a gázban vettem fel spektrumokat úgy, hogy a gázt közvetlenül a kamrába vezettem, majd úgy, hogy a kamra előtt a gázáramba egy foszfor-pentoxiddal töltött üvegcsövet is elhelyeztem. A két spektrum közötti különbségből látszik, hogy a foszfor-pentoxid gyakorlatilag a gázban lévő összes ammóniát megkötö (39. ábra).



39. ábra: A foszfor-pentoxid ammónia-megkötő képessége

A kénsav ammónia-megkötő képességét úgy mértem, hogy két, 0,05 M koncentrációjú kénsavoldatot tartalmazó gázmosót kötöttem sorba (az első gázmosóból kilépő gázt a második gázmosóba vezettem). A gázt meghatározott ideig áramoltattam át a gázmosókon, majd megmértem az ammónium-ion koncentrációt a két kénsavoldatban. Azt tapasztaltam, hogy az első gázmosóban majdnem az összes ammónia elnyelődött a gázból, és a második gázmosóig csak elhanyagolható mennyiség jutott el. Megállapítható tehát, hogy már 0,05 M koncentrációjú kénsavoldattal is hatékonyan eltávolítható egy gázelegyből az ammónia, azonban ebben az esetben jelentős mennyiségű vízgőz kerül a gázba. A gáz nedvesedése elkerülhető úgy, hogy töményebb kénsavoldatot használunk, mert a kénsav gőznyomása sokkal kisebb, mint a vízé, és a kénsav vízelvonó hatású, azaz nem engedi elpárologni az oldatban lévő vizet. Ezért minél töményebb az elnyelő oldat, annál kevesebb vízgőz kerül belőle a gázba.

A két módszer közül terepi mérésekhez a foszfor-pentoxiddal töltött cső jobban megfelel egyrészt a mérete miatt, másrészt a gázösszetételét sem változtatja meg.

V.2.5. Rendszer tesztelése terepi körülmények között

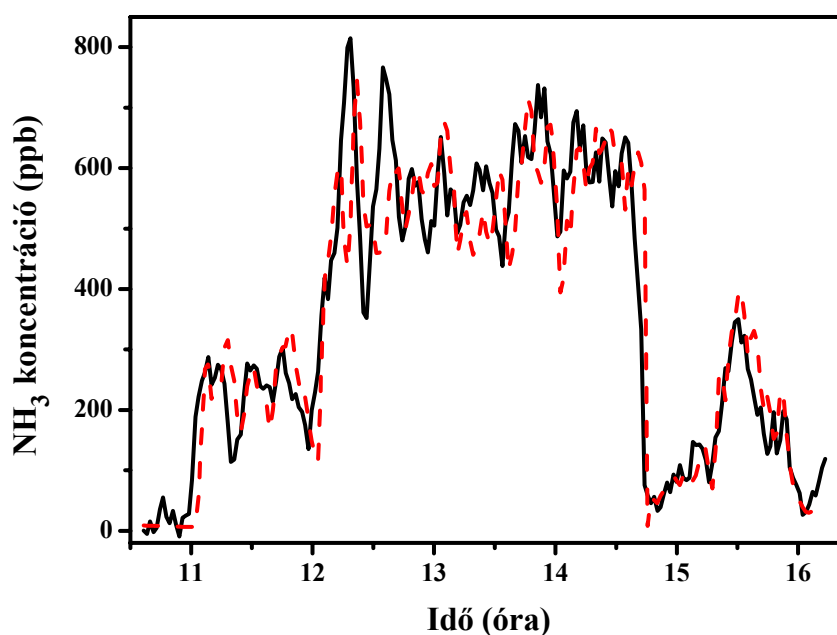
A teljes rendszert egy 40 cm × 40 cm × 50 cm nagyságú hordozható dobozba szereltem, amely megvédte az időjárás viszonyosságaitól, így a műszer alkalmas volt terepi mérésekre. Az elkészített rendszer látható a 40. ábrán.



1. DFB diódalézer
2. fotoakusztikus kamra
3. elektronika
4. membrán pumpa

40. ábra: A terepi mérésekhez előkészített fotoakusztikus ammóniamérő rendszer

Az elkészített fotoakusztikus ammóniamérő rendszert a szabadban teszteltem a Szegedi Tudományegyetem Aradi téri udvarán. A tipikus ammónia koncentráció egy ilyen környezetben csak néhány ppb, ezért mesterséges ammóniaforrásként 25%-os szalmiákszesz oldatot használtam. A szalmiákszesz egy zárható üvegbe helyeztem és a mérés elején az első fél órában zárva tartottam az üveget. Ezután a gázmintavétel helyétől különböző távolságokban helyeztem el, így változtattam a mérendő levegő ammóniatartalmát. Az ammónia koncentrációt ezzel egyidejűleg az AMANDA-val is mértem úgy, hogy a gázmintavétel mindkét műszerhez egy helyen történt. A fotoakusztikus rendszerrel az EMP használatával végeztem el a mérést és a különbségi jelből a kalibráció alapján számoltam ki az ammónia koncentrációját. Mint az a 41. ábrán látható, a két műszer által mért koncentráció értékek nagyon jó közelítéssel megegyeznek.



41. ábra: A szimulált terepi mérés eredménye. A fotoakusztikus rendszerrel mért ammónia koncentrációt a fekete vonal jelzi, az AMANDA által mért ammónia koncentrációt pedig a szaggatott piros vonal.

Az előzőek szerint a rendszer érzéketlen a gyakorlatban előforduló vízgőz és széndioxid változásokra. Ezt a jelen mérések is igazolták, mivel a mérések során a levegő páratartalma és kis mértékben a hőmérséklete is változott, ez azonban nem volt jelentős hatással a mérési eredményekre. Ez is bizonyítja a mérőrendszer szelektivitását, vagyis azt, hogy a levegő vízgőztartalma nem befolyásolja az ammóniamérés pontosságát.

V. 3. Összefoglalás

Az általam elkészített mérőrendszer szelektivitása és a válaszüzeje kiválóan megfelel a vele szemben támasztott követelményeknek. Ezen kívül nagy előnye az egyéb ammóniamérő műszerekkel szemben az egyszerű, automatikus működés és a viszonylag kis méret. A közvetlenül nem szennyezett levegőben való méréshez viszont szükség van a rendszer kimutatási határának további csökkentésére.

5. Kifejlesztettem egy olyan fotoakusztikus elven működő ammónia koncentrációt mérő műszert, amelynek kimutatási határa 50 ppb. A terepi mérésekkel bebizonyítottam, hogy a laboratóriumban kalibrált műszer alkalmas akár terepi körülmények között is működni [90, 91].

6. Kifejlesztetem egy olyan két hullámhosszon történő különbségi mérési eljárást, amellyel a levegőben lévő mérést zavaró komponensek (vízgőz és szén-dioxid) keresztérzékenysége jelentősen csökkenthető [90, 91].

VI. Összefoglalás

Az alábbiakban összegzem az elért új tudományos eredményeimet:

Bevezettem egy új nyomásfüggő modulációs eljárást, ami a vízgőzmérő rendszer érzékenységét körülbelül 20 %-kal javította az atmoszférakutatásban tipikus nyomás tartományon (200-1000 mbar), megtartva a rendszer gyors válaszidejét. Az így kapott legkisebb kimutatható vízgőz koncentráció 300 ppb 200 mbar nyomáson, és 188 ppb 1000 mbar nyomáson, amely megfelel az atmoszférakutatásokban követelt értékeknek. Megvizsgáltam a rendszer működését egy szimulált atmoszféra mérés keretében, amivel bebizonyítottam, hogy az új modulációs eljárás alkalmazható a repülőgépen történő mérésekhez [75, 76, 77].

Megmutattam, hogy a rendszernek a nyomásfüggő érzékenységét döntő mértékben a mikrofon érzékenységének nyomásfüggése határozza meg [75, 76].

Elkészítettem egy diffúziós elvű mintavételi egységet, amelyet kombináltam a gáz fázisú fotoakusztikus mérő módszerrel, így kialakítottam egy olyan mérőberendezést, amely alkalmas a glikol víztartalmának mérésére [85, 86, 87].

Kalibráltam a glikol víztartalmát mérő fotoakusztikus műszert alacsony és magas víztartalmakra is különböző glikol mintákban (mono-, di-, tri-etiléngélikol). Megállapítottam, hogy a legkisebb kimutatható víz koncentráció függ a glikol fajtájától, viszont nem függ attól, hogy a glikol a technológia mely fázisából származik [85, 86, 87].

Kifejlesztettem egy olyan ammónia koncentrációt mérő műszert, amelynek kimutatási határa 50 ppb. A terepi mérésekkel bebizonyítottam, hogy a laboratóriumban kalibrált műszer alkalmas akár terepi körülmények között is működni [90, 91, 92].

Kifejlesztettem egy olyan két hullámhosszon történő különbségi mérési eljárást, amellyel a levegőben lévő mérést zavaró komponensek (vígőz és szén-dioxid) keresztérzékenysége jelentősen csökkenthető. [90, 91, 92].

VII. Summary

The aim of the presented work is the accomplishment of researches necessary for the development of diode laser based photoacoustic system for gas/vapour concentration measurement and the examination of the practical adaptability of the developed systems. I present the results of experiments necessary for the development of two novel instruments and the further development of a third instrument. These instruments might solve important problems from environmental and industrial point of view.

My first aim is the development of a new pressure dependant modulation procedure for a water vapor concentration measuring instrument, which improves the sensitivity of system in the typical pressure range of atmospheric research (200-1000 mbar), while maintaining the typical fast response and automatic function of the system, with previous modulation methods.

My next aim is the development of a photoacoustic equipment for continuous monitoring the water content of glycols used in the dehydration process of natural gas.

The third main aim is the development of a diode laser based photoacoustic ammonia monitoring system at ppb level for environmental application, which is suitable for the continuous measurement of air ammonia concentration.

In pursuance of my aims, I have reached the following scientific achievements:

I have introduced a novel pressure dependant modulation procedure, which improves the sensitivity of a photoacoustic water vapor measuring system with approximately 20 % in the typical pressure range of the atmospheric research (200-1000 mbar), while maintaining the inherent fast response of the system. The measured minimum detectable water vapor concentration was found to be 300 ppb at 200 mbar pressure, and 188 ppb at 1000 mbar pressure, which is equal to the values demanded in the atmospheric researches. The simulated atmospheric test measurements proved that the developed modulation method has potential to be applied in typical tropospheric/lower stratospheric water vapor measurements.

I showed that the pressure dependence of sensitivity of the photoacoustic system is primarily determined by the pressure dependence of the microphone's sensitivity.

I have designed and built a diffusion sampling unit, which I combined with gas phase photoacoustic system; this combined system is suitable for the measurement of water content of glycol.

I calibrated the photoacoustic water content measuring system onto low and high water contents in different glycol samples (mono-, di-, and tri-ethylene glycol). I found that the minimum detectable water concentration is dependent on the kind of the glycol, however it is independent of which phase of the dehydration process the glycol comes.

I developed an ammonia concentration measuring system with a detection limit of about 50 ppb. I proved with field measurements, that the instrument, calibrated in the laboratory, is suitable for measurement under field conditions.

I have developed a dual wavelength measurement method, which proved to efficiently suppress cross-sensitivity to other atmospheric components (water vapor and carbon dioxide).

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékének, valamint a HILASE Kft.-nek, hogy biztosították számomra a munkavégzés lehetőségét.

Témavezetőimnek, Prof. Szabó Gábornak és Dr. Bozóki Zoltánnak tartozom köszönettel azért, hogy éveken keresztül támogatták és egyengették tudományos pályámat. Köszönöm segítőkész támogatásukat és dolgozatom alapos és kritikus átnézését.

Köszönöm Prof. Bor Zsoltnak és Prof. Rácz Bélának, az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék tanszékvezetőinek a tanszék által doktori munkámhoz biztosított háttérrel.

A szegedi fotoakusztikus kutatócsoport minden tagjának köszönöm a kiegyensúlyozott, eredményes közös munkát, és azt, hogy mindig készek voltak segítséget nyújtani bármilyen problémában.

Köszönöm továbbá az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, valamint az MTA Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport munkatársainak, dolgozóinak a munkámhoz nyújtott önzetlen segítségükért.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm szüleimnek és páromnak az odaadó támogatásukat, amely nélkül az értekezés nem születhetett volna meg.

Irodalomjegyzék

- [1] A. G. Bell, On the production and reproduction of sound by light, *Am. J. Sci.* **20**, 305-324, (1880)
- [2] E. L. Kerr, J. G. Atwood, The laser illuminated absorptivity spectrophone: a method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths, *Appl. Opt.* **7**, 915-921, (1968)
- [3] S. te Lintel Hekkert, M.J. Staal, R.H.M. Nabben, H. Zuckemrann, S. Perijn, L.J. Stal, L.A.C.J. Voesenek, F.J.M. Harren, J. Reuss, and D.H. Parker. Laser photoacoustic trace gas detection, an extremely sensitive technique applied in biological research, *Instrum. Sci. Technol.*, **26**(2-3) 157-175, (1998)
- [4] S.T. Persijn, R.H. Veltman, J. Oomens, F.J.M. Harren, and D.H. Parker. CO laser absorption coefficient for gases of biological relevance: H₂O, CO₂, ethanol, acetaldehyde, and ethylene, *Appl. Spectrosc.*, **54**(1) 62-71, (2000)
- [5] J. Tyndall, Action of an intermittent beam of radiant heat upon gaseous matter, *Proc. R. Soc. Lond.* **31**, 307-317, (1881)
- [6] A. Miklós, P. Hess, and Z. Bozóki. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**(4), 1937-1955, (2001)
- [7] Zoltán Bozóki, Miklós Szakáll, Árpád Mohácsi, Attila Varga, **Helga Huszár**, Anikó Hegedis Veres, Zoltán Filus, János Csikós, Gábor Szabó: Photoacoustic System Development for Industrial and Environmental Gas Monitoring, *Forum Acousticum*, **91**, S95, (2005)
- [8] S.T. Persijn, R.H. Veltman, J. Oomens, F.J.M. Harren, and D.H. Parker. CO laser absorption coefficient for gases of biological relevance: H₂O, CO₂, ethanol, acetaldehyde, and ethylene, *Appl. Spectrosc.*, **54**(1), 62-71, (2000)
- [9] D. Bicanic et al. Trace detection in agriculture and biology, volume 46 of Topics in current physics, Springer-Verlag, (1989)
- [10] S. Schaefer, M. Mashni, J. Sneider, A. Miklós, P. Hess, H. Pitz, K.-U. Pleban, and V. Ebert. Sensitive detection of methane with a 1.65 μm diode laser by photoacoustic and absorption spectroscopy, *Appl. Phys. B*, **66**, 511-516, (1998)

- [11] A. Petzold and R. Niessner. Photoacoustic soot sensor for in-situ black carbon monitoring, *Appl. Phys. B*, **63**, 191-197, (1996)
- [12] M. Wolff and H. Harde. Photoacoustic spectrometer based on a DFB-diode laser, *Infrared Phys. Techn.*, **41**, 283-286, (2000)
- [13] M. Naegele and M.W. Sigrist. Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing, *Appl. Phys. B*, **70**, 895-901, (2000)
- [14] <http://www.lumasense.dk/Instruments.instruments.0.html>
- [15] <http://www.pranalytica.com/>
- [16] <http://www.omnisens.ch/tga/21-home.php>
- [17] Z. Bozóki, Á. Mohácsi, G. Szabó, S. Puskás, M. Szakáll, Zs. Bor: Photoacoustic Based Method for Determination of Water Vapour Content of Gas Mixture Containing Temporarily Varying Methane Gas (e.g. Natural Gas), Hungarian patent, Nr. P0201751
- [18] A. Varga, Z. Bozóki, M. Szakáll and G. Szabó: Photoacoustic System for On-line Process Monitoring of Hydrogen Sulfide (H₂S) Concentration in Natural Gas Streams, *Applied Physics B*. **85**, 315-321 (2006)
- [19] <http://www.photoacoustics.hu/>
- [20] M. W. Sigrist. Air monitoring by spectroscopic techniques, John Wiley and Sons, Inc., (1994)
- [21] J. Sneider, Z. Bozóki, A. Miklós, Zs. Bor, and G. Szabó. On the possibility of combining external cavity diode laser with photoacoustic detector for high sensitivity gas monitoring, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **67**, 253-260 (1997)
- [22] Z. Bozóki, J. Sneider, Z. Gingl, Á. Mohácsi, M. Szakáll, Z. Bor, and G. Szabó. A high sensitivity, near-infrared tunable diode laser based photoacoustic water vapour detection system for automated operation, *Meas. Sci. Technol.*, **10**, 999-1003, (1999)
- [23] G. P. Agrawal. Single-longitudinal-mode semiconductor lasers, *Progress in Optics*, **26**, E. Wolf, Ed., 165-225, (1988)
- [24] M. G. Littman, H. J. Metcalf, Spectrally narrow pulsed dye laser without beam expander, *Appl. Opt.* **17**, 2224–2227, (1978)

- [25] Z. Bozóki, J. Sneider, G. Szabó, A. Miklós, M. Serényi, G. Nagy, M. Fehér: Intracavity Photoacoustic Gas Detection with an External Cavity Diode Laser, *Appl. Phys. B.* **63**, 399-401, (1996)
- [26] M. W. Flemming, A. Mooradian, Spectral Characteristics of External-cavity Controlled Semiconductor Lasers, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-17**, 44 (1981).
- [27] F. Favre, D. Le Guen, J. C. Simon, and B. Landousiers: External-Cavity semiconductor laser with 15 nm continuous tuning range; *Electron. Lett.* Vol. **22**, 795 (1986).
- [28] M. B. Filho, M. G. da Silva, M. S. Sthel, D. U. Schramm, H. Vargas, A. Miklós, P. Hess, Ammonia detection by using quantum-cascade laser photoacoustic spectroscopy, *Appl. Opt.* **45**, 4966-4971 (2006)
- [29] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, Quantum cascade lasers, *Science* **264**, 553 (1994)
- [30] S. Schilt, L. Thévenaz, Wavelength modulation photoacoustic spectroscopy: Theoretical description and experimental results, *Inf. Phys. Techn.* **48**, 154–162, (2006)
- [31] G.A. West, J.J. Barrett, D.R. Siebert, and K.V. Reddy. Photoacoustic spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, **54**(7), 797-817, (1983)
- [32] P. Hess. Principles of photoacoustic and photothermal analysis, Vol. 46 of Topics in current physics. Springer-Verlag, (1989)
- [33] H.A. Beck, Z. Bozóki, and R. Niessner. Screening of pentachlorophenolcontaminated wood by thermodesorption sampling and photoacoustic detection, *Anal. Chem.*, **72**, 2171-2176, (2000)
- [34] V. A. Kapitanov, Yu. N. Ponomarev, K. Song, H. K. Cha, and J. Lee. Resonance photoacoustic spectroscopy and gas analysis of gaseous flow at reduced pressure, *Appl. Phys. B*, **73**, 745-750, (2001)
- [35] M. Fiedler, P. Hess, Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases, ed. P. Hess, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 95-121, (1989)
- [36] G.L. Long, J.D. Winefordner, Limit of detection: A closer look at the IUPAC definition, *Anal. Chem.* **55**, 712-724, (1983)
- [37] Rakonczai János, Globális környezeti problémák, *Lazi Bt.* (2003)

- [38] A. K. Inamdar and V. Ramanathan. Tropical and global scale interactions among water vapor, atmospheric greenhouse effect, and surface temperature, *J. Geophys. Res.*, **103**(D24), 32177-32194, (1998)
- [39] D. H. Ehhalt. Photooxidation of trace gases in the troposphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5401-5408, (1999)
- [40] S. Arrhenius, On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground, *Phil. Mag. S. 5.*, **41**, 237-275 (1896)
- [41] S. Manabe and R.T. Wetherland, Thermal equilibrium of the atmosphere with a given distribution of relative humidity, *J. Atmos. Sci.*, **24**, 241–259, (1967)
- [42] R. Zellner. Global aspects of atmospheric chemistry, volume 6 of Topics in physical chemistry. Springer-Verlag, (1999)
- [43] D.B. Kirk-Davidoff, E.J. Hints, J.G. Anderson, and D.W. Keith. The effect of climate change on ozone depletion through changes in stratospheric water vapour, *Nature*, **402**, 399-401, (1999)
- [44] C. A. M. Brenninkmeijer, P. Crutzen, F. Boumard, T. Dauer, B. Dix, R. Ebinghaus, D. Filippi, H. Fischer, H. Franke, U. Frieß, J. Heintzenberg, F. Helleis, M. Hermann, H. H. Kock, C. Koeppel, J. Lelieveld, M. Leuenberger, B. G. Martinsson, S. Miemczyk, H. P. Moret, H. N. Nguyen, P. Nyfeler, D. Oram, D. O'Sullivan, S. Penkett, U. Platt, M. Pucek, M. Ramonet, B. Randa, M. Reichelt, T. S. Rhee, J. Rohwer, K. Rosenfeld, D. Scharffe, H. Schlager, U. Schumann, F. Slemr, D. Sprung, P. Stock, R. Thaler, F. Valentino, P. van Velthoven, A. Waibel, A. Wandel, K. Waschitschek, A. Wiedensohler, I. Xueref-Remy, A. Zahn, U. Zech, and H. Ziereis, Civil Aircraft for the regular investigation of the atmosphere based on an instrumented container: The new CARIBIC system, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 4953-4976, (2007)
- [45] J. Marti and K. Mauersberger. A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250 K, *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 855-858, (1988)
- [46] D. Kley and E. J. Stone. Measurement of water vapor in the stratosphere by photodissociation with Ly- α (1216 Å) light, *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 691-697, (1978)
- [47] M. Zöger, A. Afchine, N. Eicke, M.-T. Gerhards, E. Klein, D. S. McKenna, U. Mörschel, U. Schmidt, V. Tan, F. Tuitjer, T. Woyke, and C. Schiller. Fast in situ stratospheric

hygrometers: A new family of balloon-borne and airborne Lyman- α photofragment fluorescence hygrometers, *J. Geophys. Res.*, **104**, 1807-1816, (1999)

[48] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag, (1982)

[49] S. Chudzynski, G. Karasinski, W. Skubiszak, T. Stacewicz, Simple polychromator for multiwavelength lidar, *Optical Security and Safety, Proceedings of the SPIE*, **5566**, 1-4 (2004).

[50] M. Dell'Aglio, A. Kholodnykh, R. Lassandro, and O. De Pascale; Development of a Ti:Sapphire DIAL system for pollutant monitoring and meteorological applications, *Opt. Laser. Eng.*, **37**, 233-244, (2002)

[51] T. A. Cerni. An infrared hygrometer for atmospheric research and routine monitoring, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, **11**(2), 445-462, (1994)

[52] J. A. Silver and A. C. Stanton. Airborne measurements of humidity using a singlemode Pb-salt diode laser, *Appl. Optics*, **26**(13), 2558-2566, (1987)

[53] J. A. Silver and D. C. Hovde. Near-infrared diode laser hygrometer, *Rev. Sci. Instrum.*, **65**(5), 1691-1694, (1994)

[54] M. W. Sigrist. *Air monitoring by spectroscopic techniques*, John Wiley and Sons, Inc., (1994)

[55] D. M. Sonnenfroh, W. J. Kessler, J. C. Magill, B. L. Upschulte, M. G. Allen, and J. D. W. Barrick. In-situ sensing of tropospheric water vapor using airborne near-IR diode laser hygrometer, *Appl. Phys. B*, **67**, 275-282, (1998)

[56] Szakáll M. Dióda lézeres fotoakusztikus berendezés légköri vízgőzmérésekhez, PhD thesis, Szeged, (2005)

[57] M. Szakáll, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, A. Varga, and G. Szabó. Diode laser based photoacoustic water vapor detection system for atmospheric research, *Appl. Spectrosc.*, **58**(7), 792-798, (2004)

[58] R. Pearce, J.E. Protz, G.W. Lyon, Dry gas to low dew points, *Hydrocarbon Processing* **79** (1972)

[59] W.P. Manning, H.S. Wood, Guidelines for glycol dehydrator design, *Hydrocarbon Processing* **2**, 87-92, (1993)

[60] K. Fischer, Neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern, *Angew Chemie*, **48**, 394-396, (1935)

[61] S. Kunkel, J. de Sandro, Titration method improves water measurement, *Oil & Gas Journal Technology*, 45-48, (1986)

- [62] V.P. Aneja, P.A. Roelle, G.C. Murray, J. Southerland, J.W. Erisman, D. Fowler, W.A.H. Asman, N. Patni, Atmospheric nitrogen compound II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment, *Atmos. Environ.* **35**, 1903-1911, (2000)
- [63] K. W. van der Hoek, Estimating ammonia emission factors in Europe: summary of the work of the UNECE ammonia expert panel, *Atmos. Environ.* **32**, 315-316, (1998)
- [64] F.J. Dentener, P.J. Crutzen, A three-dimensional model of the global ammonia cycle, *J. Atmos. Chem.* **19**, 331-369, (1994)
- [65] A.F. Bouwman, D.S. Lee, W.A.H. Asman, F.J. Dentener, K.W. van der Hoek, J.G. J. Oliver, A global high-resolution emission inventory for ammonia, *Glob. Biogeochem. Cycles* **11**, 561-587, (1997)
- [66] J.T. Walker, V.P. Aneja, D.A. Dickey, Atmospheric transport and wet deposition of ammonium in North Carolina, *Atmos. Environ.* **34**, 3407-3418, (2000)
- [67] M. Ferm, Method for determination of atmospheric ammonia, *Atmospheric Environment* **13**, 1385-1393, (1979)
- [68] MSZ 21880/5-81 Magyar szabvány: A légköri csapadék kémiai vizsgálata, Ammóniumion meghatározása (1981)
- [69] MSZ ISO 7150-1 Magyar szabvány: Az ammónium meghatározása vízben, Manuális spektrofotometriás módszer (1993)
- [70] R. A. Rooth, A. J. L. Verhage, L. W. Wouters, Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: influence of water vapour and carbon dioxide, *Applied Optics* **25**, 3643-3652, (1990)
- [71] G. P. Wyers, R. P. Otjes, J. Slanina, A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia, *Atmospheric Environment*, **27a**, 2085-2090, (1993)
- [72] L. Horváth, M. Asztalos, E. Führer, R. Mészáros, T. Weidinger, Measurement of ammonia exchange over grassland in the Hungarian Great Plain, *Agricultural and Forest Meteorology*, **120**, 282-298, (2005)
- [73] A. A. Kosterev, F. K. Tittel, Ammonia detection by use of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a near-IR telecommunication diode laser, *Appl. Opt.* **43**, 6213-6217
- [74] L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D.C. Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, V. Dana, V.M. Devi, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A.

Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, G. Wagner, The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *JQSRT* **96**(2), 139–204, (2005).

[75] M. Szakáll, **H. Huszár**, Z. Bozóki and G. Szabó: On the Pressure Dependent Sensitivity of a Photoacoustic Water Vapor Detector Using a Novel Modulation Method, *Inf. Phys. Techn.* **48**, 192-201 (2006)

[76] **H. Huszár**, M. Szakáll, Z. Bozóki, A. Zahn and G. Szabó: Characterization of Photoacoustic Water Vapor Detector for Atmospheric Applications, 7th Atmospheric Spectroscopy Applications Meeting, Reims-France, Proceeding book 243-244, (2005)

[77] **H. Huszár**, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, G. Szabó, A. Zahn: WaSul-Hygro: A diode laser based photoacoustic instrument for airborne measurement of water vapour and total water concentration, European Geosciences Union General Assembly, Geophysical Research Abstracts, **10**, EGU2008-A-01890, 2008, SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU2008-A-01890 (2008)

[78] G. E. Ewing, M. Foster, W. Cantrell and V. Sadtchenko, Thin film water on insulator surfaces, in *Water in Confining Geometries*, eds V. Buch and J. P. Devlin, (Springer-Verlag, Berlin, 2003) 179-211. The original figure was from David Weis.

[79] Y. Kawabata, T. Kamikubo, T. Imaska and N. Ishibashi, Semiconductor lasers and solid-state emitters as near-infrared light sources for photoacoustic spectroscopy, *Anal. Chem.*, **55**, 1419, (1983)

[80] N. S. Foster, J. E. Amonette, T. Autrey, J. T. Ho, Detection of trace levels of water in oil by photoacoustic spectroscopy, *Sens. Actuators, B Chem.* **77**, 620-624, (2001)

[81] F. Rothfuss, F. G. C. Bijnen, R. Conrad, F.J.M. Harren, J. Reuss, Combination of photoacoustic detector with gas diffusion probes for the measurement of methane concentration gradients in submerged paddy soil, *FEMS Microbiol. Ecol.* **14**, 307-318, (1994)

[82] M. Miró, W. Frenzel, Automated membrane-based sampling and sample preparation exploiting flow-injection analysis, *Trends Anal. Chem.* **23**, 624-636, (2004)

[83] A. Mohácsi, Z. Bozóki, R. Niessner, Direct diffusion sampling based photoacoustic cell for in situ and on-line monitoring of benzene and toluene concentrations in water, *Sens. Act. B.* **79**, 127-131, (2001)

[84] Environmental Technology Verification Report: Passive soil gas sampler, W.L.Gore & Associates, Inc. Gore-Sorber[®] Screening Survey, Prepared by: Tetra Tech EM Inc. Contact No. 68-C5-0037 (1998) (<http://www.p2pays.org/ref/07/06665.pdf>)

- [85] **H. Huszár**, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, G. Szabó, S. Puskás and J. Tamás, Combination of photoacoustic detector with diffusion sampler for the measurement of water vapor concentration in ethylene glycols for the natural gas industry, *Sens. Act. B* **119**, 600-607, (2006)
- [86] **Huszár Helga**, Bozóki Zoltán, Mohácsi Árpád, Szabó Gábor, Puskás Sándor, Tamás János: Etilén-glikol víztartalmának mérése diffúziós mintavevővel ellátott fotoakusztikus detektorral, *MOL Szakmai Tudományos Közlemények* **2005/2**; 177-180 (2005)
- [87] **Huszár Helga**, Bozóki Zoltán, Mohácsi Árpád, Szabó Gábor, Puskás Sándor, Tamás János: Diffúziós mintavételezésen alapuló fotoakusztikus detektor alkalmazása vízgőz koncentráció meghatározására etilén-glikolban, XXVI. Nemzetközi Olaj- és Gázipari Konferencia, Kiállítás, Előadás kivonatok, (2005)
- [88] Z. Bozóki, Á. Mohácsi, G. Szabó, Zs. Bor, M. Erdélyi, W. Chen, F. K. Tittel, Near-infrared diode laser based spectroscopic detection of ammonia: a comparative study of photoacoustic and direct optical absorption methods, *Applied Spectroscopy*, **6**, 715-719, (2002)
- [89] J. P. Besson¹, S. Schilt, E. Rochat, L. Th'évenaz, Ammonia trace measurements at ppb level based on near-IR photoacoustic spectroscopy, *Appl. Phys. B* **85**, 323–328 (2006)
- [90] **H. Huszár**, A. Pogány, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, L. Horváth, G. Szabó: Ammonia monitoring at ppb level using photoacoustic spectroscopy for environmental application, *Sens. Act. B* **134**, 1027-1033 ,(2008)
- [91] **H. Huszár**, A. Pogány, L. Horváth, Z. Bozóki and G. Szabó: Ammonia sensor for agricultural applications using diode laser based photoacoustic spectroscopy, *European Geosciences Union General Assembly 2006*, Vienna Geophysical Research Abstracts, **8**, 06765, 2006, SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU06-A-06765, (2006)
- [92] Pogány Andrea, **Huszár Helga**, Bozóki Zoltán, Szabó Gábor: Terepi mérésekre alkalmas fotoakusztikus ammóniamérő rendszer fejlesztése, *Egyetemi meteorológiai füzetek No.21*. Mérések a lokális skálától a globális folyamatokig - De miért is?, II. kötet 68-71 (2007)