

**Légekri aeroszolak abszorpciós spektrumának
vizsgálata saját fejlesztésű fotoakusztikus
mérőműszerrel.**

PhD értekezés

AJTAI TIBOR

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

Témavezető: **Dr. Bozóki Zoltán**, tudományos főmunkatárs

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Tudományos előzmények.....	4
2.1. A légköri aeroszolok abszorpciós tulajdonságainak jelentősége.....	4
2.2. Légköri aeroszol típusok és optikai tulajdonságaik.....	8
2.3. Légköri aeroszolok abszorpciós tulajdonságainak vizsgálatára alkalmas mérési technikák és mérőműszerek	15
2.4. Fotoakusztikus spektroszkópia.	22
2.5. Légköri aeroszol abszorpciójának valós idejű meghatározása során felmerülő analitikai és méréstechnikai problémák	34
3. Célkitűzések	37
4. Új tudományos eredmények.....	39
4.1. Széles hullámhossztartományon üzemelő fotoakusztikus rendszer fejlesztése.....	39
4.1.1. Széles hullámhossz tartományon üzemelő fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer felépítése és tesztelése.....	40
4.1.2. A fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer kalibrációja	52
4.1.3. A kifejlesztett rendszer tesztelése model aeroszolon	56
4.1.4. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása	62
4.2. A lézer generált szén aeroszolok abszorpciós spektrumának vizsgálata..	63
4.2.1. Szén aeroszolok lézeres ablációval történő előállítása. A szén aeroszolok lézeres ablációval történő előállítása. A mérési elrendezés.	64
4.2.2. Mérési eredmények.....	66
4.2.3. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása	74
4.3. A kifejlesztett fotoakusztikus aeroszolmérő műszer terepi körülmények közötti tesztelése	75
4.3.1. A fotoakusztikus aeroszolmérő műszer továbbfejlesztése/átalakítása terepi mérésekhez	76
4.3.2. Mérési eredmények.....	83
4.3.3. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása	90
5. Összefoglalás.....	91
6. Summary	94
7. Köszönetnyilvánítás	97
8. Irodalom	98

1. Bevezetés

A légköri aeroszol-elegy jelentős hányada nem rendelkezik mérhető optikai abszorpcióval, azaz a fényvel való kölcsönhatásuk során csak a fényszórás jelensége lép fel. Ennek ellenére a fényelnyeléssel rendelkező légköri aeroszol frakció jelentős hatással bír bolygónk klímájára, a láthatóságra és az egészségre, ezért e frakció abszorpciós sajátosságainak vizsgálata napjaink egyik kiemelt jelentőségű kutatási területe. Az abszorpcióval rendelkező aeroszol frakciót döntően a fosszilis tüzelőanyagok égetése során keletkezett antropogén eredetű korom aeroszolak alkotják. Bár e frakcióról korábban azt feltételezték, hogy döntően szerves koromrészecskék (az ún. BC azaz fekete korom) alkotják, a legújabb kutatások bebizonyították a változatos összetételű szerves korom aeroszol frakció fontosságát. Míg a szerves koromrészecskék optikai abszorpciójának hullámhosszfüggése jól meghatározott, ugyanez nem mondható el a szerves koromrészecskékéről, köszönhetően többek között a spektrális tulajdonságok jelentős összetétel függésének, új kihívások elé állítva az optikai abszorpció mérésére alkalmas műszerek fejlesztésével foglalkozó szakembereket. Az aeroszol abszorpciós spektrum valós idejű meghatározására leginkább alkalmazott mérőmódszereket érzékenységük (különbségi mérési módszer), illetve mérési adataik megbízhatósága (filteres transzmissziómérésen alapuló módszerek) csak nagy koncentrációjú, erősen abszorbeáló korom aeroszolak laboratóriumi, vagy a kibocsátás forrásához közeli terepi, illetve döntően szerves koromösszetevőket tartalmazó aeroszol-elegyek vizsgálatára korlátozza. Jelenleg az egyetlen mérőmódszer, amely képes a légköri aeroszolak abszorpciós spektrumának valós idejű megbízható meghatározására, a fotoakusztikus spektroszkópia. A terepi körülmények között is megbízhatóan működő, kompakt, egyszerűen kezelhető fotoakusztikus aeroszolkímérő műszerek hiánya miatt rutinszerű alkalmazása aeroszolak abszorpciós spektrumának meghatározására azonban még várat magára.

A Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportjában 2003 óta folynak kísérletek fotoakusztikus aeroszolkímérő műszerek fejlesztésére és gyakorlati alkalmazhatóságának laboratóriumi és terepi körülmények közötti igazolására.

2. Tudományos előzmények

2.1. A légköri aeroszokok abszorpciós tulajdonságainak jelentősége

Történelmi áttekintés. A légköri aeroszokok optikai tulajdonságainak vizsgálata jelentős múltra tekint vissza. Az első légköri aeroszol abszorpciós mérések az 1920-as években történtek Londonban [1]. A 20. század folyamán a kutatások irányára és intenzitására több esemény is befolyással volt.

Az 1952 decemberében Londonban bekövetkező füstköd okozta halálozási mutatók rávilágítottak a fosszilis égetés során keletkező korom koncentráció folyamatos mérésének és a korom élettani hatásának vizsgálatára irányuló kutatások szükségességére. Az 1970-es években kirobbant arab-izraeli konfliktus és az iráni forradalom kirobbanásának következtében bekövetkezett drasztikus olajár emelkedés az autógyárak érdeklődését a hatékonyabb üzemanyag felhasználású dízel motorok kifejlesztése és elterjesztése irányába terelte. Mivel a dízelmotor nagyobb mennyiségben bocsát ki koromrészecskéket, mint a benzinmotor, a koromrészecskék optikai tulajdonságainak és egészségre gyakorolt hatásának vizsgálatára irányuló kutatások új lendületet kaptak [2]. A 80-as években bekövetkező olajbőség hatására ezen kutatások intenzitása csökkent, viszont a dízel korom abszorpciós tulajdonságainak vizsgálata, a dízel autók rohamos elterjedésével párhuzamosan, napjainkban ismét a figyelem középpontjába került [3, 4].

A 80-as évek elején az eskaláló nukleáris fenyegettség ismét előtérbe helyezte a légköri aeroszokok optikai tulajdonságaira irányuló kutatásokat. A tudományos kutatások nukleáris fenyegettség által motivált intenzitása a hidegháborús időszak elmúltával csökkent, bár, köszönhetően a regionális nukleáris fenyegettségnek és a nukleáris terrorizmus növekvő veszélyének, nem szűnt meg teljesen [5, 6].

Napjainkban, a légkörben abszorpcióval rendelkező aeroszokok tulajdonságaira irányuló tudományos kutatások elsősorban a Föld sugárzásos egyensúlyára, a levegő minőségére (élettani hatások) és a láthatóságra gyakorolt hatásuk miatt vannak a tudományos érdeklődés középpontjában [7].

Aeroszokok klímakutatásban betöltött szerepe. A Föld légkörének sugárzásos egyensúlyában különösen fontos szerepet játszanak a légköri összetevőknek a fény-anyag kölcsönhatást befolyásoló, hullámhossz-függő tulajdonságai [8]. Kezdetben, a sugárzásos egyensúlyban bekövetkező változásokért kizárólag az utóbbi 150 év ipari tevékenységének

következményeként a légkörben felhalmozódó, hosszú életidejű ún. közvetett és közvetlen üvegházhatású gázokat (CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 stb.) tették felelőssé. Ennek megfelelően a tudományos kutatások az üvegházhatású gázok koncentrációjában bekövetkezett változások tér- és időfüggésének vizsgálatára irányultak, míg a légkörbe kerülő antropogén eredetű aeroszolok sugárzásos egyensúlyra gyakorolt hatásának jelentőségét csak később ismerték fel [8]. Fokozatosan egyre elfogadottabbá vált, hogy az antropogén eredetű aeroszolok jelenléte a légkörben az ipari tevékenység következménye. Mérésekkel bizonyították, hogy a déli félteke átlagos, antropogén eredetű aeroszolok jelenlétéhez köthető, optikai mélysége alig változott az elmúlt közel 150 évben, miközben a lényegesen nagyobb mértékben iparosított északi félteke optikai mélységében jelentős változás következett be [9].

A légkörbe kerülő, az ipari aktivitásnak köszönhetően folyamatosan növekvő koncentrációjú antropogén eredetű aeroszolok közvetve és közvetlenül is befolyásolják a Föld-atmoszféra rendszer sugárzásos egyensúlyát [10]. Az aeroszolok szórhatják és elnyelhetik a rájuk eső sugárzást (közvetlen hatás). A szórás és a magasabb légrétegekben történő elnyelés csökkenti a földfelszínre érkező sugárzás mennyiségét, ezáltal hűti, míg az alacsonyabb légrétegekben bekövetkező abszorpció fűti a légkört. A légköri aeroszolok befolyásolják a felhőképződési mechanizmusokat is, megváltoztatván a felhők szerkezeti és sugárzás-átviteli tulajdonságait (közvetett hatás). A túltelített légáramban lévő vízgőz a légköri aeroszolon kondenzálódik, az így keletkezett felhőcseppek koagulációval (azaz az ütközések hatására bekövetkező részecskeméret-növekedéssel) felhökké állnak össze. A felhők, a keletkezésük helyének földfelszíntől mért távolságának függvényében fűthetik vagy hűthetik a Föld légkörét [11].

Az üvegházhatású gázok sugárzási egyensúlyra gyakorolt hatásukat elsősorban az infravörös (hosszúhullámú sugárzási kényszer), míg az aeroszolok a látható és az UV tartományban (rövidhullámú sugárzási kényszer) fejtik ki. Így az angol „greenhouse effect” terminológia mintájára, az aeroszolok sugárzásos egyensúlyra gyakorolt hatását „whitehouse effect”-nek is nevezi a szakirodalom [8].

A 80-as években készültek az első becslések a légkörben akkor még dominánsnak gondolt (abszorpcióval nem rendelkező) szulfát aeroszolok sugárzási egyensúlyra gyakorolt hatásának a mértékére. A gömb alakúnak feltételezett, szulfát részecskék már az első becslések szerint is $-0,7 - -1,0 \text{ W/m}^2$ nagyságú globális, átlagos járulékot adtak a sugárzási egyensúlyt számító egyenletekben [11]. A negatív előjel azt jelenti, hogy a „kényszer” a légkör hűtésének irányába hat. A szulfát aeroszolok jelenlétéhez kapcsolódó globális, átlagos hőmérsékletcsökkenés $2-3 \text{ K}$ nagyságú és összemérhető a széndioxid ellentétes hatású

járulékaival. A becslés bizonytalanságának forrásai: az aeroszolok koncentrációjának térbeli és időbeli egyenetlensége, rövid életidejük (< 1 hét), az esővel történő epizodikus kimosódásuk, illetve szórásértékük relatív páratartalom (RH) függése [7]. A legnagyobb bizonytalanságot azonban az a leegyszerűsített megközelítés okozza, amely a légköri aeroszolatokat döntően szóró részecskéknek írja le, elhanyagolva az abszorpcióval rendelkező antropogén aeroszolok járulékát [12]. A légköri aeroszolok abszorpciójáért főként a látható és az UV tartományban nagy tömegre vonatkoztatott optikai abszorpcióval rendelkező korom és az ebben a tartományban lényegesen kisebb tömegre vonatkoztatott abszorpcióval rendelkező, de jelentős tömegkibocsátása miatt a légkör abszorpcióját mégis számottevően befolyásoló ásványi porok felelősek.

Egyes becslések szerint az abszorbeáló aeroszolokhoz köthető pozitív sugárzási kényszer akár a szulfát aeroszolokhoz köthető negatív sugárzási kényszert is kompenzálhatja, míg más becslések kisebb - az abszorbeáló aeroszolokhoz - köthető pozitív sugárzási kényszerrel számolnak [15, 16]. Az aeroszolok járuléka a Föld sugárzási egyensúlyához ma az elsősorú bizonytalansági tényező a klimatikus előrejelzésekben [17]. A bizonytalanságok főként a korom aeroszolok koncentrációjának és optikai tulajdonságainak térben és időben gyors változásával, a légkörben lévő koromkoncentráció regionális eloszlásának és összetételének hiányos ismeretével, és nem utolsósorban megfelelő érzékenységgű és szelektivitású aeroszolvérő műszer hiányával magyarázhatóak.

A korom aeroszolok abszorpciós tulajdonságai, viszonylag rövid életidejük alatt is (kevesebb, mint egy hét) jelentős változáson mehetnek keresztül. Az abszorpció erősen függ a légkör relatív páratartalmától, más aeroszollal történő keveredés milyenségétől és hatékonyságától, fotokémia folyamatoktól, [18, 19, 8]. A légkör és a korom aeroszolok kölcsönhatását is figyelembevevő legpontosabb becslés szerint a korom aeroszol okozta globális átlagos pozitív kényszer $0,55 \text{ W/m}^2$ nagyságú, míg a metánra és a szén-dioxidra vonatkozó pozitív kényszer nagysága ($0,47 \text{ W/m}^2$, $1,56 \text{ W/m}^2$) [20, 21].

Az 1999-ben publikált, az INDOEX projekt keretében, dél-Indiában azonosított szerves korom kibocsátás az ún. „Indian-plume” a megelőző ismeretekhez képest 25%-al emelte meg a szerves korom addig becsült globális mennyiségét [22]. Novakov és munkatársai feltárták a fosszilis energiahordozók égetése során keletkezett szerves korom regionális és időbeli eloszlását 1875-től napjainkig [23]. A biomassa és a bio-üzemanyagok égetése során keletkezett korom aeroszolakra azonban a mai napig nem létezik ilyen regionális és időbeli felbontás.

Napjainkban a légköri aeroszolok abszorpcióval rendelkező frakciójának sugárzásos egyensúlyban betöltött szerepe került a tudományos érdeklődés középpontjába, köszönhetően többek között az újonnan felfedezett és változatos optikai tulajdonságokkal rendelkező szerves korom összetevőknek és annak a számos publikációban bizonyított felismerésnek, hogy arányuk akár a porkoncentráció finom frakciójának 30-50%-át is elérheti [13, 14].

Míg a légköri aeroszolok szórásának a mérésére megbízható, érzékeny és szelektív műszerek állnak rendelkezésre, addig az abszorpciómérésre alkalmazott műszerek megbízhatósága és szelektivitása nem megfelelő [24]. Az abszorpciómérő módszerekkel, az alkalmazott műszerek tulajdonságaival és az abszorpciómérés nehézségeivel, tekintettel a dolgozatban betöltött szerepükre nem itt, hanem a következő fejezetekben fogok részletesen foglalkozni.

2.2. Léggöri aeroszol típusok és optikai tulajdonságaik

A légkörben előforduló abszorpcióval rendelkező, aeroszokok a korom (széntartalmú) aeroszokok és az ásványi porok [7]. Léggöri aeroszokok két fő széntartalmú frakciója a grafitos szerkezettel rendelkező szerveszén és a több ezer vegyületet magába foglaló szerveszén (organic carbon, OC). A szén vagy korom aeroszokokat termális stabilitásukon vagy optikai tulajdonságaikon keresztül azonosíthatjuk [25]. A grafitos szerkezetű szenet termikus mérési módszerekkel mérve elemi szénnek (elemental carbon, EC), míg optikai mérési módszerekkel mérve fekete szénnek vagy koromnak (black carbon, BC) nevezzük. A szerveszén definíciója technikai jellegű: a teljes szén (total carbon, TC) és az EC vagy BC frakció különbségeként definiáljuk [26]. Termális tulajdonságait tekintve lehet instabil (non-refractory organics, NrO) vagy az elemi szénnél kisebb stabilitással rendelkező (refractory organics, RO). Optikai tulajdonságait tekintve lehet átlátszó (colorless organics, CO) vagy a fekete széntől eltérő spektrális tulajdonsággal rendelkező ún. barna szén (brown carbon, BrC). Az egyes frakciók tulajdonságai közt az átmenet folytonos. A két megközelítésre használt eltérő terminológiák között a korom aeroszokok molekuláris szerkezete teremt kapcsolatot, a későbbiekben részletezettek szerint [25]. Dolgozatomban a hangsúlyt a korom aeroszokok spektrális tulajdonságainak vizsgálatára helyezem, ezért a továbbiakban az optikai tulajdonságokon alapuló terminológiát fogom használni.

A korom aeroszokokkal ellentétben az ásványi porok (Mineral Dust, MD) specifikus abszorpciós együtthatója kicsi [27]. A sugárzásos egyensúlyban betöltött szerepük a rendkívül magas tömegkibocsátásuk miatt jelentős [27]. A következőkben az abszorpcióval rendelkező léggöri összetevőket (BC, BrC, MD), különös tekintettel a spektrális tulajdonságaikra, részletesen elemzem.

Fekete korom (BC)

A fekete koromnak, spektrális tulajdonságait tekintve, a közeli infravörös és a látható hullámhossz tartományban hullámhossz-független, de a képzetes tagban nagy (pl. $k > 0,7$) komplex törésmutatóval ($m=n+ik$) rendelkező széntartalmú aeroszokokat nevezzük. A BC abszorpciós tulajdonságai a Rayleigh tartományban ($x = 2\pi r/\lambda \ll 1$), korpuszkuláris megközelítésben, elméleti úton meghatározhatók [39].

Elméletben osszuk fel a vizsgált fekete korom részecskét n számú végtelenül kis részre (abszorpciós centrumok). A vizsgált koromrészecske $[m^2]$ dimenziójú abszorpciós hatáskeresztmetszete (σ) az abszorpciós centrumok abszorpciós hatáskeresztmetszetének (σ_{abs_i}) az összege, amely arányos a vizsgált részecske V térfogatával, vagy gömb alakú részecskét feltételezve a részecske r sugarának harmadik hatványával.

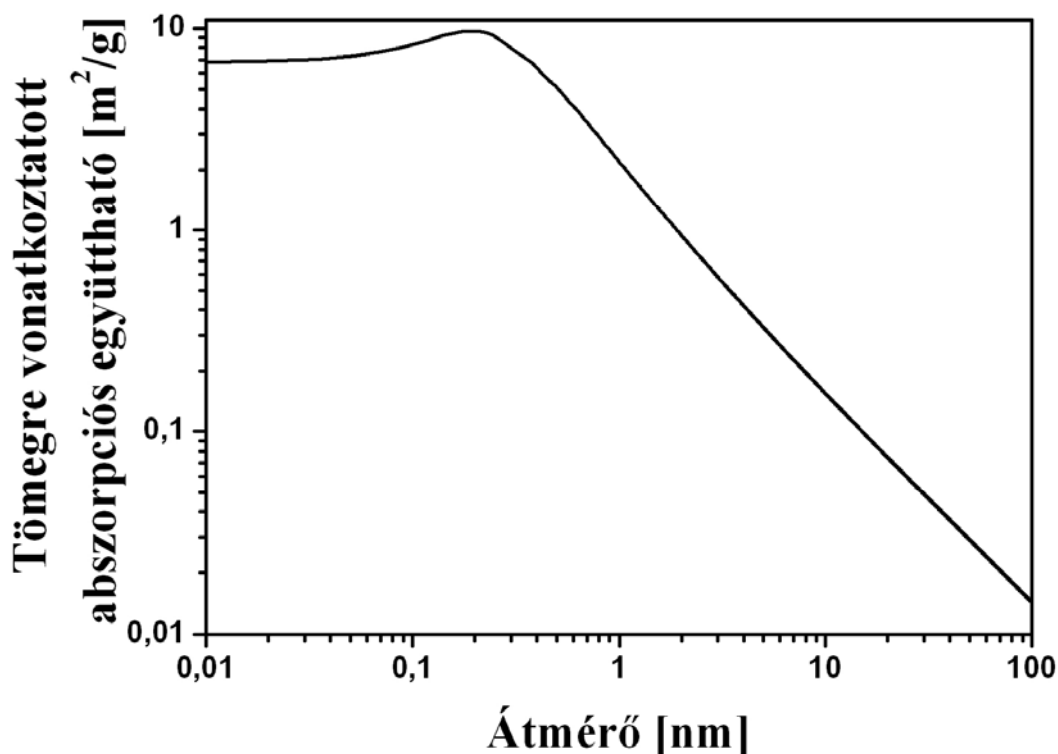
$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i = n\sigma_i = (NV)\sigma_i = \left(\frac{4}{3}\pi n\right)r^3\sigma_i \quad (2.1)$$

A vizsgált BC részecske abszorpciójának hullámhosszfüggését az aeroszol-optika skála-invarianciáját felhasználva kapjuk [40].

$$\sigma(\lambda) = (NV)\frac{\lambda_0\sigma_0}{\lambda} = \left(\frac{4}{3}\pi n\right)r^3\frac{\lambda_0\sigma_0}{\lambda} \quad (2.2)$$

A skálainvariancia feltételei a Rayleigh tartományban teljesülnek [7]. Az idealizált fekete korom részecskék tehát erős abszorpcióval és az abszorpció inverz hullámhosszfüggésével rendelkeznek a látható és a közeli IR hullámhossz tartományban.

A Lorentz-Mie-Debye elmélet a méretparaméterre vonatkozó megszorítás nélkül ad analitikus megoldást a gömb alakú, homogén, részecskék elektromágneses sugárzás által indukált abszorpciójára. A klímareleváns korom aeroszolak mérettartományában (< 500 nm) az elmélet a korposzkuláris megközelítés során kapott alakot veszi fel. Analitikus megoldás tetszőleges alakú részecskékre nem létezik. A tipikus, fraktálszerű szerkezettel rendelkező légköri korom aeroszolak abszorpcióját elméleti úton csak numerikus, közelítő módszerekkel számolhatjuk (T-mátrix módszer, diszkrét dipól közelítés, véges elem analízis stb.). Az elméleti modellek, és az azokat visszaigazoló mérési eredmények szerint az optikai abszorpció függ a részecske méretétől [27]. Adott hullámhosszon történő gerjesztés esetén az abszorpció méretfüggésének három egymástól jól elkülöníthető tartományát különböztethetjük meg az elmélet szerint [7]. Az első (Rayleigh tartomány), ahol a részecske átmérője kisebb, mint a gerjesztés hullámhossza. Ebben a mérettartományban a $[m^2/g]$ dimenziójú, tömegre vonatkoztatott abszorpciós együttható (α_0) állandó és a részecske térfogati abszorberként viselkedik ($\alpha \sim r^3$, ahol α a $[m^{-1}]$ dimenziójú abszorpciós koefficiens). A második, ahol a részecske mérete összemérhető nagyságú a gerjesztés hullámhosszával. Ebben a mérettartományban, a kölcsönhatásban fellépő rezonancia jelenségek miatt, az abszorpció a méret függvényében egy kiugró csúccsal rendelkezik. Abban az esetben, ha a részecske átmérője sokkal nagyobb, mint a gerjesztés hullámhossza a részecske felületi abszorberként viselkedik és $\alpha \sim r^2$ (2.1. ábra).



2.1. ábra: Korom aeroszol ($m=1.75+0.44i$, $\rho=1.8\text{g/cm}^3$) Mie elmélet által számolt abszorpciós együtthatója 550nm-es gerjesztés esetén az átmérő függvényében.

Az elméletben modellezett fekete koromhoz hasonló optikai tulajdonságokat, a valóságban, fosszilis tüzelőanyagok vagy biomassza égetés során keletkező, grafitos szerkezetű széntartalmú aeroszolok mutatnak [7]. A grafit a legnagyobb termális stabilitással rendelkező formája az elemi szénnek. Szerkezetét tekintve jellegzetes rétegrács, amelyben, hexagonális elrendezésben erős σ -kötésekkel végtelen síkban kapcsolódnak egymáshoz a szénatomok. A szabadon maradó p-elektronok pedig gyenge Van-der-Waals kötésekkel kötik össze a síkokat. A p-elektronok teljesen delokalizáltak, így gyakorlatilag szabadon mozoghatnak a rácsban. Egy adott p állapotban csak két elektron lehet, de a különböző p-állapotok energiái alig különböznek egymástól, ezért a grafit bármilyen kis fényenergiával gerjeszthető. Ez a tulajdonsága felelős a sötét színéért.

A BC járuléka a PM2.5 méretfrakciójú szálló por tömegéhez viszonyítva, az antropogén forrás erőssége szerint, 2 és 14% között változhat [28]: városi és szárazföldi háttérkörnyezetben (Budapest, K-pusztá) 2%, belvárosban (Budapest) 14%, biomassza égetéssel érintett trópusi környezetben 11% körüli értéket tesz ki a teljes szálló por tömegéhez viszonyítva [29, 30].

A koromrészecskék a fosszilis tüzelőanyagok vagy biomassa égetése során grafitos szerkezetű kristálylapokból hagymahéjszerűen felépülő 20-40nm átmérőjű gömbök formájában emittálódnak [7, 12, 18]. A frissen emittált koromrészecskék ütközéses összetapadás (koaguláció) révén fraktálszerű elrendezésben stabilizálódnak a légkörben [7, 32]. Optikai tulajdonságaik az emisszió forrásától térben és időben távolodva jelentősen változhatnak [12, 32]. A frissen emittált fekete korom optikai tulajdonságai hasonlítanak leginkább a tiszta, hidrofób, grafitos szerkezettel rendelkező elemi szén optikai tulajdonságaihoz [7, 12]. A koromrészecskék a forrásuktól távolodva oxidálódhatnak, felületükön szerves vegyületeket adszorbeálhatnak, így egyre hidrofilebbé és savasabbá válnak [12]. A fekete korom aeroszolok fizikai-kémia tulajdonságaiban bekövetkező változások a BC aeroszol optikai tulajdonságait jelentősen befolyásolják [12].

Barna korom (BrC)

A korábban említettek szerint a barna korom (BrC) definíciója technikai jellegű. Spektrális tulajdonságait tekintve az abszorpcióval rendelkező, de a fekete korom abszorpciós tulajdonságaitól eltérő, szerves széntartalmú aeroszolat nevezzük barna koromnak. Közös tulajdonságuk, hogy a törésmutatójuk képzetes része a látható tartományban kicsi, de a rövidebb hullámhosszak felé erősen növekszik [7]. Ennek következménye a rövidebb hullámhosszak felé folytonosan és gyorsuló ütemben növekvő abszorpció és a változatos többnyire sárgásbarna szín [7, 12]. A BrC aeroszolok abszorpciójának hullámhosszfüggése különbözik a BC aeroszoltól és karakterisztikus a BrC forrására is [7, 12]. A karakterisztikus paraméter az Ångström exponens (b).

$$\frac{\alpha_{abs}(\lambda_1)}{\alpha_{abs}(\lambda_2)} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-b}, \quad (2.3)$$

ahol α_{abs} a vizsgált aeroszolelegy [m^{-1}] dimenziójú abszorpciós együtthatója, λ a gerjesztés hullámhossza [nm], b pedig a dimenziómentes Ångström exponens. Megjegyzendő, hogy a 2.2. egyenlet szerint BC esetén $b=1$.

A BrC aeroszolok sugárzási egyensúlyban betöltött szerepének jelentőségét magas tömegkoncentrációja és erős UV abszorpciója adja. A BrC frakció mérésékelt égővi, szárazföldi környezetben 10-50%-át, de trópusi biomassa égetésből származó aeroszolban akár 70-90%-át is kiteheti a teljes szálló por finomfrakciójának [29, 33]. Kémiai összetétele igen változatos, eredetéről meglehetősen keveset tudunk [59]. Jelenlegi ismereteink szerint a

BrC optikai tulajdonságot a vízoldható szerves aeroszolok (water-soluble organic carbon, WSOC) és az újonnan felfedezett humuszszerű aeroszolok (humic-like substances, HULIS) jelentős mértékben meghatározzák [34–38].

A WSOC policiklikus aromás, fenol és savas funkciós csoportokat tartalmaz. A szerves szén vízoldható hányada a PM_{2,5} méretfrakcióban erősen függ a mintavétel helyétől: városi környezetben ~20–60%, szárazföldi háttérkörnyezetben ~50%, biomassa égetésből származó aeroszolok esetén pedig ~40-70% [29, 33, 39, 40].

A HULIS-t műveletileg a WSOC-ből történő frakcionáláson keresztül definiáljuk [7]. A finom méretfrakciójú WSOC aeroszolok igen jelentős hányadát alkotják a humuszszerű anyagok: szennyezett vidéki aeroszolban 21-41%, városi aeroszolban 50%, szárazföldi háttér aeroszolban 38-72%, hegyvidéki aeroszolban 55-60%, illetve biomassa égetésből származó aeroszolban 15-32% [33, 39, 40, 42]. A HULIS erősen felületaktív és cseppekben oldódva az oldott anyag molalitását növeli, ezáltal fontos szerepet játszik a felhőképződési folyamatokban (közvetett klimatikus kényszer). Emellett a HULIS erős UV abszorpciója miatt jelentős szereppel bír a napsugárzás elnyelésében is (közvetlen klimatikus kényszer) [42].

A BrC változatos kémiai összetétele spektrális tulajdonságaiban is megmutatkozik. A változatos, de sokszor egymáshoz nagyon hasonló kémiai összetétel miatt az egyes összetevők spektrális tulajdonságain keresztüli azonosítása szinte lehetetlen [12]. További mérés technikai nehézséget jelent, hogy más molekulákkal/aeroszolokkal való kölcsönhatás és fotokémiai illetve oxidációs folyamatok következtében (pl. „öregedés” azaz a tulajdonságok időbeli változása), a BrC fizikai-kémiai tulajdonságai, még rövid életidejük alatt is (1 hét) jelentősen változhatnak [7, 12].

A részletes fizikai-kémiai vizsgálat helyett célszerűbb a légköri aeroszol BrC frakciójának összetételére jellemző átlagos fizikai-kémiai tulajdonságoknak, illetve a szerves és szervetlen frakció tömegarányának (BrC/BC) vizsgálata. Ennek a megközelítésnek az a feltételezés az alapja, hogy a BC a BrC markere (mivel azonos forrásból származnak), így a BrC/BC arány a forrásra jellemző. Városi környezetben ahol az elsődleges szerves aeroszol dominál ez a feltétel teljesül, de fotokémiai időszakokban, amikor a másodlagos szerves aeroszolok mennyisége meg is haladhatja a közvetlenül kibocsátott szerves aeroszolokét a BrC/BC arány, mint forrásazonosító paraméter megbízhatósága csökken.

Ásványi porok (MD)

Az ásványi porok (MD) a légköri aeroszolok abszorpcióval rendelkező frakciójának legjelentősebb hányadát alkotják a tömegkoncentráció vonatkozásában [43]. Az MD egy gyűjtőfogalom, amely magába foglalja azokat az aeroszolókat, melyek valamilyen formában és mértékben ásványokat tartalmaznak. Ilyen ásványok a kvarc, az agyagásványok (kaolinit, illit, és montmorillonit), a kalcitok, a gipsz, és a hematit.

Eredetüket tekintve származhatnak természetes és antropogén forrásból is [43]. Jelentős hányaduk a talajból a szélrózsió és egyéb mechanikus folyamatok révén kerül a levegőbe [44]. Az emberi tevékenységhez köthető antropogén eredetű ásványi porok az eredeti földfelszín módosítása (erdőirtás, mezőgazdasági tevékenység stb.) révén kerülnek a légkörbe és lokálisan akár a teljes MD tömegkoncentráció felét is kitehetik. Globálisan az MD teljes tömegkoncentrációjának több mint 60%-a Észak-Afrikából származik, de számottevő ~15%, illetve ~11% Ázsia és az Arab félsziget járuléka [45,46].

Az ásványi porok karakterisztikus átmérője széles határok között (0,1-100 μm) változhat. A gravitációs ülepedésnek köszönhetően a 10 μm -nél nagyobb részecskék csak lokálisan a forráshoz térben és időben közel vannak jelen. A légkörben hosszú életidejű, a transzportfolyamatok révén messzire jutó, MD részecskék 10 μm -nél kisebb átmérőjűek [47]. Ezek a részecskék főként nedves ülepedés révén kerülnek ki a légkörből [82]. A légkörbe kerülő részecskék átlagos törésmutatójának mind a valós ($1,43 < n < 1,56$), mind a képzetes része ($0,001 < k < 0,0027$) tág határok között mozoghat [48]. Átmérőjük medián értéke (~3,5 μm) az analitikai és mérés-technikai bizonytalanságok miatt csak nagy bizonytalansággal meghatározott [49]. Morfológiájuk nem gömbszerű és igen változatos formát mutat, ami az optikai tulajdonságaik elméleti úton történő számolását nagyon megnehezíti [51]. Figyelembe véve a légkörben előforduló ásványi anyagok nagy számát, változatos és időben változó optikai tulajdonságaikat, az ásványi porok spektrális tulajdonságainak vizsgálatára irányuló kutatások a jelentősebb összetevők optikai tulajdonságainak feltárására korlátozódnak [7, 44]. A légkör legjelentősebb ásványi por összetevője a kvarc, amely jelentős abszorpcióval rendelkezik a légkör IR optikai ablakában (>3 mikron), a látható és az UV tartományban azonban nem abszorbeál. Ezzel szemben a hematit jelentős abszorpcióval rendelkezik mind a látható mind az UV tartományban, illetve a 8–25 μm -es IR tartományban [7]. Az agyagásványok, ellentétben a kvarccal és a hematittal, a teljes UV–VIS–NIR hullámhossztartományban erős abszorpcióval rendelkeznek. Az ásványi porok abszorpció-spektruma a többi abszorpcióval rendelkező légköri összetevél ellentétben sávos jellegűt

mutat [7]. A kalcit és a gipsz nem rendelkezik abszorpcióval sem a látható, sem az UV tartományban. Az IR tartományban viszont erős abszorpciót mutat, ott ahol sem a hematit se a kvarc nem abszorbeál [53]. Általánosságban elmondható, hogy az ásványi porok törésmutatójának valós részét döntően a vas oxidok (hematit, goethit), és az agyagásványok (illit, kaolinit) jelenléte, míg a képzetes részt a vas oxidok térfogatfrakciója befolyásolja [7].

2.3. Léggöri aeroszokok abszorpciós tulajdonságainak vizsgálatára alkalmas mérési technikák és mérőműszerek

A léggöri aeroszokok abszorpciójának valós idejű meghatározása történhet filteren gyűjtött aeroszol mintákon, vagy az aeroszokok természetes (diszpergált) állapotában in-situ módon. Az abszorpció in-situ mérése történhet fotoakusztikus, a törésmutató változásának mérésén alapuló, illetve különbségi (extinkció-szórás) módszerrel. Ebben a fejezetben a fent említett valós idejű mérési módszereket fogom bemutatni. Mivel a dolgozatom témája a léggöri aeroszokok optikai abszorpciójának fotoakusztikus elven történő mérése, ezért a fotoakusztikus mérőmódszer külön fejezetben kerül részletes elemzésre.

Filteres mintavételen alapuló mérések

Ez a mérési módszer a filteren felhalmozott aeroszokok transzmissziójának mérésén alapul. A filter struktúráját tekintve lehet lyukas vagy rostos szerkezetű. A filteres abszorpciómérések megbízhatósága nagyban függ a filter típusától és annak optikai tulajdonságaitól, ezért az alkalmazott filter kiválasztása gondos körültekintést igényel [53–55]. Ha a gerjesztő fénynyaláb x vastagságú légrétegen halad keresztül akkor a fénynyaláb intenzitásának változása és az abszorpciót is magába foglaló extinkciós koefficiens ($\alpha_{\text{ext}} = \alpha_{\text{sca}} + \alpha_{\text{abs}}$) között a Beer-Lambert törvény terem kapcsolatot:

$$I = I_0 e^{(-\alpha_{\text{ext}} x)}, \quad (2.4)$$

ahol I_0 és I a beeső és a mintán áthaladó fény intenzitása. Filteres mintavételezés során, adott térfogatáram (Q) mellett, Δt idő alatt, az A felületű filteren x vastagságú aeroszolréteg halmozódik fel. Feltételezvé, hogy (i) az aeroszokok optikai tulajdonságai a vékony rétegbe koncentrálódva nem változnak, hogy (ii) az aeroszokok és a szűrő közötti kölcsönhatások elhanyagolhatóak, illetve hogy (iii) az aeroszokok morfológiája nem változik a mintavétel során, a minta abszorpciója a transzmittált fény intenzitásváltozásának méréséből meghatározható:

$$\alpha_{\text{abs}} = \frac{A \Delta ABS}{Q \Delta t} - \alpha_{\text{sca}}, \quad (2.5)$$

ahol ΔABS a beeső és az áteresztett fényintenzitás hányadosának logaritmus (az ún. optikai denzitás): $ABS \equiv 100 \ln I_0/I$. Mivel a léggöri aeroszokok szórása a mért aeroszolegy fizikai-kémiai tulajdonságainak függvénye, az abszorpció pontos meghatározásához a szórás

független mérése szükséges. A mintavétel során a filterre rakódott aeroszok megváltoztatják a filter optikai tulajdonságait, ezért a 2.5. egyenlet szerint meghatározott abszorpció még független szórás mérés mellett is korrekcióra szorul [56]. Alacsony transzmissziós értékeknél, amikor a filteren kevés aeroszol halmozódott fel, az aeroszok közötti többszörös visszaverődés, míg magas transzmissziós értékeknél, amikor a filteren jelentős mennyiségű aeroszol halmozódott fel, az aeroszok ún. árnyékoló hatása befolyásolja az abszorpció mérés pontosságát [57]. Mindkét effektus meghamisítja a mérések 2.5. egyenlet szerinti interpretációját. A filteren lerakódott aeroszok közötti többszöri visszaverődés hatására nő, míg az egymásra rakódó aeroszok árnyékoló hatása következtében csökken a mért transzmisszió értékéből származtatott abszorpció a valós értékhez képest. A filter és a benne lerakódott aeroszok közötti kölcsönhatás okozta mérési bizonytalanságok megszüntetésére a mért adatok utólagos korrekciója a leggyakrabban alkalmazott eljárás [57]. Az alkalmazott korrekció hatásfoka nagyban függ a mért aeroszolegység kémiai-fizikai tulajdonságaitól [58–60]. A korrekció megbízhatóságát adott aeroszol összetétel mellett fotoakusztikus vagy különbségi módszerrel ellenőrzik. Mivel a légköri aeroszok kémiai-fizikai tulajdonságai térben és időben változnak, általános érvényű, megbízhatóan működő korrekciós eljárás nem létezik [7, 57, 12]. A már létező korrekciós eljárások fejlesztése és új, hatékonyabb eljárások kidolgozása napjaink egyik legfontosabb kérdése a filteres mérési technikát alkalmazó abszorpció mérő műszerek fejlesztésénél [57]. Napjainkban az Aethalometer és a PSAP a két leggyakrabban alkalmazott mérőműszer aeroszok abszorpciójának valós idejű mérésére. Ezek a műszerek több-hullámhosszú kivitelben is elérhetőek, így az abszorpció spektrum vizsgálatára is alkalmasak [61–64]. Az Aethalometer mérési hullámhossz-tartománya (370 nm–950 nm) lehetővé teszi, hogy az aeroszok abszorpciójának vizsgálatát, a sugárzásos egyensúly szempontjából kiemelkedően fontos UV hullámhossz-tartományban is [62, 142]. Az Aethalometer a fent említett mérés technikai és analitikai bizonytalanságok ellenére napjaink egyik legelterjedtebb abszorpció mérő eszköze köszönhetően egyszerűségének, könnyen kezelhetőségének, olcsóságának, és annak hogy, már hordozható kivitelben is elérhető. Az Aethalometer elterjedése és rutinszerű alkalmazása a megbízhatóan működő alternatív aeroszómérő műszerek hiányával is magyarázható, amit a fent már említett korrekciós eljárások és ezen eljárások fejlesztésére szervezett mérési kampányok nagy száma is bizonyít [57].

Petzold és Schönlinner által kidolgozott mérés technikai eljárás a filteres mintavétel okozta hibákat az intenzitás mérés térszögének a kiterjesztésével minimalizálta [66]. Az eljárás lényege az a felismerés, hogy a filter előtti térrészben mért intenzitás-eloszlás a filteren

lerakódott aeroszolegy összetételére. Az intenzitás a szóró részecskék esetén tisztán Lambert, erősen abszorbeáló korom részecskék esetén tisztán Gauss eloszlású, míg szórással és abszorpcióval is rendelkező aeroszolok esetén a két eloszlás lineáris kombinációja:

$$S(\Theta) = (\gamma \cos(\Theta - \pi) + (1 - \gamma) \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(\Theta - \pi)^2}{\rho^2}\right]), \quad (2.6)$$

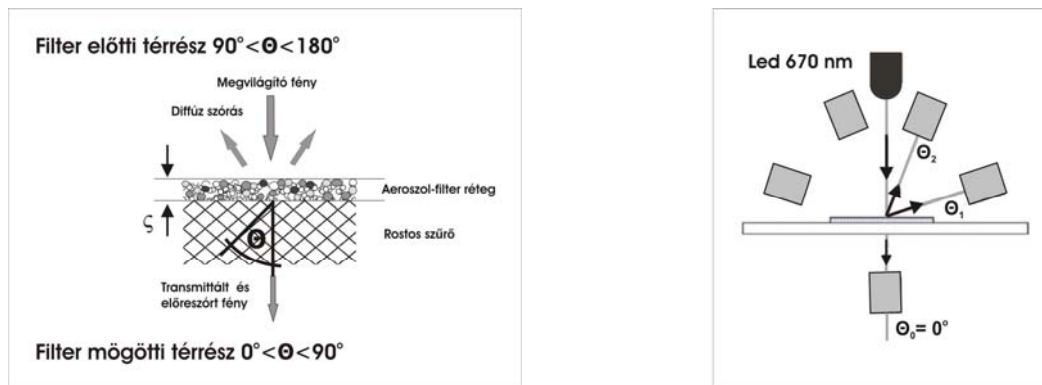
ahol Θ a gerjesztő fénynyaláb és a detektor által beárt szög, γ a mért aeroszolegy összetételére jellemző szórás/abszorpció arány, ρ a filteren lerakódott aeroszol réteg vastagsága (2.2.a. ábra). Tisztán abszorbeáló részecskék esetén $\gamma = 1$, míg abszorpcióval nem rendelkező részecskék esetén $\gamma = 0$. A filter és a benne lerakódott aeroszolok kölcsönhatását is figyelembe vevő elméleti megközelítésben (az angol nyelvű szakirodalomban *radiative transfer approximation*) az intenzitásváltozás méréseiből származtatott abszorpció függ a filteren felhalmozott aeroszolegy összetételétől [66-69]:

$$ABS \equiv \tau_{L,abs} = (1 - SSA_L) \tau_L, \quad (2.7)$$

ahol τ_L és $\tau_{L,abs}$ az aeroszol-filter rendszer és az aeroszollal terhelt aeroszol-filter rendszer optikai denzitása, SSA_L (Single Scattering Albedo) az aeroszol-filter rendszer szórásának és extinkciójának a hányadosa. A különböző térszögekben mért intenzitásértékekből származtatott abszorpció már mentes a filter és az aeroszolok kölcsönhatásából származó hibáktól és független a mért aeroszolegy kémiai összetételétől [65]:

$$\alpha_{abs} = \frac{A}{Q} \frac{ABS}{\Delta t} \quad (2.8)$$

Az intenzitás-eloszlás mérésén alapuló mérőműszer (Multi-Angle Absorption Photometer-MAAP) a mintatér három pontján mért intenzitásértékekből határozza meg az aeroszolegy abszorpcióját (2.2.b. ábra). Mivel a filter mögötti térrész intenzitás-eloszlása Lambert-szerű és független a lerakódott aeroszolegy kémiai-fizikai tulajdonságaitól, a teljes térrész intenzitása egyetlen, a gerjesztő fénynyaláb útjába elhelyezett detektorral (mely esetben $\Theta = 0^\circ$) meghatározható. Az 2.7. egyenlet szerint γ (SSA_L) nagy felbontású meghatározásához a $\Theta = 180^\circ$ és a $\Theta = 130^\circ$ fokos térszögekben elhelyezett detektorokra van szükség. Mivel a fényforrás kitakarása nélkül elérhető maximális térszög $\Theta = 165^\circ$, a filter előtti térrészben a detektorok a $\Theta = 165^\circ$ és $\Theta = 130^\circ$ foknál vannak elhelyezve.



2.2. ábra: (a) Az elméleti megközelítésben alkalmazott két-rétegű filter-aeroszol rendszer sematikus ábrája. (b) A MAAP mérőműszer optikai elrendezésének sematikus ábrája.

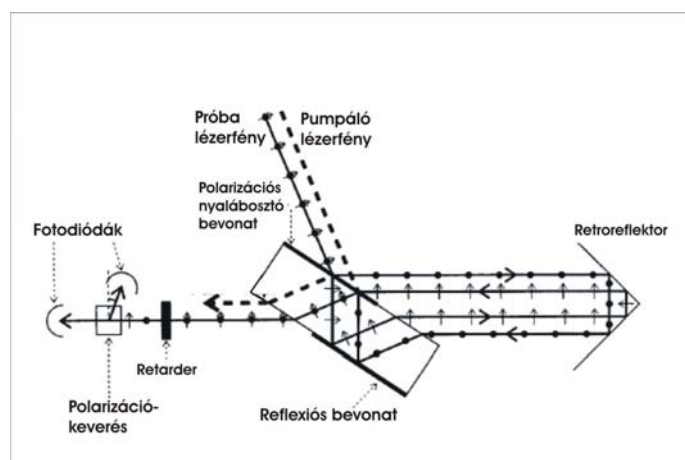
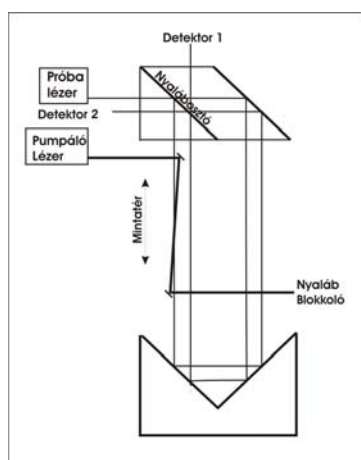
Laboratóriumi körülmények között végzett mérésekkel bizonyították, hogy a fenti elrendezésben meghatározott abszorpcióértékek megbízhatósága független a mért aeroszolelegység fizikai-kémiai tulajdonságaitól (SSA), teljesen érzéketlen az árnyékoló hatásra, és érzékenysége a filteren lerakódott aeroszolok közötti többszöri visszaverődésre egy nagyságrenddel kisebb, mint a hagyományos filteres mérőműszereké [70–72]. Az MAAP, kedvező méréstechnikai tulajdonságainak köszönhetően, egyre elterjedtebb mérőeszköz aeroszolok valós idejű abszorpciójának mérésére [71, 72]. Jelenleg csak egy hullámhosszon működő változatban elérhető ($\lambda=670$ nm).

In-situ méréstechnikák

Törésmutató-változás mérésén alapuló mérési módszer

Ez a mérési módszer a légköri aeroszolok abszorpciójának hatására bekövetkező törésmutató-változás interferometrikus detektálásán alapul. Az első interferometrikus aeroszol detektor a '80-as években került publikálásra [73, 74]. A kezdeti biztató eredmények ellenére a mérési módszer elsősorban az alacsony frekvenciájú zajokra (mechanikus vibráció) való rendkívüli érzékenységének [75, 76, 77] következtében a gyakorlatban nem terjedt el széles körben. Az interferometrikus detektálás napjainkban, köszönhetően az újonnan kifejlesztett rezgésérzékelen Jamin-interferométer (2.3. ábra) megjelenésének, ismét a figyelem középpontjába került [78, 79]. Ebben az elrendezésben az optikai elemek esetleges elmozdulása (rezgése) mindkét fényútban egyenlő úthossz változást okoz, így a két detektor különbségi jelében csak a próba nyálábok útjában bekövetkező relatív törésmutató változás

jelenik meg. A mintatérbe juttatott aeroszolegy a gerjesztő (pumpa) nyaláb modulált fényét az aeroszolegy abszorpciós koefficiensével arányos mértékben nyeli el.



2.3. ábra: (a) Jamin- interferométer sematikus ábrája, (b) polarizált Jamin-interferométer sematikus ábrája

Az abszorpció során az elektromágneses sugárzás energiája hővé alakul. A felvett hő az aeroszolkok a méretüktől és a kémiai összetételüktől függő termális relaxációs idő alatt környezetüknek átadják, megváltoztatva ezzel a gáz törésmutatóját a mintatérben. Mivel csak az egyik próbanyaláb halad keresztül a mintatéren, a két detektor által érzékelt jelek között fellépő intenzitáskülönbség arányos lesz az abszorpció mértékével. Az adott aeroszolegy által generált különbségi jel akkor a legnagyobb, ha a pumpanyaláb kikapcsolt állapotában a két detektor által mért jel fázisának különbsége 90° (a különbségi jel nulla). A rezgésmentes Jamin-interferométer érzékenységének növelésére polarizált optikai elrendezést alkalmaznak (2.3.b ábra). Ebben az elrendezésben a bemeneti próbanyaláb egyenlő arányban tartalmaz s - és p - polarizált fotonokat. A bementi nyalábot egy polarizációs nyalábosztó bevonat segítségével polarizációjuk szerint szétválasztják, majd a detektorok előtt ismét összecsatolják. Így a két interferométer-karban fellépő abszorpcióindukált fáziskülönbséget az egymásra merőleges polarizációval egy nyalábban haladó fénysugarak hordozzák. Ebben az elrendezésben egy polarizációs retarderrel a polarizációk síkjai egymáshoz képest tetszőlegesen állíthatók, így a detektorjelek különbsége kikapcsolt pompa nyaláb esetén minimalizálhatóvá válik, lehetővé téve az érzékenyebb abszorpció meghatározást. A retarder után egy polarizációs nyalábosztó kockával biztosítják a próbanyalábok intenzitásának független detektálását. A Jamin-interferométerrel kimutatható zajlimitált legkisebb abszorpció a nyalábparaméterekből és az elrendezés geometriájából a következő összefüggés segítségével számítható:

$$\alpha_{abs_min} = 4.36 \times 10^6 \frac{Pa}{K} \frac{r_{eff}^2 \nu T}{P_{pump} l_{eff}} \sqrt{\frac{hc \lambda_{probe} \Delta \nu}{\eta P_{probe}}}, \quad (2.9)$$

ahol r_{eff} a próbanyaláb effektív sugara, T a minta hőmérséklete, η a detektor kvantumhatásfoka, h a Plank állandó, c a fénysebesség, ν a modulációs frekvencia, P_{probe} a próba nyaláb, P_{pump} a pumpa nyaláb fényteltjesítménye, λ_{probe} pedig a próba nyaláb hullámhossza. A legújabb Jamin-interferométerek érzékenysége $0,2 \text{ Mm}^{-1}$, ami vetekszik a jelenleg elérhető in-situ abszorpciómérő műszerek érzékenységével [80, 81].

A különbségi mérési módszer

Az aeroszlok abszorpciójának egy másik széles körben alkalmazott mérési módszere az ún. különbségi módszer, mely során a diszpergált állapotban lévő aeroszlok abszorpcióját az extinkciójuk és a szórásuk egyidejű mérésének különbségéből származtatják ($\alpha_{abs} = \alpha_{ext} - \alpha_{sca}$). Az aeroszlok extinkciója a mintatéren áthaladó gerjesztő fénynyaláb intenzitásváltozásának (2.4. egyenlet), szórása pedig a gerjesztés hatására a mintatérben létrejövő intenzitás-eloszlás mérésével határozható meg. A különbségi módszeren alapuló abszorpciómérés terepi körülmények közötti alkalmazhatóságát a származtatott abszorpcióérték hibája limitálja, mely a következőképpen becsülhető: két inkoherens zajforrás kumulatív, abszolút hibája az egyes források abszolút hibáinak négyzetösszegével egyenlő [89]:

$$\delta_{abs}^2 = \delta_{ext}^2 + \delta_{sca}^2, \quad (2.10)$$

ahol δ_{ext} és δ_{sca} a mért extinkció és szórás értékek, míg δ_{abs} a származtatott abszorpcióérték abszolút hibája. Különbségi mérés esetén a származtatott abszorpcióértékek relatív hibája függ a mért aeroszolelegy kémiai-fizikai (SSA, η) tulajdonságaitól [91]:

$$\left[\frac{\delta_{abs}}{b_{abs}} \right]^2 = \left[\frac{1}{\eta} \frac{\delta_{ext}}{b_{ext}} \right]^2 + \left[\frac{SSA}{\eta} \frac{\delta_{sca}}{b_{sca}} \right]^2, \quad (2.11)$$

ahol η a dimenziómentes co-albedo ($1 - SSA$). Az alkalmazott CRD (Cavity Ring Down) és Nephelométer abszolút hibáját 5%-nak feltételezve, tipikusnak tekinthető légköri albedó esetén ($SSA \sim 0,9$) a származtatott abszorpcióérték relatív hibája a 70%-ot is elérheti [91]. A

különbségi módszer terepi körülmények közötti alkalmazhatósága még a jelenleg elérhető legérzékenyebb műszerekkel is csak a kibocsátás forrásához közel és magas koromtartalommal bíró légköri aeroszolok ($SSA < 0,8$) in-situ vizsgálatára alkalmazható megbízhatóan.

Az egyik első különbségi módszeren alapuló abszorpció meghatározás 1979-ben került publikálásra. A mérőműszer az abszorpciót az alkalmazott He-Ne lézer hullámhosszán (633 nm) határozta meg [82]. Virkkula és munkatársai által alkalmazotak először különbségi módszert az abszorpciós spektrum meghatározására [84]. Ebben az elrendezésben az extinkció méréséhez három LED-fényforrást használtak egy speciális elrendezésű két-utas optikai cellában. A ledek közepes hullámhosszai (467 nm, 530 nm, 660 nm) és az alkalmazott három hullámhosszon üzemelő TSI nephelométer (model 3963) hullámhosszai (450 nm, 550 nm, 700 nm) közötti kis eltérések lehetővé tették az abszorpciós spektrum pontos meghatározását a látható hullámhossztartományban [83, 84]. Schnaiter és munkatársai 1998-ban publikáltak egy széles hullámhossztartományon (200–1050nm) üzemelő, nagy spektrális felbontású (~2 nm) két-utas extinkciós cellát aeroszolok abszorpciójának méréséhez [85]. A szórás mérése ebben az elrendezésben is a három hullámhosszon üzemelő TSI nephelométerrel (model 3936) történik.

A különbségi módszeren alapuló mérőrendszereket általában mesterségesen generált aeroszolok laboratóriumi körülmények közötti vizsgálatára, filteres aeroszolmérő műszerek kalibrációjára, korrekciós eljárások megbízhatóságának igazolására, illetve kis albedóval nagy koncentrációban jelenlévő légköri aeroszolok optikai tulajdonságainak karakterizációjára használják [85–87].

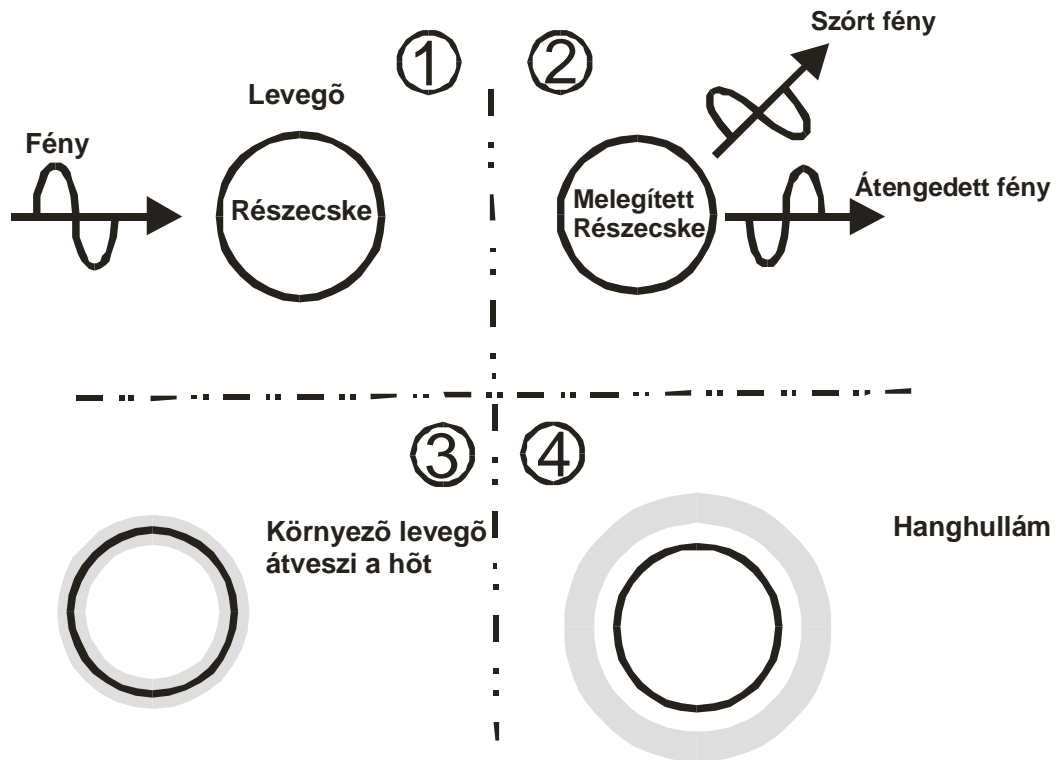
2.4. Fotoakusztikus spektroszkópia

A fotoakusztikus spektroszkópia alapja, hogy ha a mérendő gázmintát olyan hullámhosszt tartalmazó modulált (szaggatott) fényel világítunk meg, ahol a mérendő komponens abszorbeál, akkor a periodikus fényelnyelés hatására periodikus hőmérséklet és (a hőtágulás következtében) nyomásváltozás (hang) lép fel. A periodikus nyomásingadozás nyomásérzékeny detektorral (mikrofon) detektálható. A detektált jel amplitúdója arányos az abszorbeáló komponens fényelnyelő képességével (abszorpciójával) és ezen keresztül a Beer-Lambert törvény alapján a koncentrációjával.

A fotoakusztikus spektroszkópia kedvező mérés technikai tulajdonságait mind gázok mind aeroszolok koncentrációjának és abszorpciójának meghatározásánál ki lehet használni [94–104]. A jelkeltés mechanizmusa és jellemzői különböznek attól függően, hogy a gerjesztés a gázmolekulákon vagy aeroszol részecskéken történik. Dolgozatom középpontjában az aeroszol fázisú fotoakusztika és annak alkalmazása áll, ezért a gázfázisú fotoakusztika jellemzőit csak a különbségek kihangsúlyozására használom.

Fotoakusztikus jelkeltés.

Aeroszolok esetén a fotoakusztikus jel nagysága az adott kémiai összetétellel rendelkező aeroszol abszorpciós képességével arányos és függ az aeroszol méretének és a gerjesztés hullámhosszának arányától [7]. Az alábbi ábra a fotoakusztikus jelkeltés mechanizmusát mutatja. A fény-aeroszol kölcsönhatás során az elnyelt energia az aeroszol hőmérsékletének növelésére fordítódik, majd hővezetés révén átadódik a környezetének, aminek következtében a levegő térfogata megnő. Modulált (szaggatott) fényel történő megvilágítás esetén a moduláció frekvenciájával megegyező nyomásingadozás lép fel. Mivel az energiaátadás véges idő alatt megy végbe a nyomásingadozás (akusztikus hullám) periodicitása fáziskéséssel ugyan de, megegyezik a gerjesztő fény modulációs frekvenciájával, intenzitása pedig arányos a fényelnyelés mértékével. Az így gerjesztett akusztikus energia egy mikrofon segítségével (transducer) konvertálható át az energiával arányos, mérhető elektromos feszültséggé.



2.4 .*ábra*: Fotoakusztikus jelkeltés mechanizmusa szuszpendált állapotú aeroszolokban.

A fotoakusztikus effektus által gerjesztett és a mikrofon által mért fotoakusztikus jel nagysága a mérendő aeroszol összetevőt tartalmazó gázminta esetén arányos a gerjesztő fényforrás teljesítménnyel P_λ (W), a mikrofon érzékenységgel M (V/Pa), a kamrakonstanssal C_{cell} ($\text{Pa}/\text{m}^{-1} \times \text{W}$), a mérendő összetevőknek a fényforrás hullámhosszára és egységnyi koncentrációjára vonatkoztatott abszorpciós együtthatójával α_0 , a mérendő összetevők koncentrációjával c , és a nem gáz/aeroszol halmazállapotú elnyelő komponensek által keltett háttérjel A_b nagyságával.

$$S = P_\lambda \times M(C \times \alpha_0 \times c \times F + A_b) \quad (2.12)$$

A 2.12. egyenlet szerint az aeroszol abszorpciója (α), a koncentrációja (c) és független koncentrációmérés esetén, a tömegre vonatkoztatott optikai abszorpciós együtthatója (α_0) is meghatározható, ha az egyenletben szereplő mennyiségek az S , α_0 és c értékek kivételével ismert állandók. A gyakorlati alkalmazások során azonban ezek a mennyiségek se nem állandók, se nem ismertek, ami a mért értékek interpretációját jelentősen bonyolítja. A következő bekezdésben ezért a 2.12. egyenletben szereplő nem állandó tagok (háttérjel,

fényteljesítmény), illetve az ismeretlen ($M \times C$) és F tagoknak a fotoakusztikus jelre gyakorolt hatásával foglalkozom részletesebben.

A 2.12. egyenletben szereplő, $[V]$ dimenziójú, $P_\lambda \times M \times A_b$ tag, a fotoakusztikus háttérjel, amely a mintatéren áthaladó fénynek, a kamra ablakán való elnyelődéséből és a mintatér, illetve a mikrofon falán történő szóródásából származik. Aeroszolok esetén még a kamra falán vagy az ablakon fellépő szennyeződések is okozhatják. Nagysága arányos a gerjesztő fény teljesítményével és attól függetlenül van jelen, hogy a mintatérben van-e abszorpcióval rendelkező komponens vagy nincs. A háttérjel ingadozása a fotoakusztikus mérések pontosságát jelentősen befolyásolja. Az ingadozás fotoakusztikus jelre gyakorolt hatásának megszüntetésére több mérés technikai eljárás is létezik [100, 103, 105]. Közös jellemzőjük, hogy a háttérjel folyamatos vagy időnkénti mérésével biztosítják a háttérjel nagyságának és fluktuációjának nyomon követését, majd a mért értékeket a fotoakusztikus jelből, $(S - P_\lambda \times M \times A_b)$ kivonják.

A gerjesztő fényteljesítmény, P_λ , szintén változhat a mérések során, így annak folyamatos mérése a mérés teljes időtartama alatt, ugyancsak szükséges. Az utóbbi időben a fotoakusztikus mérőműszerekben leggyakrabban alkalmazott lézerek (elosztott visszacsatolású diódalézerek, szilárdtest lézerek, stb..) stabilitása lehetővé teszi, hogy csak a mérések kezdetekor ($P_{\lambda,ini}$), majd a mérések során bizonyos időközönként esetenként csak a mérések befejezésekor mérjünk ($P_{\lambda,act}$) fényteljesítményt. A mért fotoakusztikus jel adott időponthoz tartozó (S_{act}) értékét szorozva a $P_{\lambda,ini}/P_{\lambda,act}$ értékekkel a lézerteljesítmény fluktuációjának a fotoakusztikus jelre gyakorolt hatása megszüntethető.

A 2.12. egyenletben szereplő, $[V/(m^{-1} \times W)]$ dimenziójú $M \times C$ tag (a mikrofon érzékenysége és a kamrakonstans szorzata), *a priori* nem ismert, de kalibrációs mérések segítségével meghatározható. Az eljárás lényege a következő. Adott koncentrációjú (c), a gerjesztő fényforrás hullámhosszán ismert abszorpciós koefficienssel (α_0) rendelkező, kalibráló gáz fotoakusztikus válaszát több ismert koncentráción meghatározzuk. A különböző koncentrációhoz tartozó fotoakusztikus jel nagyságát ábrázoljuk a koncentráció függvényében. Az így ábrázolt értékekre egyenest illesztünk. Az illesztett egyenes, $V/ppbv$ dimenziójú, meredekségét (m) elosztva a gerjesztő fényforrás fényteljesítményével és kalibráló gáz abszorpciós koefficiensével (α_0) határozzuk meg az $M \times C$ szorzat értékét.

$$(M \times C) = \frac{m}{\alpha_0 \times P_\lambda} \quad (2.13)$$

Az F tag értéke 0 és 1 között változhat, a gerjesztés paramétereit és a vizsgált minta fizikai tulajdonságainak függvényében. Értékét, adott gerjesztés mellett, a vizsgált aeroszol minta méreteloszlása (termális relaxáció) és/vagy illékony illetve szemi-illékony komponenseinek aránya határozza meg [7, 106, 107, 108].

Termális relaxáció. Az aeroszol abszorpciójának fotoakusztikus elven történő kvantitatív meghatározásának feltétele, hogy az abszorpciója során felvett hő, a modulációs frekvenciának megfelelő periódusidő alatt a környezetének átadódjon. Ha a periodikus ν frekvenciájú gerjesztés során a gerjesztett állapotban lévő részecske hőleadására jellemző relaxációs időállandó (τ) összemérhető vagy nagyobb, mint gerjesztés periódusideje, akkor a fotoakusztikus jel nagysága k -ad részére csökken, és modulációs frekvencia és a mikrofon jel között Θ fáziskésés lép (termális relaxáció).

$$k = \frac{1}{1 - i2\pi\nu\tau} = |k| \exp(i\Theta) \quad (2.14)$$

A relaxációs idő (τ) függ a részecske méretétől (r), a környezeti levegő hővezető képességétől (κ_a), a részecske tömegkoncentrációjától (c) és az egységnyi tömegre vonatkoztatott hőkapacitásától ($c_{p_részecske}$).

$$\tau = \frac{r^2 \rho_{particle} c_{p-particle}}{3\kappa_a} \quad (2.15)$$

Mivel a légköri aeroszokok abszorpciójának mérésére használt fotoakusztikus rendszerek modulációs frekvenciája néhány kHz [64, 92, 94, 109, 110], az abszorpcióval rendelkező légköri aeroszokok mérete pedig tipikusan < 500 nm [7, 112–114], a termális relaxációból származó jelcsökkenés és fáziskésés a légkörben tipikusan jelenlévő koromrészecskék esetén nem lép fel [7].

Illékony komponensek zavaró hatása. Ha a gerjesztett állapotba került aeroszoknak van illékony és/vagy szemi-illékony komponense a felvett hőt nem csak hővezetés, hanem párolgás útján is átadhatja a környezetének [106–108, 115,]. Ebben az esetben a fotoakusztikus jelkeltés kvantumhatásfoka változik a gerjesztés során. A halmazállapot változásához szükséges energiát a gerjesztés fedezi, így a kvantumhatásfok csökken, ugyanakkor az elpárolgott komponensek a mintatér parciális nyomását növelik, ami a kvantumhatásfok növekedését eredményezi. A légkörben előforduló legjelentősebb szemi-illékony komponens a víz. A légkör magas relatív páratartalma mellett végzett fotoakusztikus mérések adatainak interpretációja ezért gondos körültekintést igényel. Az illékony illetve

szemi-illékony komponensek fotoakusztikus jelre gyakorolt hatásának részletes analízise a dolgozat témájától messze vezetne, ezért azt itt nem, csak az elmélet végkövetkeztetéseit ismertetem. A korom aeroszolok 50% RH felett képesek a levegőben lévő vízgőz felvételére. A RH emelkedésével és a kondenzációs magként működő aeroszol méretének csökkenésével arányosan csökken a fotoakusztikus abszorpciómérés megbízhatósága. Az effektus függ a gerjesztés paramétereitől is [7, 106, 108]. A fent említett három állításból következik, hogy az aeroszolok abszorpciójának fotoakusztikus elven történő meghatározása során a mintatérbe jutó részecskék víztartalmát csökkenteni kell, legalább a 70%-os RH-nak megfelelő szintre [106]. Ezt legtöbb esetben diffúziós elven működő szárító alkalmazásával érik el.

Kalibráció

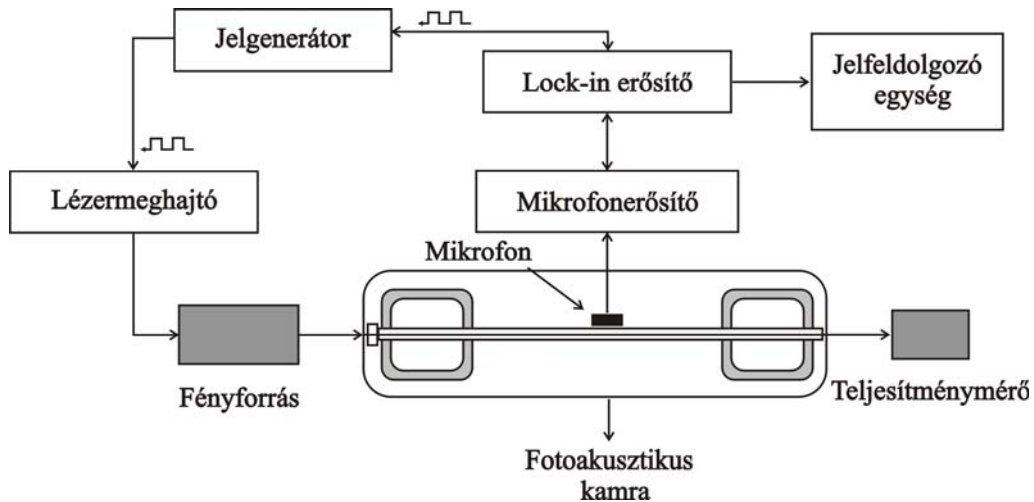
Mivel a fotoakusztikus aeroszolvérő műszerek az abszorpciót nem közvetlenül, hanem a mikrofon által feszültséggé konvertált fényelnyelés-indukált nyomásváltozáson keresztül határozzák meg, a kvantitatív abszorpcióméréshez a rendszer kalibrációja, azaz a mért feszültség érték és az abszorpció közötti konverziós faktor meghatározása szükséges. A fotoakusztikus aeroszolvérő rendszerek pontosságát az alkalmazott kalibrációs eljárás megbízhatósága döntően befolyásolja, így a megbízható és pontos kalibrációs eljárások kidolgozása az egyik legfontosabb kérdés ezen műszerek fejlesztésénél. A fotoakusztikus rendszerek kalibrációja történhet gáz és aeroszol fázisban is, ismert optikai tulajdonságokkal bíró abszorber alkalmazásával a fentebb már leírt módon. Az aeroszol fázisú kalibráció hátránya hogy a konverziós faktor (kamrakonstans) összetétel és méretfüggő. Használatával csak ún. ekvivalens aeroszol abszorpció meghatározás lehetséges, ahol a mért abszorpció egyenértékű annak az aeroszolvénak az abszorpciójával, amely fizikai és kémiai tulajdonságai a kalibráló aeroszolvénal megegyezik és ugyanakkora jelet ad a mintatérben, mint a kalibráló aeroszol. Ha a vizsgált aeroszol kémiai összetétele és méreteloszlása különbözik a kalibráló aeroszolvéntől, a mért abszorpcióérték megbízhatósága jelentősen csökken. A legtöbb fotoakusztikus aeroszolvérő rendszer kalibrációja ezért gázfázisban történik. A gázfázisú kalibrációs eljárás lehetővé teszi az aeroszolok összetétel és méret-független abszorpciójának a meghatározását [31, 106, 110, 116]. Számos alternatív gázfázisú kalibrációs eljárás került publikálásra, de ezek közül csak nagyon kevés igazolja független mérésekkel vagy elméleti számolásokkal, hogy az általa meghatározott kamrakonstans megbízhatóan alkalmazható aeroszolok optikai abszorpciójának pontos mérésére [110]. A kalibráló gáz kémiai összetételét elsősorban a gerjesztő fényforrás hullámhossza határozza meg. A közeli infravörös és az

infravörös tartományban működő fényforrások esetén főként vízgőzt alkalmaznak kalibráló gázként. A látható hullámhossztartományban Lack és munkatársai, O₃ gázzal kalibrálták fotoakusztikus rendszerüket. Az általuk alkalmazott kalibrációs eljárás megbízhatóságát független ózonkoncentráció és nagy érzékenységű extinkció mérésekkel (CRD) kvantitatíve meghatározták. Az így kalibrált rendszer pontosságát 5%-on belülnek találták [110]. Arnott és munkatársai az 532 nm működő fotoakusztikus rendszerük kalibrálására NO₂ gázt alkalmaztak. Független mérésekkel és elméleti számolásokkal igazolták, hogy az általuk használt kalibrációs protokollal 10%-on belüli pontosság érhető el [92, 116]. Annak ellenére, hogy mindkét kalibrálógáz jelentős és jól meghatározott optikai abszorpcióval rendelkezik a látható és az UV tartományban, a rövidebb hullámhosszakon fellépő fotodisszociációs folyamatok miatt csak korlátozott hullámhossztartományokban alkalmazható fotoakusztikus rendszerek kalibrációjára [117]. További probléma ózon esetében a molekula instabilitása, NO₂ esetében pedig toxikus mivolta. Tian és munkatársai alkalmaztak először a légkörben természetes módon előforduló oxigén A-sávjában lévő $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-(0,0)$ átmenetet fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer kalibrációjára. Az eljárás előnye, hogy (i) az átmenet spektroszkópiái paraméterei 0,5% pontossággal ismertek, (ii) a légköri oxigén koncentrációja ismert és állandó illetve, (iii) hogy hőmérséklet és nyomásfüggése megbízható módon számolható [118]. A kidolgozott kalibrációs eljárás során azonban nem vették figyelembe a légkör vízgőz koncentrációjának a $b^1\Sigma_g^+$ átmenet energiatranszferében betöltött szerepét, így a publikált kalibrációs eljárás megbízhatósága megkérdőjelezhető [119]. Az általánosan elfogadott és megbízható kalibrációs protokoll hiánya mellett további probléma, hogy a több-hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszerek hullámhossz-független kalibrációjára szintén nincs elfogadott eljárás, így a rendszer megbízhatóságát az egyes hullámhosszakon alkalmazott kalibrációs eljárások kumulatív összege határozza meg. Dolgozatomban ennek a problémának a feloldására teszek javaslatot. Az általunk kifejlesztett négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő rendszerben alkalmazott kalibrációs eljárást a 4.1.2. fejezetben fogom részletesen ismertetni.

Mivel a fotoakusztikus aeroszol mérések célja általában a mérendő komponens koncentrációjának, vagy optikai abszorpciójának minél pontosabb meghatározása, az 10. egyenletből láthatóan a mérendő komponens erős abszorpciós vonalán működő, nagy teljesítményű fényforrásra, érzékeny mikrofonra, és gondosan tervezett fotoakusztikus kamrára van szükség. A következő fejezetben ezért a fotoakusztikus rendszer általános felépítésével foglalkozom részletesebben.

A fotoakusztikus mérőrendszerek általános felépítése.

A következő ábrán egy általános fotoakusztikus mérőrendszer felépítésének sematikus rajza látható.



2.5. ábra: A fotoakusztikus mérőrendszer vázlatja.

A mintavétel az adott célalkalmazásra tervezett gázkezelő rendszeren keresztül történik. A fényforrásból kilépő modulált fénynyaláb, keresztülhalad a mérendő mintát tartalmazó fotoakusztikus kamrán. A fotoakusztikus kamrában történik a jelkeltés, és itt van elhelyezve a mérőmikrofon is, melynek elektromos jelét egy mikrofonerősítő erősíti. A mikrofonerősítő által erősített elektromos jel a jelfeldolgozó egységbe jut. Az előerősítésre a nagyobb jel/zaj viszony (érzékenység) eléréséhez van szükség. A keletkező fotoakusztikus jel ugyanis jellemzően a néhány 100 nV tartományba esik, míg a fotoakusztikus rendszerekre jellemző elektronikus (Johnson) zaj néhány 10 esetleg 100 nV nagyságú. A mikrofonerősítő a kamra rezonanciafrekvenciájának néhány száz Hz-es környezetében erősíti a jelet. Az erősített fotoakusztikus jel a modulációs frekvenciával azonos frekvenciájú, mérése fázisérzékeny detektorral (lock-in erősítő) történik, ami lehetővé teszi, hogy csak a modulációs frekvenciával megegyező ahhoz képest állandó fáziskülönbségű jel kerüljön feldolgozásra. A feldolgozott jel az adatgyűjtő egységbe kerül (pl. személyi számítógép, ipari adatgyűjtő egység, stb.). A mérőrendszer működtetését, a moduláció és a jelfeldolgozás összehangolását, a mérésvezérlő egység végzi.

Az eddigi általános bevezető után részletesen ismertetem a fotoakusztikus rendszerek főbb részeit (fényforrás, fotoakusztikus cella, mikrofon, gázkezelés).

Fényforrás. A fotoakusztikus mérési technika alkalmazása aeroszolk tömegkoncentrációjának és abszorpciójának meghatározására közel 30 éves múltra tekint vissza. Az első fotoakusztikus elven működő, in-situ, aeroszol mérő műszer (spectrophone) 1977-ben került publikálásra [120]. Ennek a műszernek az érzékenysége $0,001 \text{ km}^{-1}$ volt. Fényforrása az infravörös tartományban sugárzó szén-dioxid lézer, kalibrálását pedig gázfázisban vízgőzzel végezték. A 80-as években főként szén-dioxid, Argon-ion és festéklézeres gerjesztést alkalmaztak fényforrásként. Ezek a mérőműszerek többnyire laboratóriumi körülmények között működtek referencia módszerként. Hátrányuk nagy méretük mellett, hogy bonyolultak, drágák, és fényük csak mechanikusan modulálható, a kHz alatti frekvenciatartományban. A fotoakusztikus aeroszolvérő műszerek terepi mérésekre alkalmas változatának megjelenését a diódalézerek rohamos fejlődése tette lehetővé. Ezeknek a lézereknek az előnyük, kis méretük mellett, hogy elektromosan modulálhatóak a néhány 10 Hz-es frekvencia tartományban, hátrányuk azonban, hogy a fénytéljesítményük a látható hullámhossztartományban mindössze néhány 10 mW. Az első diódalézeres gerjesztő fényforrással rendelkező fotoakusztikus aeroszol mérő műszert Petzold és Niessner publikálta 1993-ban [121]. Ez a műszer egy 880 nm-en sugárzó, elektromosan modulált diódalézert alkalmazott fényforrásként, amivel elsőként érték (diódalézeres gerjesztéssel) el a légköri aeroszolk kimutatásához szükséges $\mu\text{g}/\text{m}^3$ alatti kimutathatósági határt. Az újonnan felfedezett abszorpcióval rendelkező légköri összetevők (barna korom) változatos és az UV-tartományban karakterisztikus spektrális tulajdonságai miatt egyre nagyobb az érdeklődés a több hullámhosszon üzemelő, UV fénnel is rendelkező fényforrások iránt [12]. Lewis és munkatársai 2008-ban publikáltak először diódalézereken alapuló több hullámhosszon (870 nm, 405 nm) működő fotoakusztikus aeroszolvérő műszert [122]. A diódalézerekkel jelenleg elérhető legrövidebb hullámhossz 370 nm, ami erősen korlátozza az ilyen típusú fényforrásokkal elérhető szelektív abszorpciómérést. A mély UV tartományban is sugárzó fényforrások leginkább dióda pumpált Ti:sapphire vagy Nd:YAG lézerek és frekvenciakonvertált felharmonikusaik segítségével állíthatók elő [124, 125]. A Nd:YAG lézerek új generációja (disc Nd:YAG lézer) lehetővé teszi, hogy kompakt hordozható több hullámhosszú fényforrásokat állítsunk elő. Az általunk kifejlesztett egyedülálló és tudomásunk szerint, jelenleg a legszélesebb hullámhossztartományban üzemelő hordozható fotoakusztikus rendszer fényforrását részletesen fogom ismertetni a 4.1.1. fejezetben.

Fotoakusztikus cella. A mérendő gázt tartalmazó fotoakusztikus kamrában nyelődik el a fényforrás fénye és keletkezik a fotoakusztikus jel, amit a kamrába épített mikrofon segítségével detektálunk. A mérési célra megfelelően tervezett fotoakusztikus kamra a fotoakusztikus effektus során keletkezett hasznos jelet erősíti, a háttérjel nagyságát és a mérőrendszer érzékenységét döntően befolyásoló külső zajt pedig csökkenti. A detektálás szempontjából megkülönböztetünk rezonáns és nem-rezonáns kamratípusokat. Mivel a kamra adott frekvenciához tartozó erősítése (rezonancia), szorosan összefügg a kamra geometriájának szimmetria tulajdonságaival, olyan kamrát tervezni, amely egyetlen frekvencián sem mutat rezonáns tulajdonságot nem lehetséges. Így a rezonáns és nem-rezonáns detektálást aszerint különböztetjük meg, hogy a modulációs frekvencia a kamra valamely rezonancia frekvenciájához közel esik-e vagy sem. A fotoakusztikus kamra akusztikus tulajdonságainak jellemzésére a 2.12 egyenletben szereplő (C) kamrakonstanst használják. A kamrakonstans értékét, a kamra geometriai viszonyait is magába foglaló egyenlet adja meg.

$$C = \frac{(\gamma - 1)L \times G \times Q}{f_0 \times V} \quad (2.16)$$

Ahol, γ a gázminta állandó nyomáson és állandó térfogaton mért fajhőjének hányadosa, L a rezonátor hossza (cm), G a kamra geometriájára jellemző állandó (amely megfelelően tervezett fotoakusztikus kamra esetén 1-hez közeli), f_0 a modulációs frekvencia (Hz), V a rezonátor térfogata (cm³) és Q a rezonátor jósági tényezője (dimenziómentes szám, a rezonanciafrekvencia és a rezonancia görbe félérték-szélességének hányadosa).

A nem-rezonáns üzemmódra tervezett kamrák jellemzője a kis modulációs frekvencia (~100 Hz). Előnyük, hogy a kis térfogat miatti gyors gázkicserélődés, jelentősen lecsökkenti a rendszer válaszidejét, lehetővé téve gyors változások nyomon követését. További előnyük hogy használatukkal nagy fotoakusztikus jel érhető el. Érzékenységük mégis elmarad a rezonáns kamrákétól, mivel a környezeti zaj kis frekvenciákon igen nagy. A nem-rezonáns kamrákat ezért főként olyan fényforrások esetén alkalmazzák, amelyek csak alacsony frekvencián modulálhatók.

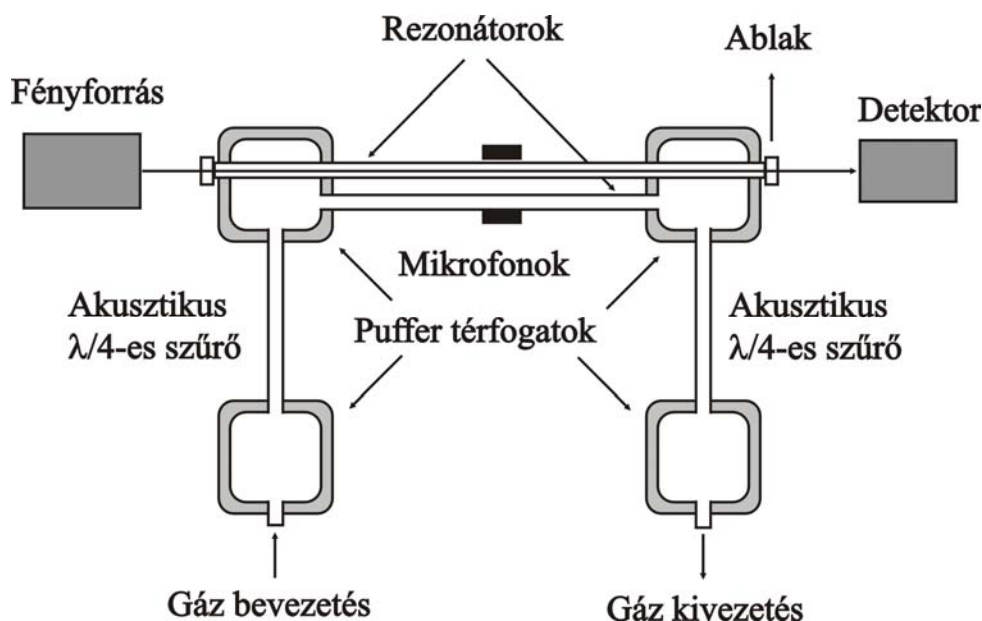
A kHz-es frekvenciatartományban elektronikusan modulálható diódalézerek megjelenése óta a rezonáns fotoakusztikus kamrák alkalmazása terjedt el. A rezonáns kamrákban a fényforrás modulációja a kamra egy kiválasztott rezonanciafrekvenciáján történik. Ebben az esetben, a kamrában állóhullám alakul ki, melynek intenzitás-eloszlása az akusztikus módusok térbeli eloszlását követi. A rezonáns fotoakusztikus detektálás során leggyakrabban alkalmazott

hengerrezonátorban, longitudinális, radiális, azimutális és ezek súlyozott kombinációi gerjeszthetők. A rezonáns erősítés mértékét, azaz azt, hogy a kialakult állóhullám amplitúdója hányszorosa a rezonanciafrekvenciától távoli modulációs frekvencia esetén keletkező hangjel amplitúdójának, a kamra jósági tényezője (Q) adja meg. A fotoakusztikus jel frekvenciafüggésből, a rezonanciagörbe alapján, a kamra jósági tényezője a rezonanciafrekvencia és a rezonanciagörbe felérték-szélességének hányadosaként számítható ki. Hengerrezonátorok esetében akár 1000-szeres rezonáns erősítés is elérhető, viszonylag nagy akár 10 cm átmérőjű rezonátort alkalmazva és az első radiális vagy azimutális módust gerjesztve [126]. A nagy rezonáns erősítés a 2.12. és 2.16. egyenlet szerint növeli a mérőrendszer által elérhető érzékenységet. Ennek ellenére nagy rezonáns erősítésű fotoakusztikus kamrákat főleg szén-dioxid lézeres fotoakusztikus berendezésekben laboratóriumi körülmények között használnak, ipari és környezeti alkalmazásuk igen ritka. Ennek oka, hogy nagy Q faktor esetén lecsökken a rezonanciagörbe felérték-szélessége, így a rezonancia frekvencia pontos beállítása és a mérés során bekövetkező változásának nyomon követése válik szükségessé, ami a rendszert rendkívül bonyolulttá teszi [127].

A diódalézeres fényforrást alkalmazó fotoakusztikus rendszerekben általában kisebb néhány milliméter átmérőjű és néhány cm hosszúságú longitudinális hengerrezonátorokat alkalmaznak, amelynek jósági tényezője ~ 10 . Ebben a konstrukcióban a rezonancia többnyire az első longitudinális rezonanciához (azaz, a $(0,0,1)$ módushoz) tartozó frekvencia, melynek értékét (f_0) a következő egyenlet adja meg.

$$f_0 = \frac{c}{2(L + \Delta L)} \quad (2.17)$$

Ahol, c a hangsebesség (m/s), L a rezonátor hossza (m), ΔL pedig az ún. végkorrekció nyílt végű rezonátor esetén [127]. A kamra rezonanciafrekvenciája a hang terjedési sebességén keresztül, elsősorban a mintagáz összetételétől függ, de a mérendő gáz fizikai tulajdonságainak is függvénye (pl. hőmérséklet, nyomás stb.). A hang terjedési sebessége a hőmérsékletnek nem lineáris függvénye [127, 128]. Az első longitudinális móduson rezonáns hengerrezonátoros kamra sematikus ábrája látható a 2.6. ábrán. A kamra tartalmaz egy 40 mm hosszú, 4 mm átmérőjű rezonátort. Az ilyen rezonátorban kialakuló állóhullám hossza a rezonátor hosszának kétszerese, legnagyobb kitérése (amplitúdója) pedig a rezonátor közepére esik, ahol a mérőmikrofon van elhelyezve. A fotoakusztikus jelet keltő lézernyaláb az antireflexiós réteggel bevont ablakon keresztül, a hengerrezonátor hosszanti tengelye mentén halad keresztül a mintatéren.



2.6. ábra: Hengerrezonátoros, differenciális mérőkamra elvi vázolata.

A külső-és a gázáramlás okozta zajt az akusztikus kamrában elhelyezett akusztikus szűrők, és puffer térfogatok csökkentik, alkalmassá téve a rendszert ipari és légköri körülmények közötti érzékeny mérésekre. A legegyszerűbb akusztikus szűrő, két egyenlő hosszúságú csőből áll, melyek átmérői között nagy (legalább 10-szeres) különbség van. Az ilyen szűrő zajátviteli spektruma (frekvenciafüggése), minimumot mutat a következő frekvencia közelében.

$$f = \frac{c}{4(L_{sz} + \Delta L)} \quad (2.18)$$

Ahol L_{sz} a szűrőt alkotó csövek hossza (m). Az ilyen akusztikus szűrőket $\lambda/4$ -es szűrőknek is nevezik. Az első longitudinális módust gerjesztő hengerrezonátoros rendszerek esetén, a szűrő csöveinek hosszát a hengerrezonátor hosszának felére kell méretezni, hogy a kamra rezonancia frekvenciájának közelébe eső zajt kiszűrje. A fent ábrázolt konstrukcióban a hengerrezonátor mellett egy másik azonos geometriájú rezonátor van elhelyezve. A két rezonátorban elhelyezett mikrofonok jelét differenciálisan mérve a gáz áramlásából származó zaj tovább csökkenthető.

Mikrofon. A lézer által generált fotoakusztikus jelet leggyakrabban elektrét mikrofonokkal detektálják. Az elektrét mikrofonok előnye kis méretük és alacsony áruk mellett, hogy érzékenységük (10–50 mV/Pa) megfelelően nagy. Diódalézeres fényforrás és elektrét mikrofon alkalmazásával számos gázkomponens, így például a vízgőz, metán, kén-hidrogén, vagy ammónia, ózon esetében ppm vagy ppm alatti kimutatási határ érhető el [94–104].

Az utóbbi néhány évben kezdett elterjedni az ún. optikai mikrofonok fotoakusztikus rendszerekben történő alkalmazása [129]. Bár az optikai mikrofonok érzékenysége akár két nagyságrenddel is jobb lehet, stabilitásuk azonban jelentősen elmarad az elektrét mikrofonokéhoz képest, így környezeti alkalmazásukra még várni kell.

Gázkezelés. Az léghőri aeroszolok vizsgálatának egyik kritikus eleme a reprezentatív mintavétel biztosítása. Biztosítani kell, hogy a mintatérbe jutó aeroszolat tartalmazó gázelegy porkoncentrációját és annak méreteloszlását a mintavétel során fellépő áramlási folyamatok ne változtassák meg. A gondosan tervezett gázkezelő-rendszer méreteloszlás-átviteli karakterisztikája a léghőri aeroszolok tipikus mérettartományában ($0,01 \mu\text{m} > 10 \mu\text{m}$) egységnyi kell, hogy legyen az adott műszer áramlási sebessége mellett. A léghőri, in-situ, mintavétel mellett a mintavételi cső hosszának és görbületi sugarának minimalizálásával és az áramlási sebesség lamináris tartományban tartásával ez a feltétel teljesíthető. Mesterségesen generált léghőri vagy modell aeroszolok mintavételezése esetén, ahol a mintavétel egy adott átmérőjű csőben (d_g) adott áramlási sebességgel (v_g) rendelkező gázelegyből a mérőműszer adott átmérőjű bementi csőjén (d_m), adott áramlási sebességű (v_m) mintavételezéssel történik, a reprezentatív mintavétel feltétele csak ún. izokinetikus mintavételezés ($v_m \sim v_g$) mellett biztosítható. Az izokinetikus mintavételezés feltételei a mérőműszer optimális térfogatáramának figyelembevételével a leszívócsőnk gondos tervezésével biztosíthatóak. Ennek a módszernek a hátránya, hogy a mintavétel során a térfogatáramokban bekövetkezett változások nem kontrolálhatók. Az izokinetikus mintavételezés dinamikus kontrolljára számos eljárás létezik (Prandtl cső, null-nyomás szonda, sebesség és térfogatáram szonda). Ezeknek az eljárásoknak a részletes ismertetése a dolgozat témájától messze vezetne, ezért ezt itt nem részletezem. Az izokinetikus mérési kondícióktól való eltérés okozta hiba exponenciálisan csökken a mintavételezett részecskék karakterisztikus méretével. Mivel a léghőri előforduló abszorpcióval rendelkező aeroszolok tipikusan a finom mérettartományba ($> 0,5 \mu\text{m}$) esnek, az optikai abszorpciómérő műszerek gázkezelésének tervezésénél csak ritkán alkalmazzák a mintavételezés fent említett dinamikus kontrollját.

2.5. Légtörri aeroszol abszorpciójának valós idejű meghatározása során felmerülő analitikai és mérés-technikai problémák

Az abszorpcióval rendelkező aeroszokok klímára gyakorolt hatásuk mellett az emberi egészségre és a láthatóságra is jelentős befolyással bírnak [130–141]. A különböző területeken kifejtett hatásokról, illetve annak mértékéről származó ismereteink azonban csak korlátozottan vagy nagy bizonytalansággal állnak rendelkezésünkre [7, 12, 110]. A bizonytalanságok részben a megfelelő mérőműszer hiányára, részben pedig a mért értékek interpretációjának (a légtörri-aeroszol rendszer kölcsönhatásaiból származó) bizonytalanságára vezethetők vissza [110]. A légtörri aeroszokok abszorpciójának a mérése az egyik legnehezebb mérés-technikai feladat, mivel a fény-aeroszol kölcsönhatás során az abszorbeált foton nem, csak az abszorpció-indukált fizikai folyamatok (pl. a törésmutató-, hőmérséklet-, vagy nyomás-változás) mérhetők közvetlenül. További mérés-technikai problémát jelent, hogy az aeroszokok abszorpciója méret és alakfüggő, így a mért adatok pontos interpretációjához, más mérési adatokkal való összevetéséhez e paraméterek független mérése szükséges. Nehézséget jelent továbbá, hogy nem létezik standard konverziós faktor a mért optikai abszorpció és a vizsgált aeroszolegy tömegre vonatkoztatott abszorpciós koefficiense között, így az abszorpció méréséből származtatott koncentrációértékek csak nagy bizonytalansággal határozhatóak meg [12].

A légtörriben lévő aeroszokok más aeroszokokkal keveredhetnek, kondenzációs magvakként viselkedhetnek, légtörri gázmolekulákkal kölcsönhatásba léphetnek, stb. [12, 18], így spektrális tulajdonságaik még rövid életidejük alatt is jelentősen változhatnak, ami jelentősen korlátozza a mérési eredmények interpretációját és más mérésekkel való összevetetőségét. A légtörri-aeroszol kölcsönhatások jelentősen befolyásolhatják az aeroszokok spektrális tulajdonságait [12, 18, 122, 142–146].

Az előző fejezetben részletesen ismertetett abszorpciómérő műszerek megbízhatósága, illetve alkalmazhatósága erősen korlátozott tipikusnak tekinthető (klímareleváns) légtörri körülmények között ($SSA \sim 0,9$, $b_{abs} < 10 \text{ Mm}^{-1}$, $c_{abs} < 200 \text{ ng}$). A különbségi módszert (2.1.2. fejezet) érzékenysége és pontossága nagy koncentrációjú, a kibocsátás forrásához közeli korom aeroszokok mérésére, és más aeroszol mérő rendszerek kalibrációjára korlátozza [7, 106, 111, 116]. A könnyű kezelhetősége, több hullámhosszon működő, hordozható kivitele miatt napjainkban rutinszerűen alkalmazott filteres aeroszokmérő műszerek (PSAP, Aethalometer) mért adatainak pontossága erősen függ a mért aeroszolegy összetételétől [69,

84, 86]. Általános érvényű, összetétel-független korrekciós eljárás a filteres mintavevő műszerekre nem létezik [12]. Reid és munkatársai laboratóriumi körülmények között különböző filteres mérési módszerek összehasonlítását végezték el [146] és azt tapasztalták, hogy már az azonos mintákon egyidejűleg végzett mérések eredményei is 20–40%-os eltérést mutattak. Független mintavétel esetén az eltérés a 300%-ot is elérte [146]. Mai ismereteink szerint a filteres technikák alkalmazása során kapott abszorpció akár kettes faktorial is eltérhet a valós értéktől függetlenül az alkalmazott kalibráló és korrekciós eljárástól. A filteres aeroszolmérő műszerek fejlesztésének középpontjában ezért a kalibrálási és korrekciós eljárások tökéletesítése áll [84, 86].

A fotoakusztikus spektroszkópia jelenleg az egyetlen mérőmódszer, amely képes az aeroszolat természetes állapotukban, összetétel-független módon detektálni [24]. Kiváló adottságai ellenére csak napjainkban jelentek meg a tipikus légköri körülmények között is megbízhatóan működő fotoakusztikus aeroszolmérő műszerek [19, 31, 64, 92, 109, 121]. A fotoakusztikus aeroszolmérő rendszerek érzékenysége az alkalmazott fényforrás fényteljesítményétől, míg megbízhatósága az alkalmazott kalibrációs eljárástól függ. Az utóbbi években publikált fotoakusztikus aeroszolmérő rendszerek megbízhatósága 5-10% közötti, míg a legkisebb kimutatható abszorpciós koefficiens 1 Mm^{-1} [19, 92, 109]. Lewis és munkatársai publikáltak először az abszorpciós spektrum vizsgálatára is alkalmas több-hullámhosszon működő fotoakusztikus aeroszol detektort [122].

A BrC összetevők jelentőségének felismerése előtt a grafitos szerkezettel rendelkező szervesetlen kormot gondolták dominánsnak a légköri aeroszolok abszorpcióval rendelkező frakciójában [8]. Mivel a BC aeroszolok nagy abszorpcióval rendelkeznek a látható hullámhossz tartományban, hullámhosszfüggésük pedig jól definiált ($b \sim 1$), a BC aeroszolok abszorpciójának méréséhez elméletileg csak egy, a látható tartományban működő fényforrásra van szükség. Ezzel szemben az újonnan felfedezett BrC aeroszolok spektrális válaszában közös jellemzője, a kémiai összetételfüggő, a rövidebb hullámhosszak felé folytonosan és gyorsulva növekvő abszorpció, aminek nagy felbontású méréséhez a látható és az UV-tartományban több-hullámhosszon működő mérőműszerre van szükség [7, 12]. Számos publikáció bizonyította hogy a BrC aeroszolok tömegkoncentrációja akár a 30-50%-át is kiteheti a teljes porkoncentrációnak. Mivel a változatos összetételű BrC aeroszolok nem, vagy csak alig rendelkeznek abszorpcióval, így a látható tartományban, egy hullámhosszon működő abszorpciómérő műszerek nem érzékelik, vagy legalábbis jelentősen alábecsülhetik a BrC frakció tömegkoncentrációját, illetve a BrC frakciót tartalmazó elegy UV fényelnyelését [8, 7, 12, 16]. A jelenleg elérhető több-hullámhosszú filteres aeroszol mérő műszerek (PSAP,

Aethalometer) elméletileg alkalmasak a BrC frakció terepi körülmények közötti detektálására [61, 62]. A BrC aeroszlok spektrális tulajdonságai miatt a műszerek fejlesztésénél a több hullámhosszú, UV hullámhosszakon is üzemelő fényforrások kerültek az érdeklődés középpontjába. A jelenleg elérhető több-hullámhosszú műszerek forrásazonosító képességét az alkalmazott fényforrás legrövidebb hullámhossza döntő mértékben meghatározza.

A légköri aeroszlok abszorpciójának méréséhez tehát számos mérés technikai és analitikai bizonytalanság kapcsolódik. A bizonytalanságok csökkentésére irányuló fejlesztéseket nagy tudományos érdeklődés övezi. A BrC frakció jelentőségének felismerésével a műszerek fejlesztésének iránya a bizonytalanságok csökkentése mellett a több-hullámhosszon üzemelő fényforrások fejlesztésének és rendszerbe integrálásának az irányába is kiterjed. A fotoakusztikus mérő módszer az egyetlen, amely képes megfelelő érzékenységgel az aeroszlok abszorpciójának mérésére az aeroszlok természetes, levegőben diszpergált állapotában. Ezért a több-hullámhosszon működő fotoakusztikus mérő műszerek fejlesztése az aeroszol kutatások egyik legnagyobb érdeklődéssel kísért területe.

3. Célkitűzések

A légköri koromfrakció spektrális sajátosságainak vizsgálata elsősorban a klímára gyakorolt hatása miatt évtizedek óta a tudományos érdeklődés középpontjában áll. Napjainkban ez az érdeklődés, köszönhetően az újonnan kimutatásra került változatos spektrális sajátosságokkal bíró szerves korom összetevőknek, illetve annak a felismerésnek, hogy légköri aeroszolegy egészségügyi hatásáért főként a koromfrakció felel, tovább fokozódott. Ugyanakkor a koromfrakció spektrális tulajdonságairól szerzett ismereteink, részben a terepi körülmények között megbízhatóan működő, megfelelő szelektivitással és érzékenységgel rendelkező mérőműszerek hiánya miatt, meglehetősen pontatlanok. Jelenleg a fotoakusztikus spektroszkópia az egyetlen méréstechnikai eljárás, amely a korom aeroszolk abszorpciós sajátosságainak megbízható meghatározását lehetővé teszi [24]. Ennek ellenére a fotoakusztikus elven működő aeroszolmérő műszerek rutinszerű alkalmazása a mai napig várat magára, aminek legfőbb oka egyrészt a több hullámhosszon üzemelő, UV-hullámhosszakat is tartalmazó, elektromosan modulálható, megfelelő fényteljesítménnyel és nyalábprofilal rendelkező, terepi körülmények között is megbízhatóan működő fényforrás hiánya, továbbá a fotoakusztikus aeroszolmérő rendszerek kalibrációjával kapcsolatban felmerülő bizonytalanságok.

A Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportjának eredményei igazolják, hogy a fotoakusztikus spektroszkópia szélsőséges terepi körülmények és ipari alkalmazások között is alkalmas lehet nagy mérési pontosságot igénylő mérési feladatok elvégzésére. Ugyanakkor a kutatócsoportban korábban megépített fotoakusztikus aeroszolmérő műszer alkalmazhatóságát a műszer kimutathatósági határa, megbízhatósága és gázfázisú keresztteffektusokra való érzékenysége csakis magas koncentrációjú, erősen fényelnyelő korom aeroszolk speciális laboratóriumi körülmények közötti vizsgálatára korlátozza.

Ezek alapján ***célul tűzöm ki a légköri korom aeroszolk abszorpciós spektrumának szelektív meghatározására alkalmas fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer megépítését, és gyakorlati alkalmazhatóságának biztosítását mind laboratóriumi, mind terepi körülmények között.***

A kitűzött cél eléréséhez az alábbi részfeladatokat kell elvégezni:

1. Széles hullámhossz-tartományon szimultán méréseket biztosító fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer tervezése és megépítése, ami alkalmas mesterségesen generált vagy rediszpergált légköri aeroszokok abszorpciós spektrumának valós idejű megbízható vizsgálatára.
2. Hullámhossz-független, zajlimitált gázfázisú kalibráció elvének kidolgozása és megvalósítása, a fotoakusztikus aeroszolmérő rendszerbe történő integrálása, majd a gázfázisú kalibráció aeroszokok abszorpciójának meghatározására való alkalmazhatóságának igazolása. A rendszer karakterisztikus paramétereinek meghatározása.
3. A rendszer alkalmazhatóságának igazolása korom-aeroszol abszorpciós spektrumok megbízható, szelektív meghatározásához, valamint ehhez kapcsolódóan kontrollált, laboratóriumi körülmények között mesterségesen előállított, eltérő kémiai összetétellel rendelkező aeroszol típusokon történő mérések tervezése és elvégzése.
4. A mérőműszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságának biztosítása: a gáz fázisú keresztjeffektusok fotoakusztikus jelre gyakorolt hatásának megszüntetése; az érzékenység és stabilitás további növelése.
5. A mérőműszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságának igazolása különböző helyszíneken és meteorológiai körülmények között végzett terepi mérésekkel.

4. Új tudományos eredmények

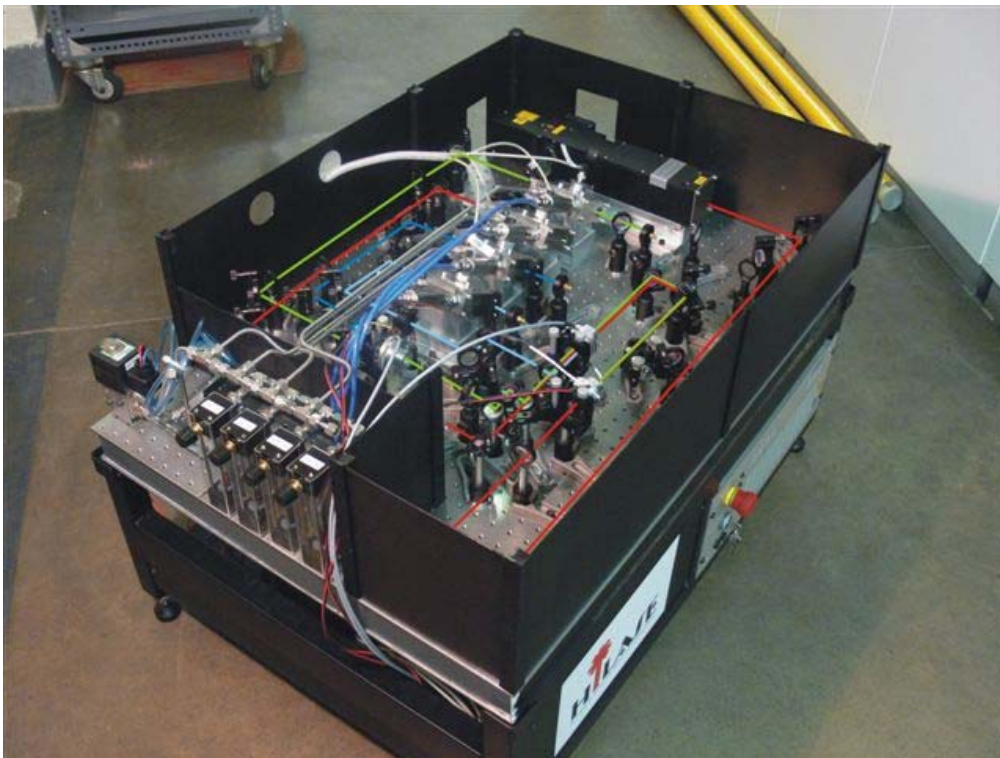
4.1. Széles hullámhossztartományon üzemelő fotoakusztikus rendszer fejlesztése

A légköri aeroszolok abszorpciójának méréséhez kapcsolódó, az előző fejezetekben részletesen elemzett mérés technikai és spektroszkópai bizonytalanságok miatt a több hullámhosszon üzemelő fotoakusztikus aeroszolmérő rendszerek fejlesztése és tesztelése az egyik legnagyobb figyelemmel kísért területe a légköri aeroszolok műszeres vizsgálatára irányuló kutatásoknak. Köszönhetően a diódalézerek elmúlt évtizedekre jellemző rohamos fejlődésének, az utóbbi években számos terepi körülmények között is megbízhatóan működő, dióda lézer fényforráson alapuló fotoakusztikus aeroszolmérő műszer került publikálásra a nemzetközi szakirodalomban [31, 92, 94, 109, 116]. Ezek a műszerek általában az elektromágneses sugárzás látható tartományának egyetlen hullámhosszán sugárzó fényforrással rendelkeznek, és a légköri aeroszolok szervesetlen korom hányadának mind az abszorpcióját, mind a koncentrációját képesek valós idejű mérésekkel megbízható módon meghatározni [94, 109, 116], az abszorpcióval rendelkező légköri összetevők valós idejű szelektív beazonosítására azonban nem alkalmasak [18, 24].

A dolgozatomban ismertetett méréseket egy általam kifejlesztett széles hullámhossztartományon belül négy jól elkülönülő hullámhosszon (266 nm, 355 nm, 532 nm, 1064 nm) üzemelő fényforrás és a fotoakusztikus kutatócsoportban gázfázisú mérésekre rutinszerűen alkalmazott fotoakusztikus kamrák alkalmazásával valósítottam meg. A mérőműszerben alkalmazott fotoakusztikus kamrák egymástól és a gerjesztés hullámhosszától független érzékenységének megbízható meghatározására kalibrációs eljárást dolgoztam ki. A kifejlesztett mérőműszer felépítését, az alkalmazott kalibrációs eljárást, és a prototípus laboratóriumi körülmények közötti tesztméréseinek eredményeit a következő alfejezetekben részletesen ismertetem.

4.1.1. Széles hullámhossz tartományon üzemelő fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer felépítése és tesztelése.

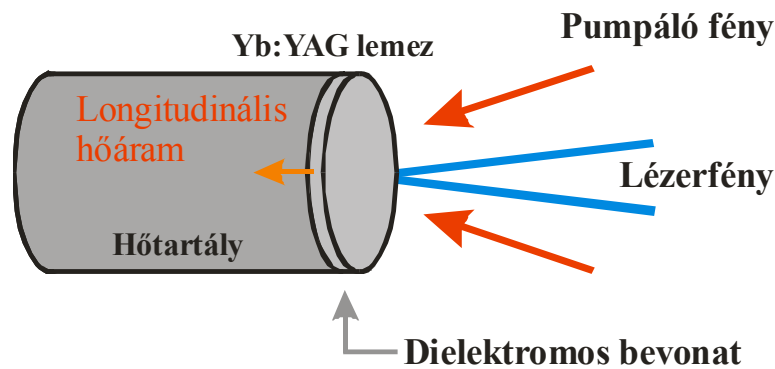
A dolgozatomban ismertetett méréseket egy, az SZTE Fotoakusztikus kutatócsoportjában általam kifejlesztett több hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő rendszerrel végeztem. A kifejlesztett mérőműszer prototípusának fényképe a 4.1. ábrán látható. A rendszer főbb elemei a többszörös frekvenciakonverzió alapuló, négy hullámhosszon sugárzó fényforrás, a munkacsoportban különböző gázok méréséhez rutinszerűen alkalmazott fotoakusztikus kamrák, a speciálisan a diszpergált állapotban lévő aeroszolok mintavételéhez kialakított gázkezelés és egy erre a célra kifejlesztett integrált mérésvezérlő elektronikai rendszer. Az alábbiakban a mérőrendszer főbb elemeit részletesen ismertetem.



4.1. ábra: A négy hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer prototípusa.

Fényforrás

A több hullámhosszon sugárzó fényforrást optikai úton, több lépcsős frekvenciakeltéssel valósítottam meg. Gerjesztő fényforrásnak egy dióda pumpált aktív tükrös Nd:YAG lézert alkalmaztam. A Nd:YAG lézerek új generációját alkotó aktív tükrös Nd:YAG lézerek lehetővé teszik az általunk elérni kívánt célalkalmazásnak megfelelő teljesítménysűrűség elérését, emellett megfelelő nyalábalakot biztosítanak. Az aktív tükrös lézerekben a lézerezősítést a rezonátor kicsatoló tükre (aktív tükör) végzi (ld. 4.2. ábra).



4.2. ábra: Az aktív tükrös Nd:YAG lézer működési elve

Az aktív tükör egy erbiummal szennyezett vékony YAG (Yttrium Aluminium Garnet) lemez, melynek vastagsága a gerjesztő (más néven pumpa) nyaláb átmérőjének tört része. Az aktív tükör hátsó része dielektromos réteggel van bevonva, így mind a pumpa, mind a lézer nyalábot reflektálja. A gerjesztés során az aktív tükrőben keletkező hő domináns része longitudinális irányban disszipálódik, amit a kicsatoló tükörhöz illesztett hőtartály vesz fel. Mivel a gerjesztés során az aktív tükrőben kialakuló transzverzális hőmérséklet-gradiens elhanyagolható, az aktív tükrös Nd:YAG lézerek nyalábintenzitásának térbeli eloszlása nagy fényteljesítmény mellett is közel Gauss-nyaláb alakú [147, 148]. A magas teljesítménysűrűség és közel ideális intenzitás-eloszlás miatt ($M^2 < 2$), az aktív tükrös dióda pumpált Nd:YAG lézerek ideális gerjesztő fényforrások optikai konverziókhöz [148]. A fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer fényforrásaként egy a Német JenOptik cég által forgalmazott aktív tükrös Nd:YAG lézer általunk átalakított verzióját alkalmaztam (Smaragd5M, OEM disc laser, JenOptik, Jena, Germany). Az alkalmazott lézer és legfontosabb működési paraméterei a 4.3. ábrán láthatók.



Smaragd5M

	Működési paraméter
Folyamatos üzemmód	
Kijövő teljesítmény	5 W
RMS stabilitás	2 %
Tipikus M^2 (max)	1,7 (2,1)
Nyaláb átmérő $2w_0$	1 mm
Tipikus divergencia	2,3 mrad
Q-csatolt mód	
Impulzus energia 5 kHz-en	> 0,25 mJ
Csúcsteljesítmény 5 kHz-en	> 2,7 kW
Impulzushossz 5 kHz-en	< 90 ns
Peak to peak stabilitás 5 kHz-en	< 2,5%
Impulzus energia 10 kHz-en	> 0,25 mJ
Csúcsteljesítmény 10 kHz-en	> 2,0 kW
Impulzushossz 10 kHz-en	< 100 ns
Peak to peak stabilitás 10 kHz-en	< 4%
Impulzus frekvencia	5 ... 50 kHz

4.3 .ábra: A Smaragd5M és spektrális tulajdonságai

A lézer frekvenciakonverziós hatásfokának növelése érdekében a JenOptik jénai (Németország) fejlesztő központjában kicseréltük a pumpáló lézert a cég egy másik, Smaragd8 típusú lézerének gerjesztő lézerére.

Az alkalmazott aktív tükrös Nd:YAG lézer alapharmonikusából (1064 nm) a rövidebb hullámhosszú felharmonikusok előállítására (532 nm, 355 nm, 266 nm) több lépcsőben optikai úton, frekvenciakonverziók sorozatán keresztül történik. A frekvenciakonvertált felharmonikusok spektrális tulajdonságai az alkalmazott nemlineáris kristályok és a gerjesztő nyaláb tulajdonságai is befolyásolják. A gerjesztő fényforrás (Nd:YAG) spektrális tulajdonságainak ismeretében a minél hatékonyabb frekvenciakeltés eléréséhez az alkalmazott nemlineáris kristályok megválasztása nagy körültekintést igényel.

A frekvenciakonverzióhoz használt nem lineáris kristályok kiválasztásánál elsődleges szempont volt a kiválasztott kristállyal adott gerjesztő paraméterek mellett elérhető konverziós hatásfok maximalizálása. Amennyiben a gerjesztő fénynyaláb teljesítménysűrűsége az adott kristály roncsolási küszöb értékénél kisebb, a frekvenciakonverzió hatásfoka a kristály nemlineáris együtthatójával arányos. Mivel a bemeneti (gerjesztő) fénynyaláb teljesítménysűrűsége - így a frekvenciakeltett nyaláb fényteljesítménye - fókuszálással tovább növelhető, az alkalmazott kristály szögteretlenség

értéke¹ szintén fontos szempontot játszott a kristály kiválasztásánál. Adott nemlineáris együttható mellett a magasabb szögtolerancia értékkel rendelkező kristállyal magasabb konverziós hatásfokot lehet elérni. Adott kristály esetén a szögtoleranciaérték ugyanakkor a felső korlátja is a fókuszáláson keresztüli fénytjeljesítménynövelésnek. A szögtolerancia értékénél nagyobb nyaláb divergencia esetén a négyzetes összefüggésnél kisebb ahhoz képest a különbséggel arányosan csökkenő konverziós hatásfok érhető el [149].

Az alkalmazott aktív tükrös Nd:YAG lézer nyalábparaméterei és a frekvenciakeltésre alkalmas kristályok optikai tulajdonságainak (roncsolási küszöb, szögtolerancia, effektív nemlineáris együttható) figyelembevételével a Nd:YAG felharmonikusainak előállítására kiválasztott nemlineáris kristályokat és azok tulajdonságait a 4.1. táblázat foglalja össze.

	Effektív nemlineáris együttható [pm/V]	Szögtolerancia [mrad/cm]	Roncsolási küszöbérték [J/cm ²]
LBO_I (1064nm→532nm)	0,83	6,54	45 @1064 nm
LBO_II (1064nm+532nm→355nm)		15,27	25 @532 nm 21 @355 nm
BBO (532nm→266nm)	1,75	0,19	>2,5 @532 nm >1 @266 nm

4.1. táblázat: A fényforrásban alkalmazott nem lineáris kristályok és karakterisztikus tulajdonságaik.

Adott bementi nyalábparaméter és kristálytípusok esetén a generált felharmonikusok (532 nm, 355 nm, 266 nm) fénytjeljesítményeinek maximalizálására gondosan tervezett optikai elrendezés szükséges. A Smaragd5M nyalábparaméterei és az alkalmazott kristályok optikai tulajdonságai ismeretében a Gauss nyalábok terjedésére vonatkozó paraxiális közelítést alkalmazva megterveztem a négy hullámhosszú fényforrás előállításához szükséges optikai elrendezést.

A tervezés során alkalmazott számítások részleteit nem, csak a tervezés során alkalmazott legfontosabb célkitűzéseket és az ezek eléréséhez alkalmazott eszközöket ismertetem.

¹ Szögtolerancia: a fázisillesztés szögének függvényében ábrázolt, egyre normált frekvenciatöbbszörözött fényintenzitás félértékszélessége.

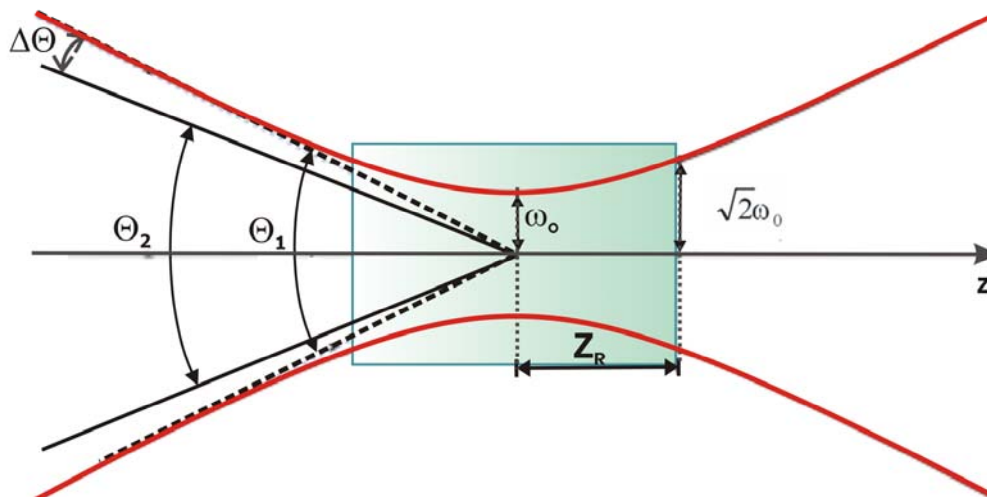
Az egyes hullámhosszakon elérhető maximális fénytéljesítmény elérése. A fotoakusztikus alapegyenlet szerint (2.12. egyenlet) a diszpergált állapotban lévő aeroszol minta fotoakusztikus válaszána nagysága az alkalmazott fényforrás fénytéljesítményével egyenes arányban áll. A négy hullámhosszon üzemelő fotoakusztikus aeroszolvérő rendszer fényforrásának tervezésénél ezért az egyes hullámhosszakon elérhető fénytéljesítmények maximalizálása volt az elsődleges szempont.

Az egyes hullámhosszakon elérhető fénytéljesítmény maximalizálását a bemeneti (gerjesztő) nyaláb *fókuszálásával* és az alkalmazott *kristály hosszának optimalizálásával* értem el.

Adott divergenciával rendelkező (fókuszált) gerjesztő nyaláb esetén a konverziós hatásfok akkor a legnagyobb, ha a kristály térfogatát a kristály hosszanti tengelyére merőleges síkra szimmetrikusan világítjuk ki és a kristály hosszát a fókuszált Gauss-nyaláb Rayleigh hosszának (Z_r) kétszeresére méretezzük (4.4. ábra) [149].

Relatív fénytéljesítmény- növekedés elérése a rövidebb hullámhosszak felé. Gaussos térbeli eloszlással rendelkező gerjesztő nyaláb esetén a frekvenciakonverzió hatásfoka (a gerjesztő nyalábalak szimmetria tulajdonságait megtartó gerjesztett nyaláb mellett) tipikusan 20-30% alatti érték. A többszörös frekvenciakonverzió alapuló fényforrások felharmonikusainak fénytéljesítménye ezért (az alapharmonikus fénytéljesítményéhez képest) jelentős ütemben csökken a rövidebb hullámhosszak felé. Továbbá az abszorpciós spektrumon keresztüli forrásazonosítás hatásfoka, köszönhetően a korom aeroszolóokra jellemző, a rövidebb hullámhosszak felé folytonosan, de az összetételtől függő mértékben gyorsulva növekvő abszorpciós spektrumuknak, az UV tartományban nagyobb [7, 12, 18,]. Mindezek miatt a megfelelő érzékenységu és szelektivitásu több hullámhosszon üzemelő aeroszolvérő rendszer fényforrásának tervezésekor az egyes hullámhosszakon elérhető maximális fénytéljesítmény mellett a rövidebb hullámhosszak felé történő relatív teljesítménynövekedés is fontos szempont volt.

A rövidebb hullámhosszak felé történő relatív teljesítménynövekedést a fókuszált nyaláb *divergenciájának* és a *kristály szögtoleranciájának illesztésével*, a frekvenciakonverziókban résztvevő *bemeneti (gerjesztő) nyalábok intenzitásarányainak optimalizációjával* értem el.



4.4. ábra: A kristály hosszának és szögtolerancia illesztésének sematikus rajza. Z_R a fókuszált nyaláb Rayleigh hossza, Θ_1 a kristály szögtolerancia értéke által meghatározott szög. Θ_2 a fókuszált Gauss-nyaláb divergenciája, ω_0 a fókuszált Gauss-nyaláb nyakának átmérője.

Az alkalmazott aktív tükrös Nd:YAG lézer alapharmonikusából (1064 nm) a felharmonikusok (532 nm, 355 nm, 266 nm) előállítására több lépcsőben frekvenciakonverziók sorozatán keresztül történik. A frekvenciakonverzió hatásfoka a gerjesztő nyaláb intenzitás-eloszlásának is függvénye [149]. Az alkalmazott aktív tükrös Nd:YAG lézer fénynyalábjának intenzitás-eloszlása elliptikus Gauss-függvénnyel közelíthető. Mivel a gerjesztett második felharmonikus, mind a harmadik mind a negyedik felharmonikus keltése során gerjesztő fényforrásként van jelen (lásd 4.5. ábra), a konverziós hatásfok növelését a rövidebb hullámhosszokon - a fentebb már említett - szögtolerancia illesztésével ($\Delta\Theta \sim 0$ a 4.4. ábrán.) maximalizáltam. Ezzel az eljárással az adott gerjesztő fénytéljesítmény mellett maximális frekvenciakonverziós hatásfok érhető el úgy, hogy a gerjesztett nyaláb intenzitás-eloszlásának szimmetriatulajdonságai hasonlóak maradnak a gerjesztő nyaláb szimmetriatulajdonságaihoz.

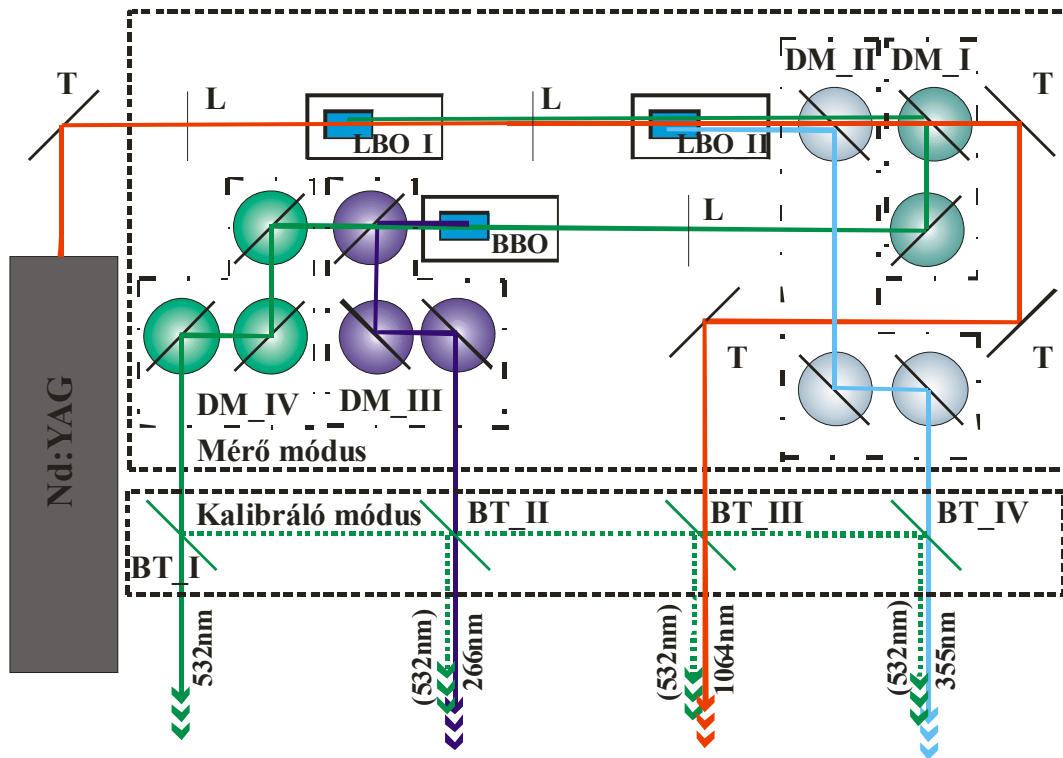
Mivel az alkalmazott többszörös frekvenciakonverziós eljárás során a magasabb rendű felharmonikusok előállítása az alacsonyabb rendű felharmonikusok segítségével történik, a felharmonikusok rendjének emelkedésével az elérhető maximális fénytéljesítmény jelentősen csökken. A fényforrás tervezésekor ezért fontos szempont volt, hogy a rendszer megfelelő érzékenysége a rövidebb hullámhosszokon is biztosítva legyen. A fényforrás tervezésének egyik első lépéseként ezért meghatároztam az egyes hullámhosszokon tipikus légköri körülmények mellett elérendő minimum érzékenységhez szükséges fénytéljesítményeket. A számolásnál az IPCC által 2005-ben közzétett globális átlagos abszorpciós hatáskeresztmetszetet ($7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ 550 nm hullámhosszon), az abszorpcióval rendelkező légköri

aeroszolk városi környezetben tipikusnak tekinthető koncentrációját (néhány $\mu\text{g}/\text{m}^3$), és a szervesetlen koromra jellemző Ångström-együtthatót ($b \sim 1$) használtam. A kimutathatósági határ eléréséhez szükséges fénytjeljesítmények meghatározásához a kutatócsoportban rutinszerűen alkalmazott fotoakusztikus detektor kamraállandóját ($6 \times 10^{-4} \text{ nV}/(\text{Mm}^{-1} \times \text{mW})$) és tipikus zajértékeit ($\sim 30\text{--}40 \text{ nV}$) használtam. Az egyes hullámhosszakon megkövetelt Mm^{-1} dimenziójú kimutathatósági határt és az ezek eléréséhez szükséges minimum fénytjeljesítményeket a 4.2. táblázatban foglaltam össze.

	Hullámhossz [nm]			
	1064	532	355	266
Kimutatandó optikai abszorpció [Mm^{-1}]	8	16	22	31
Szükséges fénytjeljesítmény [mW]	28.5	12.7	7.5	4.6

4.2. Táblázat: Abszorpcióval rendelkező légtéri aeroszolk városi környezetre jellemző összetétel és koncentráció viszonyai által adott hullámhosszhoz tartozó kimutathatósági határ és az eléréséhez szükséges minimális fénytjeljesítmény.

A fényforrás tervezése során az egyes hullámhosszakon minimálisan szükséges fénytjeljesítmények elérése mellett a magasabb rendű felharmonikusok fénytjeljesítményének a maximalizálása volt a cél, akár az alacsonyabb rendű felharmonikusok rovására is. A fenti elvek mentén tervezett optikai elrendezés sematikus ábrája látható a 4.5. ábrán. Az ábrán látható elrendezésben az egyes hullámhosszakon sugárzó fényforrások térbeli elkülönítése hullámhosszfüggő transzmisszióval és reflexióval rendelkező ún. dikroikus tükrök segítségével történt (DT_I-DT_IV). Mivel a dikroikus tükrök transzmissziója/reflexiója az adott hullámhosszakon tipikusan 95-97% közötti érték, a különböző hullámhosszúságú nyalábok szétválasztásának hatásfokát több egymás után helyezett dikroikus tükörrel növeltem. Az ábrán a különböző hullámhosszakhoz tartozó fényutakat és az eltérő spektrális átviteli tulajdonságokkal rendelkező dikroikus tükröket különböző színekkel jelöltem. Az ábrán BT_I-BT_IV-vel jelölt a második felharmonikus (532 nm) fénynyaláb útjába helyezett billenthető (azaz a fényútjából egyszerűen kibillenthető, majd oda nagy pontossággal visszabillenthető) tükrök a rendszer kalibrálhatóságának biztosítására lettek beépítve. Segítségükkel a fotoakusztikus kamrák egymástól függetlenül 532 nm-en gerjeszthetők.



4.5. ábra: A négy hullámhosszon üzemelő fényforrás schematikus rajza. DM_I: dikroikus tükrök (HT@1064 nm, HR@532 nm); DM_II: dikroikus tükrök (HT@1064 nm és 532 nm, HR@355 nm); DM_III dikroikus tükrök (HT@532 nm, HR@266 nm); DM_IV dikroikus tükrök (HT@266 nm, HR@532 nm); L: lencse; T: tükör; BT_I-BT_IV: bilenthető tükrök; --- 1064 nm; --- 532 nm; --- 355 nm; --- 266 nm

A fényforrás a BT_I tükör állásának megfelelően így két üzemmódban (kalibráló, mérő) működtethető. A fényforrás kalibráló üzemmódjának szerepét részletesen elemzem a 4.1.2. fejezetben.

Fotoakusztikus kamra

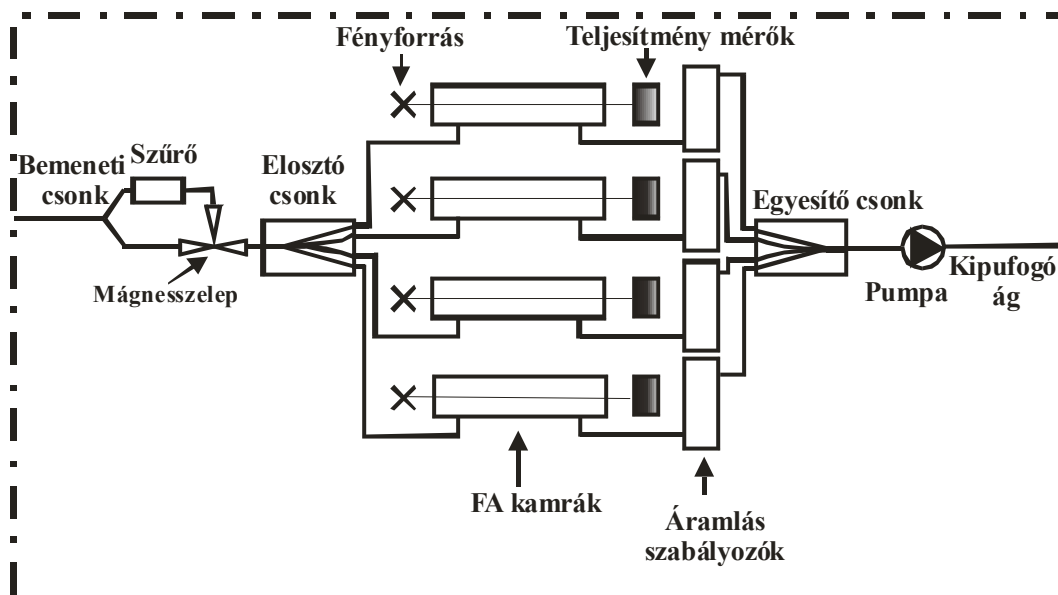
A fotoakusztikus aeroszolmérő rendszerben a jelkeltés a 2.1.2. fejezetben már bemutatott, a Kutatócsoportban rutinszerűen alkalmazott hengerrezonátoros fotoakusztikus kamrákban történt. A fotoakusztikus aeroszolmérő műszerben alkalmazott kamra egyrezonátoros elrendezésben került beépítésre. Az általam használt elrendezésben a fotoakusztikus jelkeltés során a kamra (0,0,1) sajátfrekvencia módusa kerül gerjesztésre; a fotoakusztikus jelet a rezonátor közepén elhelyezett ~50 mV/Pa érzékenységű Knowles Electronics EK 23028 típusú elektret mikrofon méri. A kamra az aeroszolat tartalmazó gázminta fizikai tulajdonságai (hőmérséklet és gázösszetétel) által meghatározott rezonanciafrekvencián a legérzékenyebb. Mivel a légköri aeroszol mérések mind terepi mind laboratóriumi körülmények között rendszerint levegőben történnek, a kamra méretezését a levegő fizikai

tulajdonságainak figyelembevételével határoztam meg. A hengerrezonátor hosszát a hang terjedési sebessége levegőben, átmérőjét a gerjesztő nyaláb átmérője, míg a hengerrezonátor végeihez csatlakoztatott puffertérfogatok méreteit a nyílt végű rezonátorok ún. végkorrekciója határozza meg. A kamra méreteit egy fotoakusztikus kamratervező program (PA_Design) segítségével számoltam ki.

A gerjesztő fénynyaláb optikai ablakokon keresztül jut be, illetve távozik a mintatérből. Az ablakokon fellépő veszteségek (abszorpció, felületi reflexió) minimalizálására az ablakok anyagának a gerjesztés hullámhosszától függő gondos megválasztására (abszorpció csökkentése), illetve a felületük antireflexiós réteggel való bevonására volt szükség. Az 1064, 532, 355 nm-es gerjesztés esetén BK7, míg 266 nm-en szennyezett szilícium alapú (UVFS) ablakokat alkalmaztam, amelyek az adott gerjesztés és a kalibráció hullámhosszain speciális, kettős antireflexiós réteggel voltak bevonva.

Gázkezelés

A négy hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő rendszerben alkalmazott gázkezelő rendszer sematikus ábrája látható a 4.6. ábrán.



4.6. ábra: A fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer gázkezelésének sematikus rajza

A gázkezelő rendszer biztosítja a mérendő aeroszolt is tartalmazó, továbbá az aeroszol-mentes (a beépített részecskeszűrőn keresztül vezetett gázminta), illetve a kalibráló gázelegy (5 ppmv

NO₂ szintetikus levegőben) folyamatos áramlását a mérőkamrákban. A folyamatos gázáramot egy membrán pumpa biztosítja. A gázkezelő rendszer egyes elemeit összekötő csövek rozsdamentes acélból készültek. Az áramlás során esetlegesen fellépő aeroszol veszteségek minimalizálására az alkalmazott csövek hosszát és a görbületi sugarukat minimalizáltam. A bemeneti csonkon belépő gázáramot a gázkezelő rendszer egy kis hajlásszögű elosztóval kettéosztja. Az egyik ágban a minta egy Balston DFU típusú, mikroporozus szerkezetű részecszeszűrőn halad keresztül. Ezután a két ág egy elektronikusan vezérelt háromutas mágnes-szelepből egyesül. A mágnes-szelep állásainak változtatásával biztosítható a fotoakusztikus háttérjel (aeroszolmentes gázelegy) és a fotoakusztikus jel (aeroszolt is tartalmazó gázelegy) jelének egymástól független detektálása.

A mágnes-szelep után a (a mágnes-szelep állásának megfelelő) gázelegy egy speciálisan erre a célra tervezett elosztófejbe kerül (4.7. ábra).



4.7. ábra: A fotoakusztikus rendszerben alkalmazott speciális elosztócsonk.

Az elosztófej a gázmintát négy részre osztja. Az így szétosztott minta rozsdamentes csöveken keresztül kerül a fotoakusztikus kamrákba. Az elosztó szimmetrikus elrendezése, és kis hajlásszöge biztosítja, hogy egyforma áramlási sebesség mellett a fotoakusztikus kamrákba jutó aeroszolok méreteloszlása és koncentrációja az egyes kamrákban egyforma legyen. A fotoakusztikus kamrák mögött elhelyezett tömegáramlás szabályzók segítségével biztosítjuk

az állandó 200 cm³/perc kamránkénti térfogatáramot, amely sebesség mellett a légkörben tipikusnak tekinthető 1 µm-nél kisebb átmérőjű korom-aeroszokra vonatkozóan a részecskeveszteség minimálisnak tekinthető. További előnye az alacsony térfogatáramú mintavételnek, hogy egyes laboratóriumi mérések esetén, ahol a rendelkezésre álló aeroszol minta mennyisége adott, hosszabb mintavételre, ezáltal megbízhatóbb adatgyűjtésre ad lehetőséget.

Mérésvezérlő elektronika és adatfeldolgozás

A mérőrendszer részegységeinek vezérlését a Videoton Holding Zrt. és a Fotoakusztikus kutatócsoport munkatársai által kifejlesztett DSP alapú integrált elektronikai rendszer végzi (4.8. ábra).



4.8. ábra: A fotoakusztikus aeroszolvérő rendszerben alkalmazott mérésvezérlő elektronika.

Az elektronikai egység felelős a lézer vezérléséért, a kristályok hőmérsékletének stabilizálásáért, a pumpa és a kétutas mágnes-szelep vezérléséért. Az elektronika a kamrákban elhelyezett mikrofonok jeleit egymástól függetlenül méri. A detektált jelet az integrált elektronikai egység előerősítője tovább erősíti. A mikrofonerősítő által erősített elektromos jel

a jelfeldolgozó egységbe jut. A jelfeldolgozó egység a mérés jel/zaj viszonyának növelése érdekében az előerősített jelet megfelelő módon (szinkronizált mintavételezéssel) átlagolja. A rendszer jel/zaj viszonya az integrálási idő négyzetgyökével arányos mennyiség. A mérések során használt rendszer elektronikája maximum 30 másodperces átlagolást tesz lehetővé mérési pontonként. A mintatérben áramló minta abszorpciójával arányos fotoakusztikus jel amplitúdóját a lézer rezonancia-frekvenciáján digitális lock-in technikát alkalmazva kerül kiszámolásra. A számoláshoz szükséges idő (< 100 ms) elhanyagolható a mérési időhöz képest. Az egymástól független –maximum 30 másodperces integrálási idővel rendelkező– mérési pontok további átlagolásával a rendszer jel/zaj viszonya tovább növelhető. Az elektronikus egységre telepített program a fotoakusztikus jelfeldolgozás mellett a mérési paraméterek beállítását (átlagolási idő, mágnes-szelep állása stb.) illetve előre programozott mérési ciklusok szervezését is végzi. A feldolgozott jel egy RS232-es kommunikációs kimeneten keresztül egy adatgyűjtő egységbe (PC) kerül. A mérések során használt integrált elektronikai rendszer standard 19"-es rack szekrénybe illeszthető kivitelben készült.

4.1.2. A fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer kalibrációja

A kalibrálhatóság biztosítása.

A fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer mérési adatainak megbízhatóságát az alkalmazott kalibrációs eljárás jelentősen korlátozhatja (lásd még 2.4. fejezetben leírtak). A kalibráló gáz összetételét a gerjesztés hullámhosszának függvényében célszerű megválasztani. Ha a fotoakusztikus aeroszolmérő több hullámhosszon üzemel, akkor a rendszer kalibrációjánál további nehézséget jelent olyan kalibráló gázelegy kiválasztása, amely az összes hullámhosszon jelentős mértékű abszorpcióval rendelkezik, miközben spektrális tulajdonságai az összes alkalmazott hullámhosszon karakterisztikusak, nagy megbízhatósággal ismertek. További szempont, hogy a kalibráló gáz lehetőleg legyen könnyen előállítható, komponensei stabilak, nem reaktívak és nem toxikusak. Olyan kalibrációs eljárás, amely képes a több hullámhosszon üzemelő fotoakusztikus rendszer kamráit egymástól függetlenül optikai abszorpcióra kalibrálni ismereteim szerint nem létezik. Az előző fejezetben részletesen bemutatott fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer kalibrálására olyan eljárást dolgoztam ki, amelyben a több hullámhosszon működő fényforrás egyetlen hullámhosszát alkalmazzuk az összes mérőkamra kalibrálására, a fényút átalakításával.

A kalibráló gázelegy. A 2.1.1. fejezetben ismertetett gerjesztő fényforrás egyes hullámhosszain az ózon és az NO₂ gáz jól definiált abszorpciós koefficienssel rendelkezik.. Az ózon mind a 355, mind a 266 nm-es hullámhosszon rendelkezik abszorpcióval. Ugyanakkor alacsony koncentrációban kontrollált körülmények között nehéz előállítani, kémiaiilag instabil, és a gerjesztő hullámhosszakon fotodisszociációs folyamatok lépnek fel, ezért az ózon kalibráló gázként való alkalmazását elvettem. Ezért a fotoakusztikus aeroszolmérő műszer kalibrációját szintetikus levegőbe kevert NO₂ gázzal és 532 nm-es hullámhosszú gerjesztéssel végeztem. Annak ellenére, hogy az NO₂ gáz az alkalmazott fényforrás három hullámhosszán (532, 355, 266 nm) is rendelkezik abszorpcióval, a rövidebb hullámhosszakon fellépő fotodisszociációs folyamatok miatt csak az 532 nm-es gerjesztés esetén meghatározott kamrakonstans alkalmazható fotoakusztikus aeroszol-mérő műszerek megbízható kalibrációjára [19, 92, 116].

A gázfázisban végzett kalibráció fotoakusztikus aeroszol mérésekhez való alkalmazhatóságának egyik feltétele ugyanis, hogy a kalibráció során a gerjesztés teljes energiája a fotoakusztikus jelkeltésre fordítódjon. A gerjesztés során fellépő fotodisszociációs folyamatok során azonban a gerjesztés energiájának egy része a kémiai kötések felszakítására fordítódik. 397,9 nm-nél rövidebb hullámhosszú gerjesztés alatt az NO₂ fotodisszociációs folyamatok során NO-ra +O-ra bomlik szét [116].

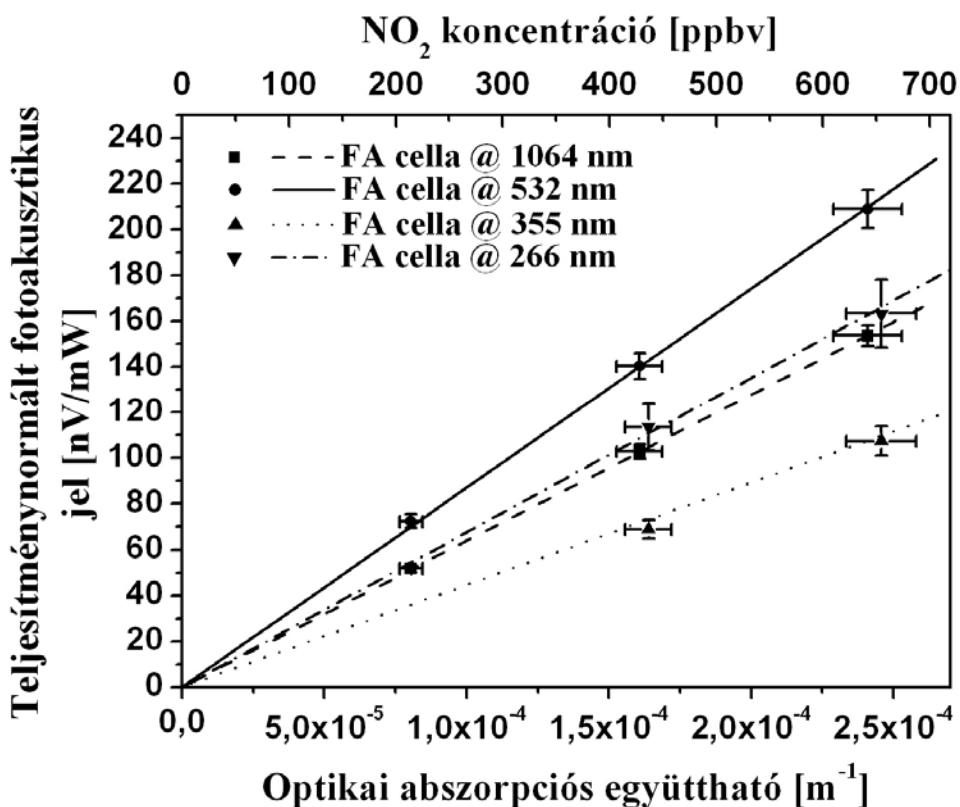
A másik feltétel, hogy a kalibráló gázelegy gerjesztett elektronátmenetéhez tartozó termális relaxációs idő a gerjesztés periódusidejénél rövidebb legyen. A méréseim során alkalmazott fotoakusztikus mérőműszer modulációs frekvenciája 4 kHz, az NO₂ molekula 532 nm hullámhosszú gerjesztéséhez tartozó elektronátmenet relaxációs ideje pedig < 260 μs, így ez a feltétel a kalibráció során teljesül [150]. Az NO₂ gáz 532 nm-es gerjesztésével meghatározott kamraérzékenység alkalmazhatóságát fotoakusztikus aeroszol mérésekre számos publikációban bizonyították [19, 92, 116,]

A fényforrás átalakítása. A méréseim során alkalmazott aeroszolvérő műszer kamráinak egymástól független kalibrálásához azonos kalibráló gáz-eleggyel (NO₂) és azonos gerjesztő hullámhosszon a 4.1.1. fejezetben részletesen ismertetett fényforrás 532 nm-es nyalábjának kicsatolásával és a kicsatolt nyaláb kamrákon való átvezetésének biztosításával valósítottam meg (4.5. ábra, kalibrációs mód). A kicsatolást az 532 nm-es fénynyaláb útjába billenthető dikroikus tükör (BT_I) segítségével végeztem. A fényútba billenthető tükör segítségével a fényforrás így két üzemmódban (kalibráló, illetve mérő) működtethető. A mérő üzemmódban –amikor a kicsatoló tükör nincs a fényútba billentve– a négy kamra egyidejűleg, de különböző hullámhosszú nyalábokkal van kivilágítva. A fényforrás kalibráló üzemmódjában –amikor a kicsatoló tükör a fényútba van billentve– a kamrák egyenként, a billenthető tükrök (BT_II-BT_IV) állásának megfelelően gerjeszthetők 532 nm-en. A 4.5. ábrán DM_IV-el jelölt dikroikus tükrök felelősek azért, hogy a fényforrás kalibráló üzemmódjában a kamrákba csak az 532 nm-es fénynyaláb juthasson be.

A kalibráció

A kalibrálás menete a 2.4. fejezetben már leírt módon történt. A 4.1.1. fejezetben részletesen ismertetett gázkezelő rendszeren keresztül, a fényforrás kalibráló üzemmódjában vezettem a szintetikus levegőbe kevert, alacsony koncentrációjú (< 5 ppmv) kalibráló gázelegyet a fotoakusztikus kamrákba. A kamrákat egymástól függetlenül, egymás után, a BT_I-BT_IV

tükrök állásainak megfelelően világítottam ki a kalibráló nyalábbal (532 nm). Az adott kamrában, különböző koncentrációjú kalibráló gáz fotoakusztikus válaszaiból meghatározott kalibrációs egyenesek adták a kamrák nV/ppbv dimenziójú érzékenységét NO₂ gázra. Az adott kamrákhoz tartozó kalibrációs görbék a 4.9. ábrán láthatók.



4.9. ábra: A fotokausztikus aeroszolmérő műszerben alkalmazott kamrák kalibrációs egyenesei.

Az ábrából jól látható, hogy a fotoakusztikus jel minden kalibráció során egyenesen arányos a gázelegy koncentrációjával, és hogy a kamrák érzékenysége –amit az egyenesek meredeksége ad meg– különböző.

A rendszer karakterisztikus paramétereinek meghatározása.

A kalibrációs egyenesekből, a gerjesztés során alkalmazott fényforrás adott hullámhosszhoz tartozó fényteljesítményeiből, illetve az NO₂ gáz fajlagos abszorpciós koefficienséből ($3.8 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}/\text{ppb}$, 293 K, 1000 mbar) a 2.4. fejezet 2.12. egyenlete szerint a fotoakusztikus egyenletben szereplő kamra konstans ($M \times C$) mind a négy kamrára meghatározható. A műszer által az egyes hullámhosszakon kimutatható [m^{-1}] dimenziójú kimutathatósági határ - vagy más néven detektálási küszöb - a kamra konstansok ismeretében

szintén meghatározható a $\frac{3\sigma}{M \times C \times P_\lambda}$ összefüggés szerint, ahol σ a fotoakusztikus rendszerrel mért háttérjel szórása, P_λ pedig a gerjesztés hullámhosszának fényteljesítménye. Az egyes kamrákra a kalibrációs egyenesekből meghatározott kamra konstansokat és kimutathatósági határt, illetve a rendszer teljesítmény- és zajviszonyait a 4.3. táblázatban foglaltam össze.

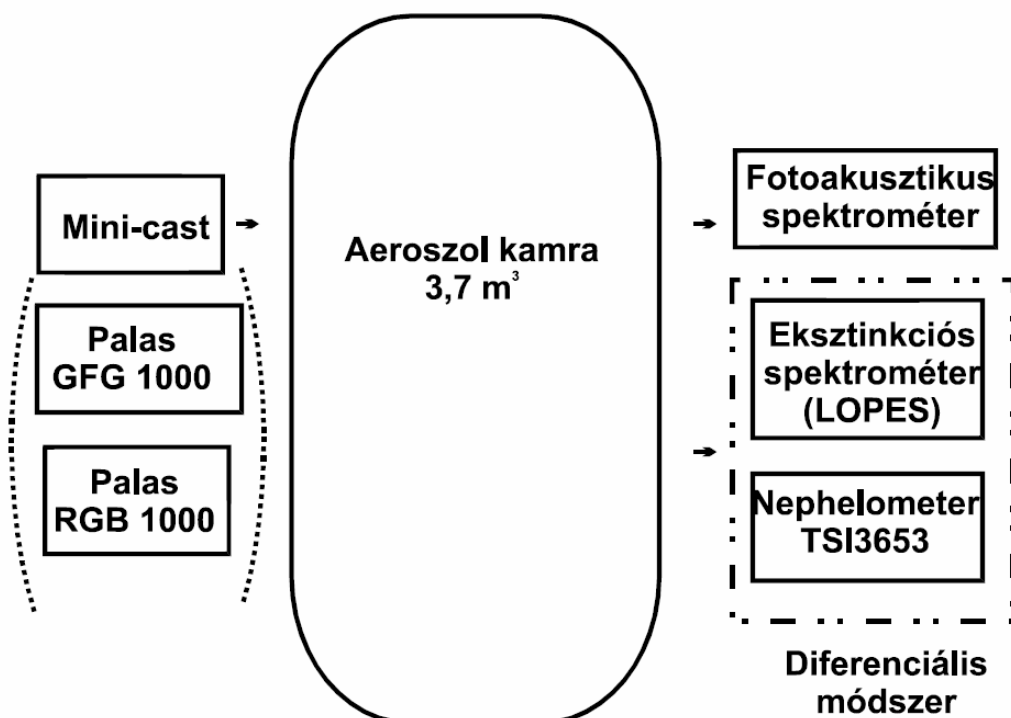
Paraméter	$M \times C$ (lásd 2.12. egyenlet)	Fényteljesítmény (P_λ)	Zaj (σ)	Detektálási küszöb $\left(\frac{3 * \sigma}{M * C * P}\right)$
Mérték- egység	$\frac{nV}{Mm^{-1} * mW}$	mW	nV	Mm^{-1}
FA_1064	6.3×10^4	450	22	0.2
FA_532	8.6×10^4	100	53	5.2
FA_355	4.3×10^4	12	42	23.5
FA_266	6.6×10^4	5	40	35.5

4.3 táblázat: A fotokausztikus aeroszolmérő műszer karakterisztikus paraméterei.

A 4.3. táblázatban feltüntetett detektálási küszöb értékekből megállapítható, hogy a kifejlesztett fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer alkalmas mind mesterségesen generált modell és légköri aeroszolok laboratóriumi, mind városi környezetre jellemző tipikusan néhány $\mu g/m^3$ koromkoncentrációk terepi körülmények közötti abszorpciójának mérésére. A várostól és a primer forrásoktól távoli helyszíneken előforduló, tipikusan $\mu g/m^3$ alatti koncentrációjú korom aeroszolok abszorpciójának méréséhez azonban az érzékenység további növelésére lenne szükség.

4.1.3. A kifejlesztett rendszer tesztelése model aeroszolokon

A négy hullámhosszon működő fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer tesztelése mesterségesen generált modell és re-diszpergált légekőri aeroszolokon Németországban a karlsruhei kutatóközpont (KIT) Meteorológiai és Klímakutató Intézetében történt. A mérőműszer tesztelése két lépésben valósult meg. Elsőként az intézetben található AIDA (Aerosol Interaction and Dynamics in Atmosphere) légekőr szimulációs kamra részét képező NAUA kamrába juttatott diffúz égetéssel generált korom aeroszolok abszorpciós spektrumát vizsgáltuk meg fotoakusztikus és különbségi módszerrel. A mérés célja, hogy demonstráljuk a rendszer alkalmazhatóságát légekőri aeroszolok abszorpciós koefficiensének valós idejű meghatározására. További cél, hogy mesterségesen generált modell és re-diszpergált légekőri összetevők (ásványi porok) fotoakusztikus válaszait határozzuk meg. A kísérletek során alkalmazott mérési elrendezés látható a 4.10. ábrán.



4.10. ábra: Az abszorpciós spektrum meghatározásához alkalmazott mérési elrendezés

A generált aeroszol minta extinkciós együtthatóját Schnaiter és munkatársai által kifejlesztett kétutas extinkciós spektrométerrel (LOPES) határoztuk meg [85]. A spektrométer a 230-1000 nm-es hullámhossztartományon 2,5 nm-es felbontással rendelkezik. A szórás mérése

ebben az elrendezésben a három hullámhosszon működő TSI 3653 típusú Nephelométerrel történt. A minta abszorpciós spektruma a két műszer jelének különbségéből a Nephelométer hullámhosszain (450, 550, 700 nm) került meghatározásra.

Teszt aeroszolk generálása

A kifejlesztett mérőműszer megbízhatóságának igazolására használt poly-diszperz propán-levegő gázelegy keverékének égetése során keletkező aeroszolkat egy erre a célra fejlesztett aeroszol generátor (Combustion Aerosol Standard, mini-CAST, Jing-CAST Technologies) segítségével állítottuk elő. A mini-CAST koromgenerátor által alkalmazott részecskegenerálás nagy előnye, hogy az elégetett gázelegy összetételének szabályozásával a generált aeroszolk szerves/szervetlen korom aránya szabályozható. A propán és a levegő keverékét a C/O atomarányban határozzák meg. Az adott C/O arány beállításához tartozó szerves/szervetlen koromarányt számos nemzetközi folyóiratban megjelent publikáció vizsgálta [85]. Méréseinket 0,29 C/O atomarány beállítása mellett végeztük. Ennek a beállításnak jellemzője, hogy az előállított korom aeroszolk több mint 92%-a szervetlen korom összetevőt tartalmaz, [m²/g] dimenziójú fajlagos abszorpciós együtthatója (5,5 m²/g 550 nm hullámhosszon) és Ångström exponense ($\alpha \sim 1$) ismert. A generált korom-aeroszol minta a frissen emittált közlekedési aeroszolk modelljének tekinthető.

A fraktálszerű szerkezettel rendelkező grafit aeroszolkat egy PALAS GFG1000 típusú aeroszol generátor segítségével állítottuk elő. Az aeroszol generátorban két kondenzátor lemez között elhelyezett grafit rúdból a kondenzátorra adott elektromos kisülések választanak le grafit aeroszolkat. A leválasztott aeroszolkat a rendszeren keresztül vezetett argon gázáram szállítja a műszer kimeneti csomjára. A leválasztott grafit aeroszolk mennyisége az elektromos kisülés ismétlési frekvenciájával, és/vagy szintetikuslevegővel történő hígítással szabályozható. A Palas generátorral előállított grafit aeroszolk spektrális sajátosságai ismertek. Angström exponense ($b \sim 2$) alkalmassá teszi a biomassza égetésből származó légköri aeroszolk modellezésére.

A saharai homokminták Kairótól 70 km-re, észak keleti irányból származnak. Színük jellemzően a halvány sárgától a sötétebb barna árnyalatokig terjedt. A homokmintákat egy Palas RGB1000 típusú diszperzer segítségével juttattuk gázfázisba. A diszperzer után csatolt tehetetlenségi impaktorok biztosították, hogy a kamrába csak a klímareleváns méretfrakciójú (1,2 μm aerodinamikai átmérőnél kisebb részecskék) kerüljenek.

A mérés menete

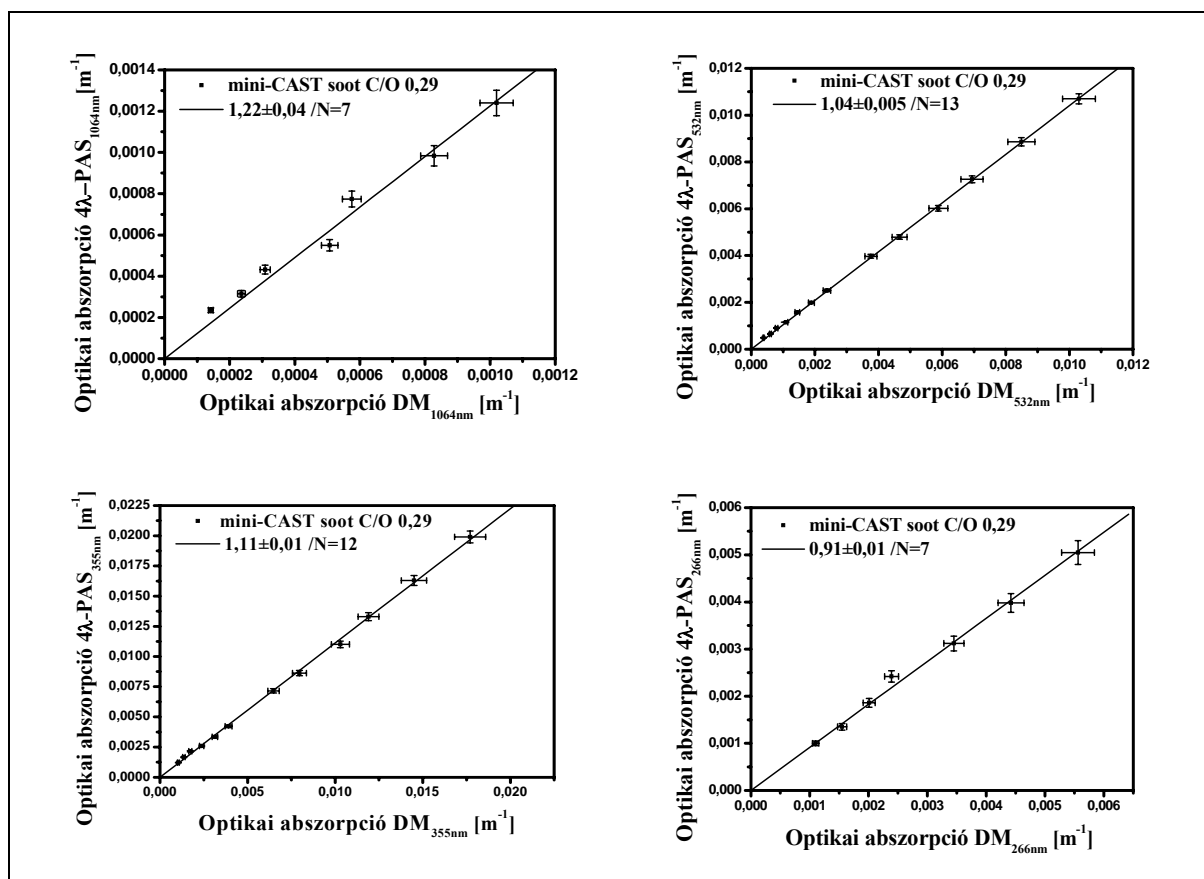
A generált aeroszolok mintavételezése a 3,7 m³ űrtartalmú NAUA aeroszol kamrából történt. Minden méréssorozat kezdete előtt a kamrát kiürítettük, majd szintetikus levegővel újratöltöttük. Így az esetlegesen az előző kamrahasználatkor a kamrában maradt részecskék koncentrációját 2 cm³/részecske értékre csökkentettük. Ezután kezdődött a kamra feltöltése a generált aeroszolokkal. A kamrába injektált aeroszolok homogén eloszlásáról beépített ventilátorok gondoskodtak. A mintatér homogenizálása hozzávetőleg 30 percet vett igénybe. Ezt a folyamatot követte a kamra tartalmának mintavételezése a kamrához csatlakoztatott műszerekkel. A mintavételezésből származó részecskevesztéseket és a mintatér atmoszférikus nyomáson tartását a kamrába folyamatosan pumpált szintetikus levegő biztosította. A kamrában lévő aeroszol minta koncentrációja az adott térfogatáramú mintavételezésnek köszönhetően folyamatosan csökkent a mérések időtartama alatt, ami lehetővé tette, hogy a mérőműszerek válaszait eltérő koncentrációkon is összehasonlíthassuk.

A mintavétel során 5 perces periódusokból álló 20 perces mérési ciklusok követték egymást. Az első 5 perces periódusban a NAUA kamrából vett aeroszolminta áramlott át a fotoakusztikus rendszeren a fotoakusztikus jel felvétele nélkül. Ennek a periódusnak a szerepe, hogy a fotoakusztikus jel stabilizálódjon. A második periódusban az aeroszol-minta fotoakusztikus válaszána felvétele történt. A harmadik periódusban a kamrából vett mintát a műszerbe épített részecskeszűrőn keresztül vezettük a fotoakusztikus cellákba a fotoakusztikus háttérjel felvétel nélkül. Ennek a periódusnak ilsmételten az a szerepe, hogy a fotoakusztikus jel e periódus alatt stabilizálódjon Végül a háttérjelek felvétele is megtörtént a negyedik mérési periódusban, majd a mérési ciklus újra kezdődött. A háttérjel az azt megelőző aeroszol összetétel és koncentrációfüggő fotoakusztikus jelből került kivonásra. A különbség a mérési ciklus közepének idejéhez tartozó fotoakusztikus jel, amely a 2.12. egyenlet szerint a kalibráció során meghatározott kamra konstans ($M \times C$) és az adott hullámhosszhoz tartozó fényteljesítményekkel (P_λ) leosztva a minta adott koncentrációhoz tartozó [m^{-1}] dimenziójú abszorpciós koefficiensét adja.

Mérési eredmények

A 4.11. ábra a különbségi módszer és a fotoakusztikus mérőműszer által a propán égetése során az adott C/O atomarányhoz tartozó korom aeroszolokra különböző koncentrációkon meghatározott abszorpciós együtthatók összehasonlítását mutatja. Mivel a két műszer

működési hullámhosszai különböznek, az összehasonlítást a fotoakusztikus aeroszolmérő műszer működési hullámhosszain végeztük, úgy, hogy a különbségi módszer által meghatározott abszorpciós koefficienseket a fotoakusztikus műszer működési hullámhosszaira intra- illetve extrapoláltuk. A két műszer által meghatározott adatok korrelációjának mértéke az ábrázolt egyenesek meredeksége. Ha a két műszer azonos értékeket mérne, az egyenes meredeksége egységnyi lenne (az ábrán folytonos vonallal jelöltem ezeket az egyeneseket). Az egységnyi meredekségtől való relatív eltérés a közös hullámhossztartományhoz tartozó hullámhosszon (532 nm) 4%. Ez az érték a különbségi módszer hullámhossz tartományán kívül eső hullámhosszokon nagyobb. (9% a 266 nm, 11% a 355 nm, 22% a 1064 nm-es hullámhosszakon). A közös hullámhossz-tartományon mutatott korreláció - tekintettel az összehasonlított mérési eljárások különbségére - rendkívül jónak nevezhető, és bizonyítja, hogy az általunk fejlesztett fotoakusztikus aeroszolmérő műszer alkalmas légköri aeroszlok optikai abszorpciójának valós idejű, korrekciómentes, és megbízható mérésére.

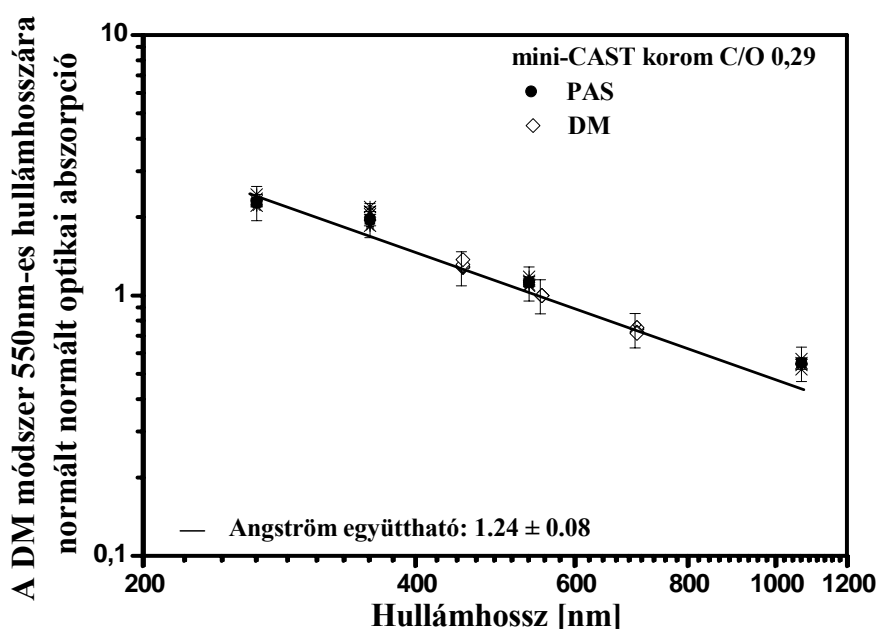


4.11. ábra: A mini-Cast teszt aeroszolon különböző módszerrel mért optikai abszorpció értékek összehasonlítása. A vízszintes tengely a különbségi módszerrel meghatározott optikai abszorpciót, a függőleges tengely pedig a fotoakusztikus módszerrel meghatározott optikai abszorpciót mutatja

Továbbá igazolja az alkalmazott gázfázisú kalibrációs eljárás alkalmazhatóságát aeroszolk optikai abszorpciójának meghatározására, illetve igazolja azt is, hogy a műszerben alkalmazott gázkezelő rendszerben fellépő részecskevesztés minimális.

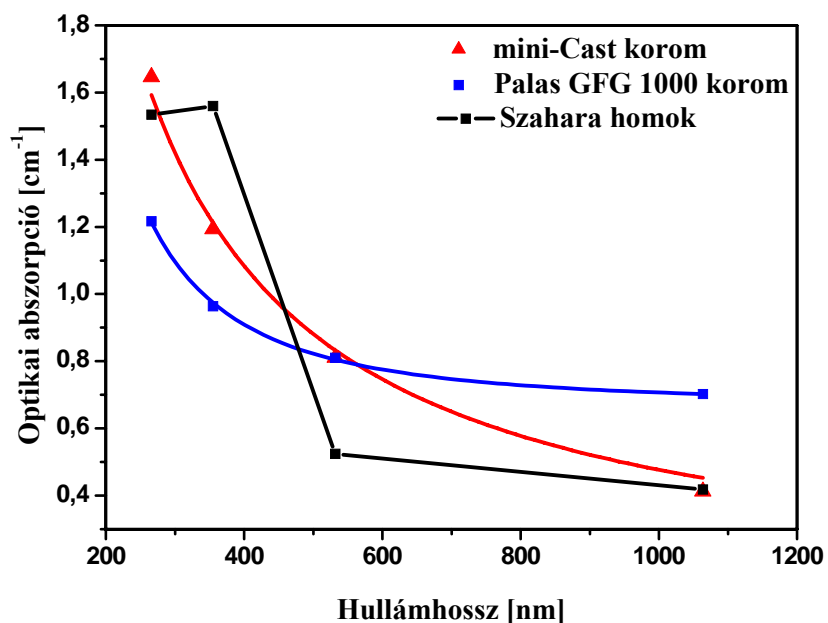
A 4.12. ábrán az optikai abszorpciónak a két módszer által meghatározott hullámhosszfüggése látható log-log skálán.

A skála meredeksége a hullámhossz-függés kvantitatív jellemzésére használt Ångström exponens. A méréseink során meghatározott érték magasabb ($b \sim 1,24$), mint a Schnaiter és munkatársai által azonos C/O értékéhez meghatározott Ångström exponens ($b \sim 1$). Ennek vélhető oka, hogy a méréseink során használt generátor típusában azonos, de a korábban alkalmazottnak egy újabb verziója.



4.12. ábra: A vizsgált mini-Cast aeroszolk normalizált abszorpciójának hullámhosszfüggése. Fekete négyzet: fotoakusztikus mérések, üres négyzet: különbségi módszerrel meghatározott értékek.

A 4.13. ábrán a különböző mesterségesen generált, illetve re-diszpergált aeroszolk a négy hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolkmérő műszer által meghatározott abszorpció spektrumai láthatók.



4.13. ábra: A vizsgált aeroszolminták abszorpciós spektrumai.

Az ábráról leolvasható, hogy a két, grafitos szerkezettel rendelkező (spark soot, propane flame soot) korom aeroszolok abszorpciós spektruma dinamikájában hasonló a rövidebb hullámhosszak felé folytonosan, de az összetételtől függő mértékben gyorsulva növekvő függvény, míg a szaharai homok abszorpciós spektruma ettől eltérő karakterisztikus vonásokat mutat. Az ábrából az is jól látható, hogy az aeroszolok eredetére/kémia összetételére az abszorpciós spektrumuk mérésén keresztül is következtethetünk.

4.1.4 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

Megépítettem a széles hullámhossz-tartományon szimultán méréseket biztosító fotoakusztikus aeroszolmérő műszer laboratóriumi változatát, és referenciamérésekkel igazoltam a mérőműszer alkalmazhatóságát légköri aeroszlok abszorpciós spektrumának korrekciómentes, megbízható meghatározására.

Eljárást dolgoztam ki a fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer gázfázisú, hullámhossz-független kalibrációjához. Meghatároztam a mérőműszer karakterisztikus paramétereit. Referenciamérésekkel igazoltam a gázfázisú kalibráció által meghatározott kamrakonstansok alkalmazhatóságát légköri aeroszlok abszorpciójának megbízható meghatározására.

4.2. A lézer generált szén aeroszolak abszorpciós spektrumának vizsgálata

Napjainkban a fosszilis tüzelőanyagok égetése során keletkező korom aeroszolak optikai tulajdonságainak vizsgálata, köszönhetően a globális fölmelegedésre gyakorolt hatásuk körüli bizonytalanságoknak, az egyik legintenzívebben kutatott területe a légkörfizikai kutatásoknak [24]. A légköri korom aeroszolak jelentős hányada antropogén [18]. A légköri korom aeroszolak egy jelentős hányada a lakosság által fűtésre és főzésre felhasznált különböző széntípusok elégetése során kerül a légkörbe. Egyes becslések szerint a háztartási szén tüzelőanyagok elégetés során keletkező korom-aeroszolak a teljes fosszilis tüzelőanyagok során keletkező korom-aeroszolak akár 50%-át is kitehetik, ami közel 20%-os hozzájárulást jelent a sugárzásos egyensúly globális átlagos értékéhez [151]. A háztartási fosszilis eredetű tüzelőanyagok égetéskor keletkező korom-aeroszolak emissziójának globális eloszlása igen változatos képet mutat. Kínában a háztartási szén égetésekor keletkező korommennyiség a teljes korommennyiség 50%-át is eléri [151]. A fejlett országokban ez az érték, köszönhetően a magasabb hatásfokú fűtési technológiák alkalmazásának, lényegesen kisebb [151]. A szén aeroszolak sugárzásos egyensúlyban betöltött szerepéhez mérten a nemzetközi szakirodalomban fellelhető, a háztartási szén aeroszolak spektrális tulajdonságaival foglalkozó, tanulmányok száma aránytalanul kevés. A szén égetése során keletkező aeroszolak abszorpciós tulajdonságaira irányuló kutatások főként az ipari szén égetése során keletkező korom-aeroszolak karakterizálásával foglalkoznak [151]. Ennek egyik vélhető oka épp a háztartási szén égetésekor keletkező korom-aeroszolak regionális eloszlásában rejlik. A szakterületre vonatkozó kutatások intenzitása ugyanis lényegesen magasabb a fejlett országokban, ahol a háztartási szén lakossági felhasználása elhanyagolható mértékű az ipari szén energiatermelésre történő felhasználáshoz képest.

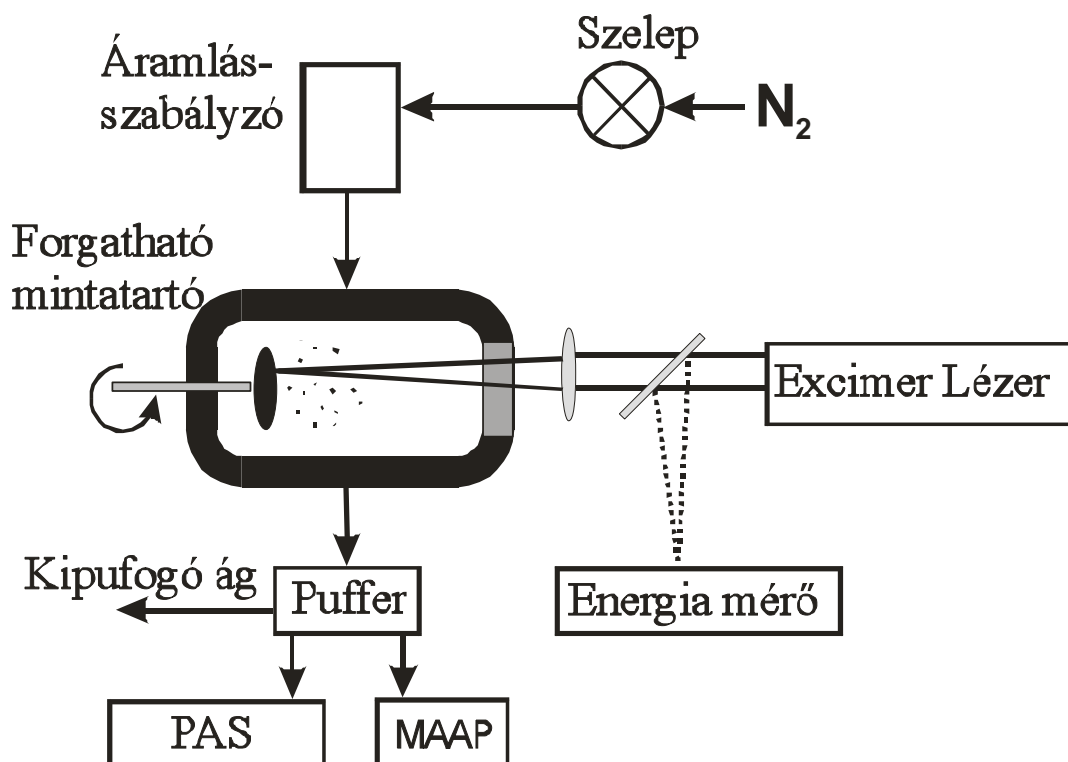
A háztartási égetés során keletkező korom-aeroszolak abszorpciós tulajdonságaira kiterjedő kutatások eredményei jelentősen hozzájárulnak az antropogén aeroszolak sugárzásos kényszerben játszott szerepéhez köthető bizonytalanságok csökkentéséhez, és kiemelt fontossággal bírnak a távérzékelők (angolul: remote sensors) adatai interpretációjának megbízhatóbbá tételében.

A háztartási tüzelés során keletkező aeroszolak abszorpciós tulajdonságainak vizsgálatát az előző fejezetben részletesen ismertetett saját fejlesztésű, négy hullámhosszon üzemelő fotoakusztikus aeroszolkmérő rendszerrel végeztem excimer lézer generált szén

aeroszolon. A következő fejezetekben a korom aeroszok előállítását, a méréseim során alkalmazott mérési elrendezést és az eredményeket ismertetem részletesen.

4.2.1. Szén aeroszok lézeres ablációval történő előállítása. A szén aeroszok lézeres ablációval történő előállítása. A mérési elrendezés.

Az excimer lézer generált korom aeroszok abszorpciós spektrumának fotoakusztikus módszerrel történő vizsgálatát 4.14. ábrán látható mérési elrendezésben valósítottam meg.



4.14.ábra: Excimer lézer generált korom aeroszok fotoakusztikus válaszának vizsgálatára alkalmazott mérési elrendezés sematikus rajza.

A különböző szénminták lézeres ablálására KrF excimer lézert (LLG TWINAMP) alkalmaztam. Az excimer lézer működési hullámhossza 248 nm, impulzusszélessége 18 ns. A mérések során alkalmazott ismétlési frekvencia 6 Hz. Ebben az elrendezésben a fókuszált excimer lézernyaláb egy kvarc ablakon keresztül adott felületen (azaz adott energiasűrűséggel) gerjeszti a forgatható mintatartóra rögzített szénmintákat. A minta gerjesztett (besugárzott) területe 1,2 mm². A lézernyaláb energiája egy Laser Probe Inc. RM

3700 Universal Radiometer típusú energiamérővel volt meghatározva. Az alkalmazott gerjesztés energiája a mérések során $70-700 \text{ mJ/cm}^2$ között változott. A forgatható mintatartó forgási sebessége a gerjesztés ismétlési frekvenciájának (6 Hz) megfelelően volt beállítva, így a két egymást követő lézerimpulzus mindig a minta különböző pontját gerjesztette. A minta hosszantartó, több forgási cikluson keresztül történő vizsgálata során azonban megnő a valószínűsége annak, hogy az adott lézerimpulzus már gerjesztett területet világít meg. Ebben az esetben az adott impulzus nem egy, az impulzus terjedési irányára merőleges felületet, hanem egy, az előző impulzus által keltett szabálytalan alakú bemélyedést (ún. ablációs kráter) világít ki, aminek következtében a gerjesztés hatására keletkezett aeroszol koncentráció csökken, azaz a gerjesztés fajlagos teljesítménye kisebb. Ennek következtében a lézergenerált aeroszolkoncentrációja folyamatosan csökken a mérés időtartama alatt, ami lehetővé teszi az aeroszolkoncentráció fotoakusztikus válaszának különböző koncentrációkon történő vizsgálatát. A lézergenerált korom aeroszolkoncentrációját a mintatérben állandó sebességgel áramló nitrogéngáz biztosította. Az ablációs kamra nitrogéngázzal történő ürítésére a mérések során fellépő gázfázisú keresztteffektusok elkerülése miatt volt szükség, ugyanis az excimer lézer a légkörben ózont generálhat, ami a fotoakusztikus mérőműszer 266 nm-es hullámhosszán igen erős abszorpcióval rendelkezik. Az ablációs kamra kimeneti csőjén kilépő, a lézergenerált aeroszolkoncentrációt is tartalmazó gázáram, egy erre a célra tervezett speciális elosztócsövön keresztül kerül a mérőműszerekbe (MAAP, PAS). A lézergenerált korom aeroszolkoncentrációs spektruma a 4.1.1. fejezetben részletesen ismertetett négy hullámhosszon üzemelő fotoakusztikus aeroszolkoncentrációmérő műszerrel, míg a valós idejű tömegkoncentráció mérés a 2.1.2. fejezetben részletesen ismertetett MAAP filteres transzmissziómérő műszerrel történt. A fajlagos (tömegre vonatkoztatott) abszorpció hatáskeresztmetszet a fotoakusztikus mérőműszer által mért optikai abszorpció és a MAAP mérőműszer által mért tömegkoncentráció értékek hányadosaként határozható meg. A mérési eredményeket és azok interpretációit a következő fejezetben ismertetem.

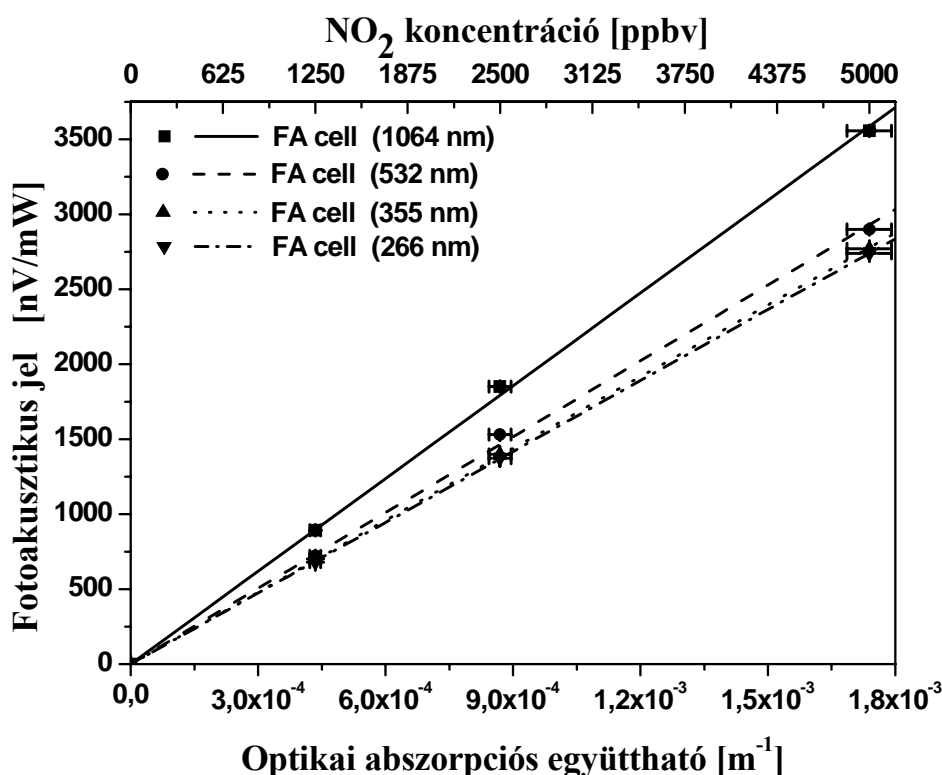
4.2.2. Mérési eredmények

Az excimer lézer generált korom aeroszolk abszorpciós spektrumának fotoakusztikus vizsgálata az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékének ablációs laboratóriumában történt. A mérési sorozat három jól elkülöníthető fázisra bontható. Először a négy hullámhosszon üzemelő fotoakusztikus aeroszolvérő műszer helyszíni kalibrálását, majd ismert optikai tulajdonságokkal rendelkező grafit minta ablálásával előállított teszt aeroszolk, végül különböző eredetű szénminták ablálása során keletkező koromaeroszolk abszorpciós spektrumát határoztam meg az előző fejezetben részletesen ismertetett mérési elrendezésben.

A fotoakusztikus aeroszolvérő helyszíni kalibrációja

Az előző fejezetben részletesen ismertetett négy hullámhosszon üzemelő fotoakusztikus aeroszolvérő műszerbe épített kamrák érzékenységei ($M \times C$) jelentősen különböztek egymástól (lásd 4.4. táblázat). Mivel az egyes kamrák mind konstrukciójukban, mind geometriai méretükben azonosak voltak, a különbség lehetséges okai a kamrákba rögzített mikrofonok érzékenységének különbségében, illetve a mikrofonok rezonátorhoz viszonyított pozíciójának (a mikrofon membránjának és a gerjesztő nyáláb egymáshoz viszonyított helyzetének) különbözőségeiben keresendők. A mikrofonérzékenységnek a gyártó által megadott szórása nem támasztja alá a megelőző kalibrációs mérések során tapasztalt szélsőséges esetben akár kétszeres érzékenységkülönbséget. A kamraérzékenységek közötti különbségek csökkentésére ezért a mikrofontartó elemet újraterveztük. A kamrákba újonnan beépített mikrofontartók kialakítása lehetővé tette, hogy a mikrofon a fotoakusztikus kamrába történő rögzítése során ne mozduljon el. Ebben a konstrukcióban a mikrofont nem közvetlenül a rezonátorba ragasztjuk, hanem egy erre a célra tervezett adatperbe, amelynek a rezonátorhoz közeli vége tökéletesen illeszkedik a hengerrezonátor palástjához, majd ezt az adaptert mechanikus úton rögzítjük a rezonátorhoz. Továbbá azt találtam, hogy az egyes mikrofonok közötti érzékenységek különbségei a mikrofonok passzív ellenállásának különbségeiben is megmutatkoznak. A mikrofonok érzékenységei közötti különbségek csökkentésére gondosan összeválogatott (azonos passzív rezisztencia értékkel rendelkező) mikrofonok kerültek az adapterekbe. Az excimer lézeres ablációval keltett korom aeroszolk abszorpciós spektruma fotoakusztikus vizsgálatának első lépéseként a továbbfejlesztett kamrák kalibrációját

végeztem el a 4.2.2. fejezetben részletesen ismertetett kalibrációs eljárást alkalmazva. A kapott kalibrációs görbéket mutatja a 4.15. ábra.



4.15. ábra: A mérések során alkalmazott fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer kamráinak kalibrációs egyenesei.

A kalibrációs egyenesek meredekségeit összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy az újonnan fejlesztett detektortartó és a mikrofon szelektáló eljárás alkalmazásával a kamrák érzékenységei közötti különbségek jelentősen csökkentek. A táblázatban szintén feltüntettem a kamrák tipikusnak tekinthető háttérzaj értékeit. A zajértékek 3-4-szer nagyobbak az előző fejezetben mért értékeknél. Ennek oka, hogy a rendszer kalibrációja az ablációs laborban közvetlenül az excimer lézer mellett a mérési környezetben került elvégzésre. A mérési helyszín vélhetőleg nagyobb környezeti zajterhelése így a háttérzaj emelkedésében jelentkezik. Az alkalmazott mérések során a fényforrásnak egy olyan beállítását alkalmaztuk, amely az előző fejezetben ismertetett méréseknél lényegesen nagyobb fénytéljesítményeket eredményezett az UV hullámhosszokon (lásd 4.4. táblázat). Itt jegyzem meg azonban, hogy ezek a beállítások csak rövidtávú (néhány órás) méréseket tesznek lehetővé, emellett csak néhány napig tartó méréssorozatokban és a fényforrás folyamatos felügyelete mellett alkalmazhatóak. Tapasztalataink szerint kb. 50 óra üzemidő után a kristályok meghibásodnak

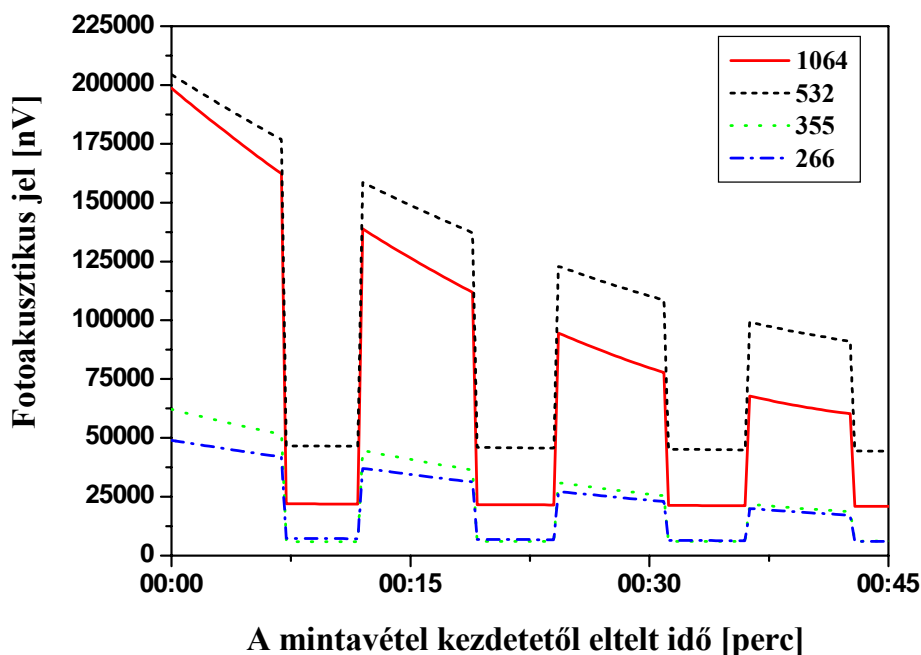
és cserére szorulnak, így ezt a beállítást csak ebben a mérőesorozatban alkalmaztuk. A rendszer adott beállításaihoz tartozó karakterisztikus paramétereket a 4.4.táblázatban foglaltam össze.

	M*C (lásd 2.12. egyenlet)	fényteljesítmény (P)	Zaj (σ)	Detektálási küszöb $\left(\frac{3 * \sigma}{M * C * P}\right)$
	$\frac{nV}{Mm^{-1} * mW}$	mW	nV	Mm ⁻¹
FA_1064	2.1×10 ⁴	280	125	0.71
FA_532	1.7×10 ⁴	87	104	2.33
FA_355	1.6×10 ⁴	33	144	8.93
FA_266	1.6×10 ⁴	15	80	10.96

4.4. táblázat: A fotoakusztikus koromérő mérőműszer az ismertetett mérőesorozathoz tartozó karakterisztikus paraméterei.

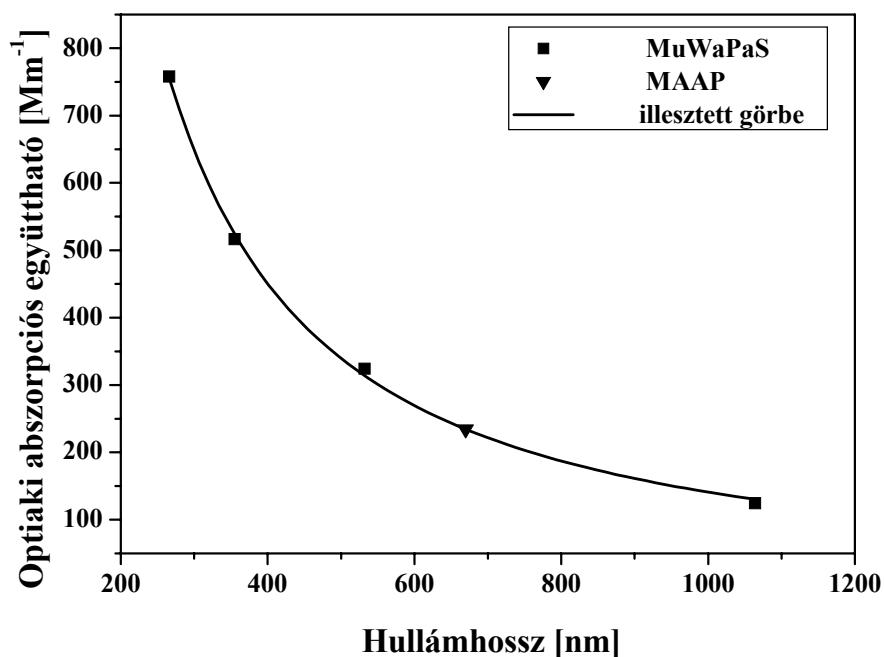
Grafít aeroszol abszorpciós spektrumának meghatározása

A mérések során alkalmazott fotoakusztikus aeroszolvérő műszer karakterisztikus paramétereinek meghatározása után grafitrúd ablálása során keletkezett korom aeroszolok abszorpciós spektrumát határoztam meg az előző fejezetben ismertetett mérési elrendezésben. A tisztán grafitos szerkezettel rendelkező koromaeroszolok jól definiált abszorpciós tulajdonságokkal rendelkeznek (lásd 2.2. fejezet). A grafit abszorpciós tulajdonsága nagyon hasonló a frissen emittált közlekedési korom aeroszolok abszorpciós tulajdonságához, így a közlekedési korom aeroszolok modell aeroszoljának is tekinthető. A mérés eredménye a 4.16. ábrán látható. Az ábrán jól látható, hogy a mérések során aeroszol és háttérérések váltogatják egymást, illetve, hogy a fotoakusztikus jel minden hullámhosszon folyamatosan csökken a mérés ideje alatt. Ez utóbbi jelenség magyarázható az ablációs mérések során jól ismert, és az előző fejezetben részletesen kifejtett, a minta adott pontjának többszörös gerjesztésénél jelentkező ablációs kráterek keletkezésével.



4.16. ábra: Az excimer lézeres ablációs során keletkezett grafit aeroszokok fotoakusztikus válasza az alkalmazott mérőműszer működési hullámhosszain.

Az aeroszolt is tartalmazó gázelegy fotoakusztikus válaszána és a hozzá tartozó (azaz a mérési ciklusban előtte következő) háttérmérés adott hullámhosszú gerjesztéshez tartozó átlagának különbségét elosztva a kalibrációs során meghatározott kamrakonstansokkal (lásd 4.5. táblázat) és a fényteljesítményekkel, a 4.16. ábrán látható mérési adatokból meghatározható a minta abszorpciós koefficiense. Az ily módon számított abszorpciós koefficienseket a fotoakusztikus és a MAAP mérőműszerek működési hullámhosszain ábrázoltam a 4.17. ábrán. A fotoakusztikus mérőműszer által mért abszorpciós értékekre illesztett exponenciális lefutású görbének az MAAP mérőműszer működési hullámhosszán felvett értéke és az MAAP műszer által mért abszorpció közötti eltérés nagysága az illesztés hibájának a nagyságába esik. A két műszer mérési adatainak korrelációja újfent bizonyítja, hogy a kifejlesztett mérőműszer alkalmas légkörben előforduló koromaeroszokok abszorpciós koefficiensének megbízható meghatározására, valamint hogy az excimerlézer generált grafit aeroszokok mérettartományában a gázfázisú kalibráció által meghatározott kamrakonstansok használhatók aeroszokok abszorpciójának mérésére. Mivel a különböző mérőeszközök mérési adatai jó egyezést mutatnak, ezért kijelenthető, hogy ebben a mérettartományban az alkalmazott gázkezelő rendszer méretátviteli karakterisztikája egységnyi.



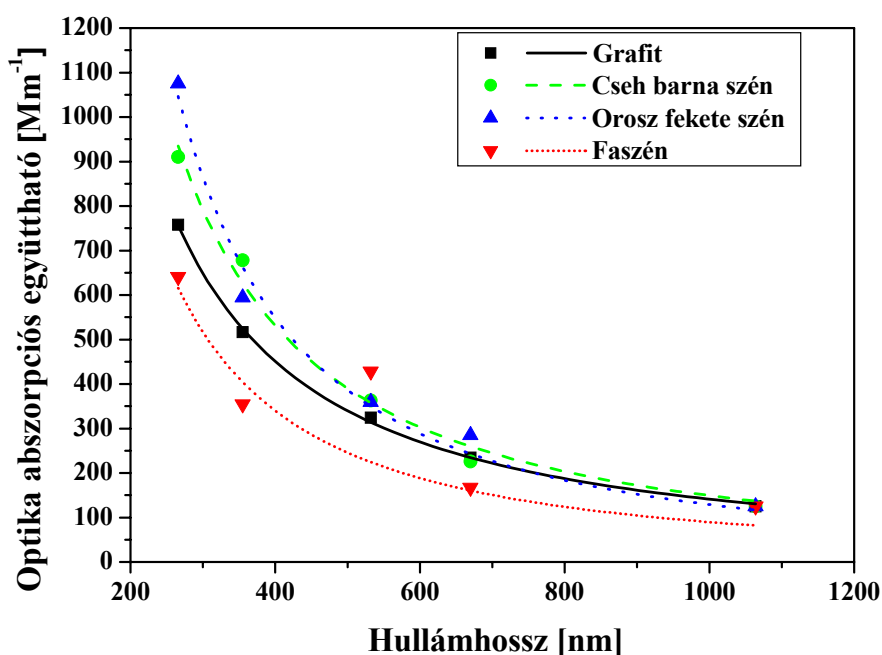
4.17. ábra: Az excimer lézer generált grafit aeroszolok négy hullámhosszon működő fotoakusztikus (négyzet) és a MAAP (háromszög) aeroszol mérő műszerek által meghatározott abszorpciós koefficiensei a mérőműszerek működési hullámhosszain és a mérési pontokra illesztett görbe (folytonos vonal).

A korom aeroszolok abszorpciós spektrumának jellemzésére használt paraméter, az Ångström exponens az abszorpciós spektrum log-log skálán ábrázolt értékeinek meredeksége. Az excimer lézer generált grafit aeroszolok általam meghatározott Ångström exponense $1,15 \pm 0,02$, ami jó egyezést mutat a grafitos szerkezettel rendelkező szervesetlen koromaeroszolok elméleti megfontolások alapján várt értékével (lásd még 2.2. fejezet).

A fotoakusztikus mérőműszer által mért abszorpciós koefficiens értékekből a grafit aeroszolok fajlagos (tömegre vonatkoztatott) abszorpciós koefficiensét és annak hullámhosszfüggését a MAAP mérőműszer által 670 nm-en mért ún. koromekvivalens tömegkoncentrációból (EBC, ekvivalent black carbon) és az imént meghatározott Ångström exponens értékekből határoztam meg. A látható tartományban kapott fajlagos abszorpciós hatáskeresztmetszet $9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ az 532 nm-es hullámhosszon.

Szén aeroszokok abszorpciós tulajdonságainak meghatározása

A fotoakusztikus aeroszolvérő rendszer karakterizációja és az ismert abszorpciós tulajdonságokkal rendelkező grafit aeroszolon történő tesztmérések után különböző kémiai összetétellel rendelkező szénmintákból generált aeroszokok abszorpciós spektrumának meghatározását végeztem el. A mérések során három, a kereskedelmi forgalomban kapható, különböző fűtőértékkel (kémiai összetétellel) rendelkező szénmintákat: orosz fekete szenet, cseh barna szenet és közönséges, grillezéshez használt faszenet vizsgáltam. A mérési elrendezés, a mérés, és a kiértékelés menete a grafit aeroszokokon végzett mérésekével megegyező volt. A mérések során a szénminták fotoakusztikus és filteres mintavételi technikával meghatározott abszorpciós spektrumait és az alkalmazott mérőműszerek működési hullámhosszain meghatározott fajlagos abszorpciós hatáskeresztmetszeteket mutatja a 4.18. ábra és a 4.5. táblázat. Az ábrán a mérések interpretációjának megkönnyítése végett feltüntettem a grafit aeroszokokon végzett mérések eredményeit is. Az ábráról jól látható, hogy a grafit, az orosz fekete és a cseh barna szén abszorpciós adatai minden hullámhosszon jól illeszkednek a 2.3. egyenlet által meghatározott lefutású illesztett görbékre. Spektrális tulajdonságuk a fekete korom spektrális tulajdonságaihoz és azokhoz az ipari környezetben mért értékekhez, ahol az elsődleges forrás a szén égetése, hasonlóak. A grillezéshez használt szén minta lézeres ablálása során generált aeroszokok abszorpciója a látható tartományban karakterisztikus, a mért abszorpció értékekre illesztett görbétől jelentősen eltérő értéket mutatott. Ennek egyik lehetséges magyarázata, hogy e széntípus szénpor és cement felhasználásával mesterségesen kerül előállításra. A kötőanyagként használt cement pedig erős abszorpcióval rendelkezik a látható hullámhossztartományban. A vizsgált minták abszorpciós sajátosságainak részletesebb vizsgálata céljából összehasonlítottam a szén aeroszokok Ångström exponensét az alkalmazott mérőműszerek hullámhosszai által meghatározott hullámhossztartományokban (266–355 nm, 355–532 nm, 532–670 nm, 670–1064 nm).



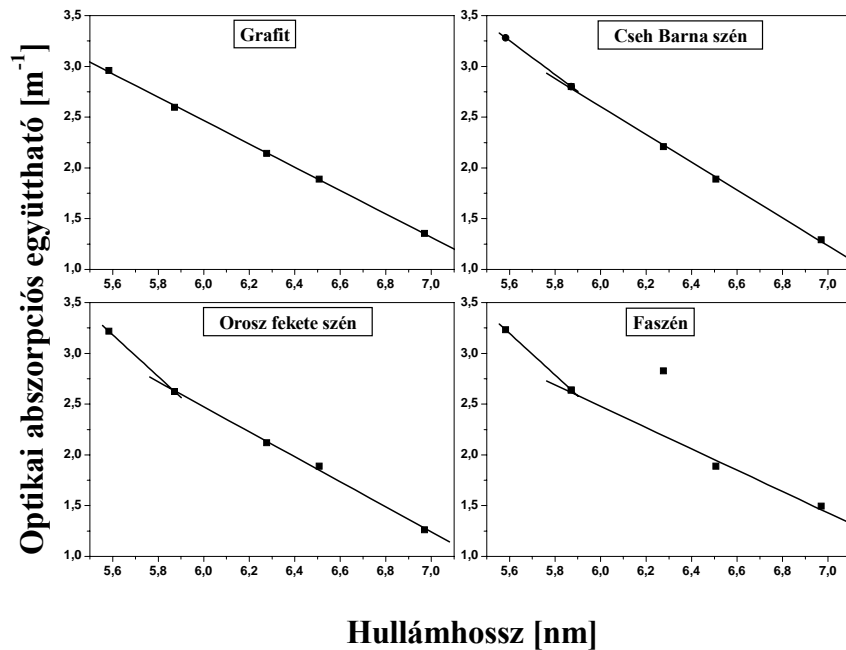
4.18.ábra: Különböző korom-aeroszolok abszorpciós spektruma fotoakusztikus és transzmissziós mintavételi technikával az alkalmazott mérőműszerek működési hullámhosszain (mérési pontok) és a 2.10. egyenlet alapján az adatpontokra illesztett görbék.

	Fajlagos abszorpciós hatáskeresztmetszet [m ² /g]			
Grafit	3.5	9.1	14.5	21.3
Orosz fekete szén	2.9	8.3	13.8	24.9
Cseh barna szén	3.6	10.6	19.8	26.6
faszén	4.9	16.9	14	25.3

4.5.táblázat: A vizsgált koromaeroszolok fajlagos abszorpciós hatáskeresztmetszete az alkalmazott mérőműszerek működési hullámhosszain.

A grafit aeroszol esetén a különböző hullámhossztartományokban meghatározott Ångström exponensek 10%-on belüli eltéréseket mutattak. A szénaeroszolok Ångström exponensei a 355–1064 nm-es hullámhossztartományban szintén 10%-on belüli eltéréssel rendelkeznek. A 266–355 nm-es tartományban azonban jelentős, az összetételre jellemző, akár kétszeres, karakterisztikus irányú eltérést is tapasztaltam a látható és a közeli infravörös hullámhossztartományhoz képest. A szénaeroszolok abszorpciós spektrumának jellemzésére ezért célszerűbbnek látszik két, az UV, illetve a látható és a közeli infravörös tartományra

jellemző Ångström exponens bevezetése (lásd 4.19. ábra , 4.6. táblázat). A 4.19. ábrából jól látható, hogy a szén aeroszolkok spektrális tulajdonságon keresztül való idejű beazonosíthatóságának lehetősége az UV tartományban végzett mérésekkel lényegesen javítható.



4.19 ábra: A vizsgált aeroszol minták abszorpciós spektrumának log-log skálán.

	Ångström exponens			
	Grafit	Cseh barna szén	Orosz fekete szén	Faszén
1064-355nm	$1,15 \pm 0,01$	$1,37 \pm 0,03$	$1,23 \pm 0,04$	$1,05 \pm 0,09$
355-266nm	$1,15 \pm 0,01$	1,66	2,05	2,05

4.6. táblázat: Az excimerlézer generált koromaeroszolkok megadott hullámhossztartományokban meghatározott Ångström exponensei.

Mivel a jelenleg elérhető egyetlen optikai elven működő, több hullámhosszú aeroszolkmérő műszer (AE31) legrövidebb hullámhossza 370 nm ismét bizonyítást nyert, hogy a kifejlesztett négy hullámhosszon működő fotoakusztikus aeroszolkmérő műszer, köszönhetően az UV tartományban több hullámhosszon is sugárzó sajátfejlesztésű fényforrásának és a filtermentes mintavételének nemcsak szelektivebb, de megbízhatóbb forrásazonosítást tesz lehetővé, mint az AE31.

4.2.3. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

Eltérő kémiai összetétellel rendelkező lézergenerált szén aeroszolok abszorpciós spektrumát határoztam meg a négy hullámhosszon üzemelő fotoakusztikus aeroszolvérő műszerrel. Laboratóriumi körülmények között igazoltam a mérőműszer alkalmazhatóságát korom aeroszolok összetételfüggő abszorpciós tulajdonságainak szelektív meghatározására.

4.3. A kifejlesztett fotoakusztikus aeroszolmérő műszer terepi körülmények közötti tesztelése

A légkörben előforduló korom aeroszolak abszorpciós spektruma a sugárzásos egyensúly számolására alkalmazott modellek egyik fontos bemenő paramétere [152] és a távérzékelők adatainak interpretációjánál is kiemelt fontossággal bír [153]. A légköri aeroszol elegy abszorpcióval rendelkező (döntően antropogén eredetű) frakciójának kémiai összetétele és az abszorpciós spektruma közötti összefüggések feltárásával lehetővé vált a korom részecskék spektrális tulajdonságain keresztül az aeroszolak forrásának azonosítása [25, 62]. A spektrális tulajdonságon keresztüli *in-situ* forrásazonosítás jelentősége a nemzetközi egyezményekben rögzített, az egyes országokra vonatkozó kibocsátási korlátozások miatt az utóbbi évtizedben jelentősen megnőtt. A laboratóriumi körülmények között mesterségesen generált modell vagy re-szuszpendált légköri aeroszolak abszorpciós spektrumának vizsgálatok a 2.2. fejezetben részletesen ismertetett mérés technikai és spektroszkópiai problémák jelentősége terepi körülmények között végzett mérések során még erőteljesebben jelentkeznek. Mindezek miatt a légköri aeroszolak spektrális sajátosságainak valós idejű vizsgálatára alkalmas mérőműszerek fejlesztése és tesztelése a légkör kutatások egyik kiemelt figyelemmel kísért területe.

Az előző fejezetekben részletesen ismertetett fotoakusztikus aeroszolmérő műszer alkalmazhatóságát légköri korom aeroszolak abszorpciós spektrumának meghatározására laboratóriumi körülmények között mesterségesen generált modell (Palas, CAST, grafit) és re-szuszpendált állapotban lévő légköri (Szaharai homok, háztartási szénminták) aeroszol mintákon független referenciamérésekkel igazoltam. A laboratóriumi mérések során alkalmazott mérőműszer érzékenysége, mérete, a fényforrás instabilitása, illetve a légköri gázfázisú összetevőkre való érzékenysége azonban a laboratóriumi eszköz terepi körülmények közötti alkalmazhatóságát erősen korlátozza. A következő fejezetekben a mérőeszköz terepi körülmények között is megbízhatóan működő, megnövelt érzékenységgel és csökkentett keresztérzékenységgel rendelkező, hordozható verziójának kifejlesztését és az első tesztmérések eredményeit fogom részletesen ismertetni.

4.3.1. A fotoakusztikus aeroszolmérő műszer továbbfejlesztése/átalakítása terepi mérésekhez

A 4.1.1. fejezetben ismertetett fotoakusztikus aeroszolmérő műszer mesterségesen generált modell és re-szuszpenzált állapotban lévő légköri aeroszol minták abszorpciós spektrumának kvantitatív meghatározásához fejlesztettem ki. A mérőműszer terepi mérésekben történő alkalmazhatóságát azonban korlátozza az a tény, hogy a légkörben időben változó koncentrációjú ózon és NO₂-gázok jelentős abszorpcióval rendelkeznek a mérőműszer működési hullámhosszain, ami a mérés szelektivitását rontja. Mindezek mellett a mérőműszer konstrukciója (azaz a műszer mérete és a fényforrás opto-mechanikai elemeinek mechanikus instabilitása, stb.) a mérőműszer alkalmazhatóságát főként laboratóriumi mérésekre korlátozza. A mérőműszer terepi mérésekre alkalmassá tételéhez a szelektivitás növelése, azaz a gázfázisú keresztjeffektusok megszüntetése, a rendszer érzékenységének növelése és konstrukciójának hordozhatóvá és stabilabbá tétele volt szükséges.

A fotoakusztikus mérőműszer terepi változatának tesztelésére egy, a környezeti mérésekre alkalmas mobil mérőállomást építettem ki.

Gázfázisú keresztjeffektusok megszüntetése

A légkörben előforduló, térben és időben jelentős koncentrációingadozást mutató ózon- és NO₂-molekulák nagy abszorpcióval rendelkeznek a fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer működési hullámhosszain. Az O₃ és NO₂ abszorpciós hatáskeresztmetszetét a mérőműszer működési hullámhosszain a 4.9. táblázatban foglaltam össze.

	O ₃		NO ₂	
	(cm ² molekula)	(Mm ⁻¹ /ppbv)	(cm ² /molekula)	(Mm ⁻¹ /ppbv)
266nm	10 ⁻¹⁷	25	-	-
355nm	2,62×10 ⁻²¹	6,4×10 ⁻³	1,44×10 ⁻¹⁹	0,35
532nm	1,09×10 ⁻¹⁹	2,7×10 ⁻⁴	4,84×10 ⁻¹⁹	1,19

4.9. táblázat: Az ózon és az NO₂ abszorpciós hatáskeresztmetszete a fotoakusztikus aeroszolmérő műszer működési hullámhosszain.

Figyelembe véve, hogy az ózon légköri koncentrációja egyes esetekben akár a 100 ppbv, míg az NO₂ légköri koncentrációja akár a 30 pppv értékeket is meghaladhatja, miközben a

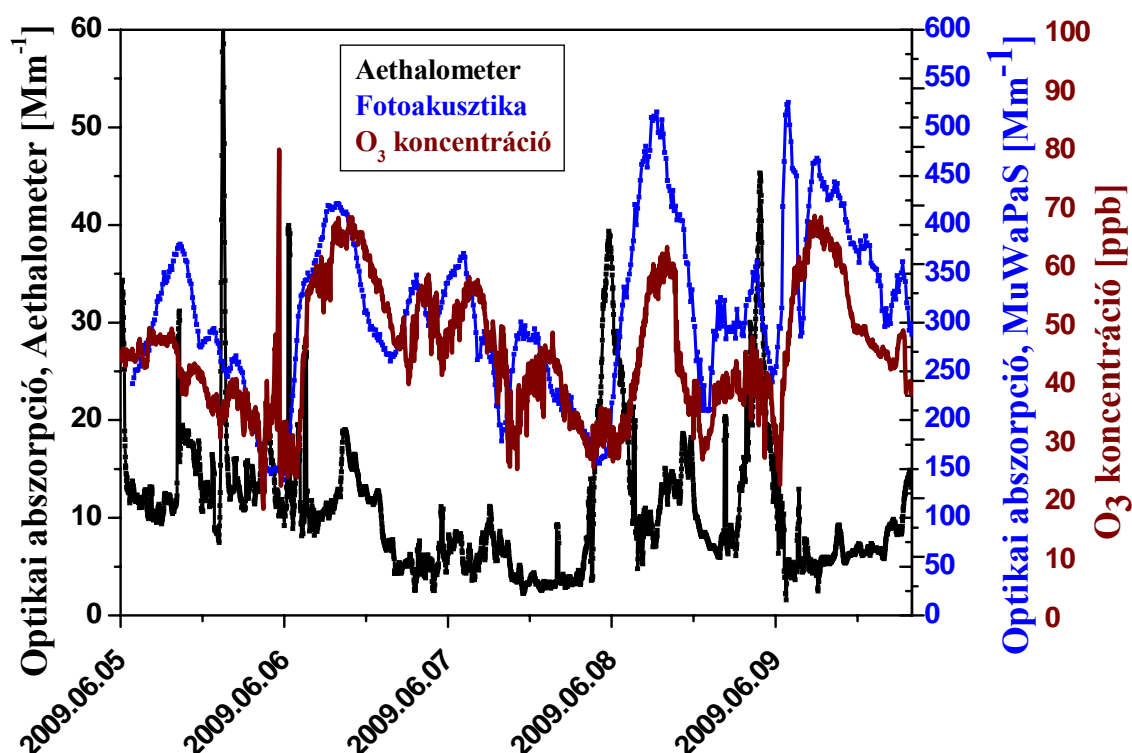
koncentrációjuk néhány órás időskálán belül is jelentősen változhat, a gáz fázisú kereszteffektusok fotoakusztikus jelre gyakorolt hatása a mért adatok interpretációját jelentősen megnehezítheti. Az ózon és az NO₂-molekulák fotoakusztikus jelre gyakorolt hatásának megszüntetése emiatt a mérőműszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságának egyik alapfeltétele.

Az NO₂-gáz a légkörben stabil állapotban van jelen (ún. inert gáz) a mintatérben diszpergált állapotban lévő aeroszollokkal és a háttérjelet biztosító részecskeszűrő anyagával nem reagál. Ez utóbbit laboratóriumi körülmények között adott koncentrációjú (5 ppmv) NO₂-gázon végzett mérésekkel igazoltam. A fotoakusztikus háttérjel (a részecskeszűrőn átvezetett aeroszolmentes gázelegy adott gerjesztés melletti fotoakusztikus válasza) mérésének segítségével meghatározott háttérkorrigált fotoakusztikus jelet függetlennek találtam az NO₂-gáz jelenlététől, azaz

$$FA_{jel}(aeroszol+NO_2)-FA_{háttér}(NO_2)=FA(aeroszol) \quad (4.1)$$

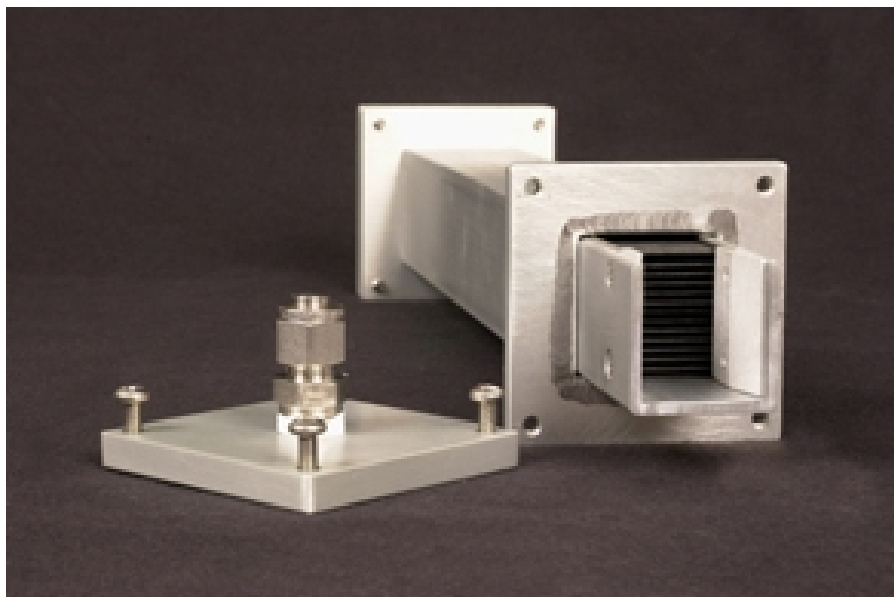
Az NO₂-gáz zavaró hatásának kiszűrésére használt háttérkorrekciós eljárás alkalmazhatóságának feltétele az, hogy egy mérési ciklus ideje alatt (az FA_{jel} és az FA_{háttér} felvételéhez szükséges idő alatt) a légköri NO₂-koncentráció ne változzon. A terepi mérések során a mérési ciklusokat ezért célszerű fél óránál rövidebbre választani.

Az légköri ózon molekula rendkívül reaktív mind a vizsgált mintában lévő aeroszoleleggyel, mind az alkalmazott részecskeszűrővel képes reakcióba lépni. Az ózon molekula fotoakusztikus jelre gyakorolt zavaró hatását a légköri aeroszollok abszorpciós spektrumának felvételekor a 4.20. ábrán mutatom be. A mérések a KFKI budapesti telephelyén készültek. A fotoakusztikus aeroszolmérő műszer mellett egy 7λ-Aethalometert (Magee-Scientific, AE31) használtunk a légköri korom aeroszollok abszorpciós spektrumának valós idejű meghatározására. A két műszer mért adatainak összehasonlítása a fotoakusztikus mérőműszer működési hullámhosszain történtek. Az Aethalométer adatai a fotoakusztikus mérőműszer működési hullámhosszain az Aethalometer által mért abszorpciós koefficiensekből annak hullámhosszfüggését felhasználva intra/extrapolációval lettek meghatározva. Az ábrán jól látható, hogy a fotoakusztikus aeroszolmérő műszer által 266 nm-en meghatározott abszorpciós koefficiens inkább az MLU400-által mért ózonkoncentráció időbeli lefutását követi, mint a 7λ-Aethalometerrel meghatározott abszorpciós koefficiensét.



4.20. ábra: A KFKI budapesti telephelyén a fotoakusztikus és transzmissziós elven mért optikai abszorpció és a MLU 4000 által mért ózonkoncentráció időbeli változása.

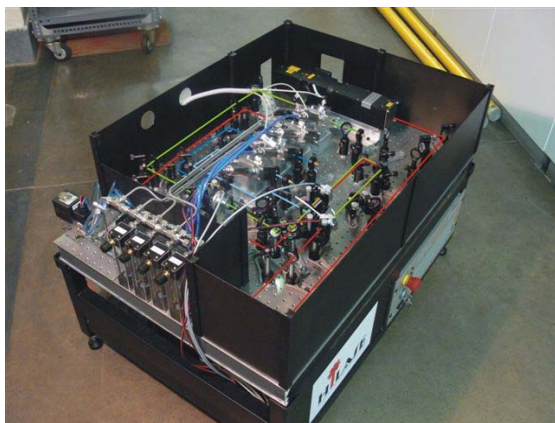
Ebből következően elmondható tehát, hogy a fotoakusztikus aeroszolmérő műszer adatainak megbízhatósága terepi körülmények között csak akkor éri el a laboratóriumi körülmények között a 4.1.3. fejezetben meghatározott értéket, ha biztosítjuk, hogy a fotoakusztikus kamrába a mérések során ózon ne, csak aeroszol kerülhessen. A légköri gázelegy ózontartalmának kiszűrésére speciálisan erre a célra tervezett aktívszenes denudereket alkalmaztam. Az általam a rendszerbe épített denuder (PPCD, Parallel plate carbon denuder) egy olyan rétegzett szerkezetű impregnált papírlapokat tartalmazó cső, amely egy meghatározott áramlási sebesség mellett a $10\ \mu\text{m}$ -nál kisebb aerodinamikai átmérővel rendelkező aeroszolókat átengedi, míg az ózon molekulákat megköti (4.21. ábra). A denuder aeroszol-áteresztő és ózonszűrő képességét laboratóriumi körülmények között teszteltem. A tesztelés eredményeként magas ózonkoncentráció (10 ppmv) és mesterségesen generált (re-diszpergált printex95) korom aeroszolra a gyártó által megadott átviteli karakterisztikákat kaptam. A háttérkorrekció és a mérőműszer gázkezelésébe épített denuder alkalmazásával a gázfázisú keresztfeffektusok fotoakusztikus jelre gyakorolt hatását megszüntettem.



4.21. ábra: A terepi mérések során az ózon-molekulák megkötésére alkalmazott aktív-szén impregnált réteges denuder (PPCD).

A mérőműszer hordozható, terepi változatának elkészítése

A mérőműszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságához a rendszer konstrukciós átalakítása (hordozhatóvá tétele), kis frekvenciás (mechanikai) zajokra való érzékenységének csökkentése, és fényforrás további optimalizációjával az érzékenységének növelése szükséges.

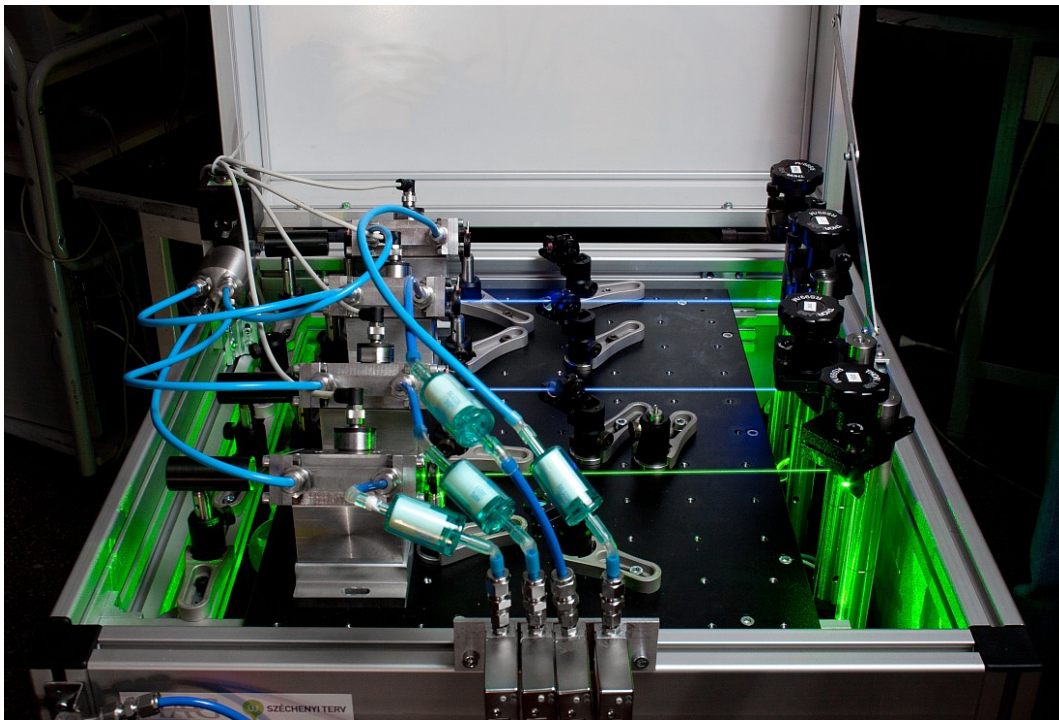


4.22. ábra: A fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer laboratóriumi (bal oldali kép) és terepi (jobb oldali kép) változata.

A mérőműszer meteorológiai mérőállomásokba való telepíthetőségének feltétele a stabil 19"-es műszerszekrényekbe való integrálhatóság. Ehhez a fényforrást egy réteges szerkezetű

elrendezésbe terveztem át (4.22. ábra). A nagy stabilitású, speciálisan erre a célra tervezett és készített Thorlabs optikai asztal alsó részéhez rögzítettem az aktív tükrös Nd:YAG lézert. A lézernyalábot periszkópos elrendezésű tükrök segítségével egy, az optikai asztalba vágott lyukon keresztül vezettem fel az asztal felső szintjére. Ezen a szinten történik a 4.1.1. fejezetben részletesen ismertetett frekvenciakonverziók sorozata és az előállított nyalábok hullámhosszak szerinti szétválasztása. A négy különböző hullámhosszú fénynyaláb periszkópos elrendezésű tükrök segítségével vezettem fel a műszerszekrénybe rögzített kihúzható szintre, ahol a fotoakusztikus kamrák vannak elhelyezve. A réteges elrendezésű fényforrás egy erre a célra tervezett, ún. „item” elemekből felépített nagy mechanikai stabilitással rendelkező műszerszekrénybe került elhelyezésre. A műszerszekrény alsó részében került elhelyezésre a Nd:YAG lézer vezérlőelektronikája, és a 4.1.1. fejezetben részletesen ismertetett mérésvezérlő elektronika. A moduláris szerkezetű fényforrás mechanikai rezgésekre való érzékenységeinek további csökkentéséhez az optikai elemeket tartó mechanikai modulok rögzítését speciális nagy mechanikai stabilitással rendelkező villás leszorító tappancsokkal oldottam meg.

A mérőműszer 4.1.1. fejezetben ismertetett laboratóriumi változatának érzékenysége terepi körülmények között csak nagy koncentrációjú, a primer forráshoz közeli méréseket tesz lehetővé (lásd 4.3. táblázat).



4.23. ábra: A mérőműszer terepi változatának fényforrása és a fotoakusztikus kamrák.

A mérőműszer érzékenységének növelését a fényforrás optikai elrendezésének további optimalizálásával értem el. A mérőműszer módosított beállításával elérhető legkisebb kimutatható optikai abszorpciósértékeket a 4.10. táblázatban tüntettem fel. A táblázatban feltüntetett értékek hosszú távú stabilitását laboratóriumi körülmények között teszteltem. Az egyes hullámhosszakon mért fényteljesítmény ingadozása 2%-on belüli értéket vett fel az egy hetes tesztmérés során.

Paraméter	$M \times C$ (lásd 2.12.egyenlet)	Fényteljesítmény (P_λ)	Zaj (σ)	Detektálási küszöb $\left(\frac{3 * \sigma}{M * C * P} \right)$
Mérték-egység	$\frac{nV}{Mm^{-1} * mW}$	mW	nV	Mm^{-1}
FA_1064	$2,1 \times 10^4$	320	125	0,2
FA_532	$1,7 \times 10^4$	87	104	0,7
FA_355	$1,6 \times 10^4$	20	144	3,5
FA_266	$1,6 \times 10^4$	10	80	6,7

4.10. táblázat: A fotoakusztikus mérőműszer terepi változatának paraméterei.

Mobil mérőállomás kiépítése

Az előző fejezetben ismertetett fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer terepi változatának valós légköri körülmények közötti tesztelésére a mérőműszert egy külön légköri mérések céljára az SZTE és a Hilase Kft által közösen kialakított mobil mérőállomásba telepítettem. A mobil mérőállomás egy duplakabinos zárt mérőterű Ford Transit gépjármű (4.24. ábra). A mobil mérőállomás egy környezeti mérések elvégzéséhez megfelelően kialakított légkondicionált mérőfülkével rendelkezik. A mérőfülke tetején egymástól egyenlő távolságban elhelyezett mintavevő nyílások kerültek elhelyezésre. A négy mintavevő nyílás biztosítja, hogy a mérőállomásba telepített műszerek szabályosan elhelyezett mintavevő fejekon keresztül vegyenek mintát. A mérőállomás PM_{10} és $PM_{2,5}$ -es leválasztó-fejekkel van felszerelve. A mérőállomásba elhelyezett mérőműszerek tápellátása a mérőállomás oldalába illesztett csatlakozón keresztül történik. A mérőállomás klímarendszere úgy lett méretezve, hogy $-20^\circ C$ és $+40^\circ C$ között is képes tartani a kabin $25^\circ C$ -os üzemi hőmérsékletét. A mérőállomáson számos mérőműszer rögzítésére alkalmas polcrendszer került kialakításra.



4.24. ábra: *A mobil mérőállomás.*

A mérőállomás tetejére rögzített leválasztó-fejek egyszerre több mérőműszert is elláthatnak mintával. A leválasztó-fejek $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ áramlási sebesség mellett képesek a megadott aerodinamikai átmérővel rendelkező aeroszolkok leválasztására. Az alkalmazott mérőműszerek gázáramának áramlási sebessége ettől az értéktől általában eltér, ezért a csatlakoztatott műszerek izokinetikus mintavételezésének biztosításához gondosan méretezett elosztófejeket terveztem, 4.25. ábra.



4.25. ábra: *A kis térfogatú gravimetriás tömegmérő és a fotoakusztikus aeroszolvérő műszer azonos leválasztó-fejen keresztüli izokinetikus mintavételezést biztosító elosztócsoknya.*

A mobil mérőállomásba telepített fotoakusztikus aeroszolvérő rendszer első tesztméréseinek eredményeit a következő fejezetben ismertetem részletesen.

4.3.2. Mérési eredmények

A fotoakusztikus aeroszolmérő műszer első tesztméréseit eltérő meteorológia környezetben Budapesten, az Országos Meteorológiai Szolgálat Gilice téri meteorológiai mérőállomásán, a budapesti Trefort-kertben és az SZFKI Konkoly Thege utcai telephelyén végeztem. A mérések elsődleges célja az volt, hogy igazoljuk az általunk kifejlesztett mérőműszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságát légköri aeroszlok abszorpciós spektrumának valós idejű, megbízható meghatározására és hogy demonstráljuk a rendszer forrásazonosító képességét összehasonlítva a jelenleg elérhető, korom aeroszlok abszorpciós spektrumának meghatározására rutinszerűen használt 7 hullámhosszon működő 7λ-Aethalóméter (AE31) ugyanezen paraméterével.

A mérések során a mérőkabin hőmérsékletét 25°C-on, míg relatív páratartamát 50%-on tartottam. Az abszorpciós spektrum meghatározására használt fotoakusztikus és transzmissziós mérőműszerek egy PM₁₀-es leválasztó-fejen keresztül vettek mintát a környezeti levegőből. A PM₁₀ leválasztó-fej a mérőkabin tetejétől 1,5 m-es magasságban volt rögzítve. A mérőműszerek izokinetikus mintavételezésének biztosítását egy, az előző fejezetben ismertetett, erre a célra tervezett leválasztó-elosztó csonkkal oldottam meg. A PM₁₀ leválasztáshoz szükséges 2,3 m³/h állandó térfogatáramot egy gravimetrikus mintavevő egység elektronikusan vezérelt membrán pumája biztosította.

A mérés menete

A fotoakusztikus mérések során a fotoakusztikus háttér és a korom által keltett fotoakusztikus jel mérése váltakozva történt, a 4.1.3. fejezetben leírtak szerint. Egy mérési ciklus hossza 20 perc, amin belül 15 perc jel- és 5 perc háttérmérés került elvégzésre. Az egy mérési cikluson belül elvégzett háttér- és jelmérések átlagából a mérési ciklus időbeni közepéhez tartozó háttérkorrigált fotoakusztikus jel kerül meghatározásra, majd a háttérkorrigált fotoakusztikus jelből a kalibráció során meghatározott kamraállandó és az adott hullámhosszú gerjesztő fénynyaláb fényteljesítményének felhasználásával számítható a minta adott hullámhosszához tartozó abszorpciós koefficiense a következőképpen:

$$\alpha_{abs,\lambda} = \frac{FA_{jel,\lambda} - FA_{háttér,\lambda}}{C \times P_{\lambda}}, \quad (4.2)$$

A 7λ -Aethalometer mintavétele a mérőműszeren adott térfogatárammal átszívott aeroszolat is tartalmazó gázelegy filteren való felhalmozásával történik. A minta optikai abszorpciója a filteren felhalmozott aeroszolat transzmissziójának méréséből került meghatározásra a következő egyenlet segítségével

$$\alpha_{aeth,\lambda} = \frac{A}{\Delta t F} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (4.3)$$

ahol F a [m^3/h] dimenziójú térfogatáram, A [m^2] a filter felülete, Δt az aeroszolat filteren való felhalmozódásának ideje, I a gerjesztő fénynyaláb adott időponthoz tartozó intenzitása, I_0 pedig az aeroszolat-mentes filteren áthaladó fénynyaláb intenzitása. A filteren áthaladó fényintenzitás-gyengülésből meghatározott abszorpció értékek számos mérés-technikai és analitikai hibával terheltek (lásd a 2.5. fejezetben leírtakat), ezért korrekcióra szorulnak. Az Aethalometer adatainak korrekciójára számos eljárás került publikálásra. A méréseink során a Weingartner által 2003-ban bevezetett korrekciós eljárást alkalmaztuk a mért minta valós (mérési hibáktól mentes) optikai abszorpciójának meghatározására a következőképpen:

$$\alpha_{abs,\lambda} = \frac{\alpha_{aeth,\lambda,t}}{C \times R(ATN)_{\lambda,t}}, \quad (4.4)$$

ahol C a filteren belüli többszöri visszaverődés okozta mérési bizonytalanság korrigálására szolgáló dimenziómentes konstans, $R(ATN)_{\lambda,t}$ pedig az ún. árnyékoló hatás ellensúlyozására szolgáló korrekciós függvény:

$$R(ATN)_{\lambda,t} = \left(\frac{1}{f_\lambda} - 1\right) \times \frac{\ln(ATN)_{\lambda,t} - \ln(10\%)}{\ln(50\%) - \ln(10\%)} \quad (4.5)$$

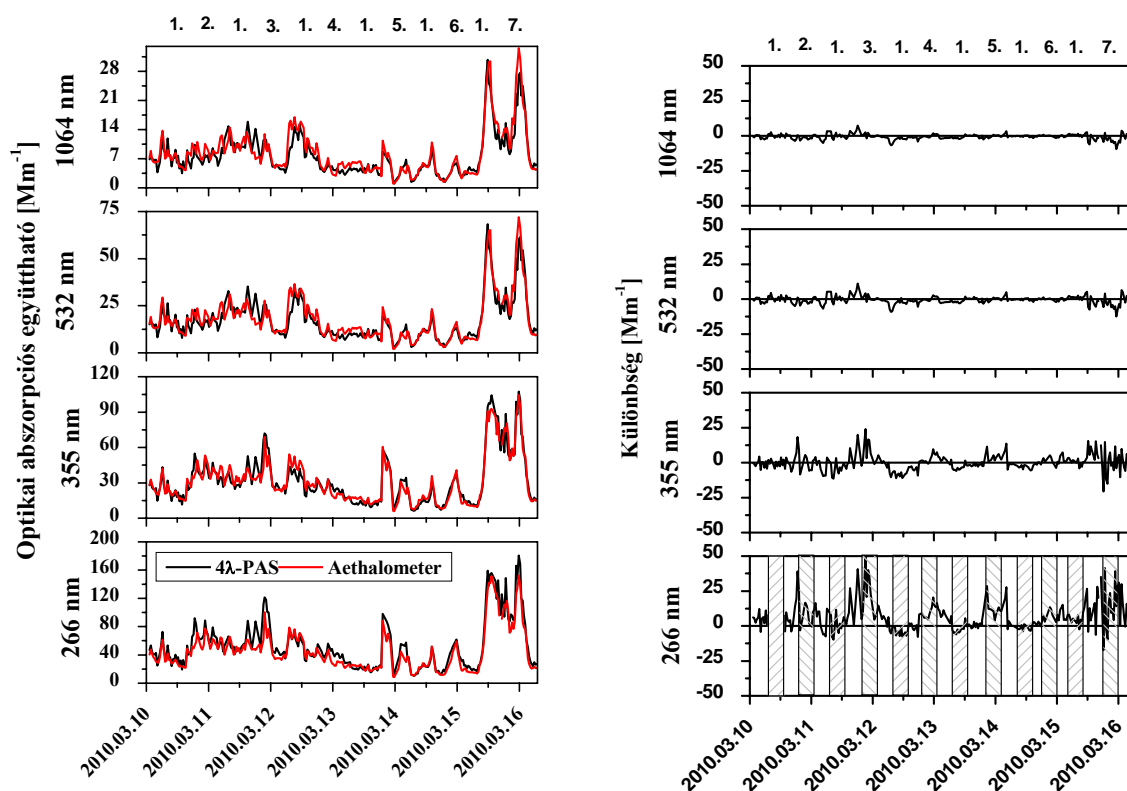
A 4.4. egyenletben f_λ a mért adatok illesztéséből meghatározott szabad paraméter. C Weingartner által javasolt értéke tipikus városi környezetre jellemző aeroszolat összetétel esetén 2.41.

Az alkalmazott mérőműszerek által meghatározott abszorpcióértékek a fotoakusztikus mérőműszer működési hullámhosszain kerültek összehasonlításra. A 7λ -Aethalometer által mért abszorpcióértékek a fotoakusztikus mérőműszer működési hullámhosszain az

Aethalometer által mért abszorpció és hullámhosszfüggés értékekből intra/extrapolációval lettek meghatározva.

Mérési eredmények

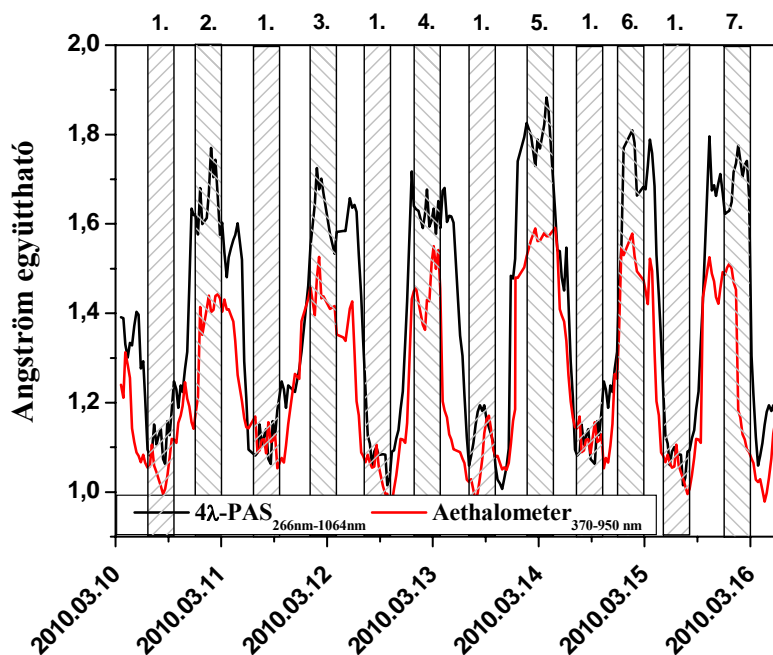
A Gilice téren téli körülmények (a mérések időtartama alatt a napi hőmérsékletingadozás -4 és $+4$ °C között változott) mellett 2010. március 10–16. között végzett mérésekből fotoakusztikus és transzmissziós mérési módszerrel meghatározott abszorpcióértékek időbeli lefutását és a két műszer adatai közötti relatív eltérést a fotoakusztikus mérőműszer működési hullámhosszain mutatja a 4.26. ábra.



4.26. ábra: A fotoakusztikus és filteres módszerrel mért optikai abszorpciós koefficiensek (bal oldali ábra) és eltéréseik (jobb oldali) a fotoakusztikus mérőműszer működési hullámhosszain.

Az ábráról jól látható, hogy a két mérőműszer által meghatározott abszorpcióértékek a mérés teljes időtartama alatt jó egyezést mutatnak. A relatív eltérések teljes mérési időre vonatkoztatott átlaga független az alkalmazott hullámhossztól és kisebb, mint 10%. Az eltéréseket ábrázoló (jobb oldali) ábrán viszont az is jól látszik, hogy a 266 nm-en

fotoakusztikusan mért és filteres technikával meghatározott abszorpcióértékek eltérése bizonyos időszakokban jelentős, míg más, jól meghatározható időszakokban minimális. Az UV tartományban fellépő periodikus eltérések részletesebb vizsgálata céljából a mérőműszerek által mért abszorpciós koefficiensekre illesztett Ångström exponenseket ábrázoltam az idő függvényében (4.27. ábra).

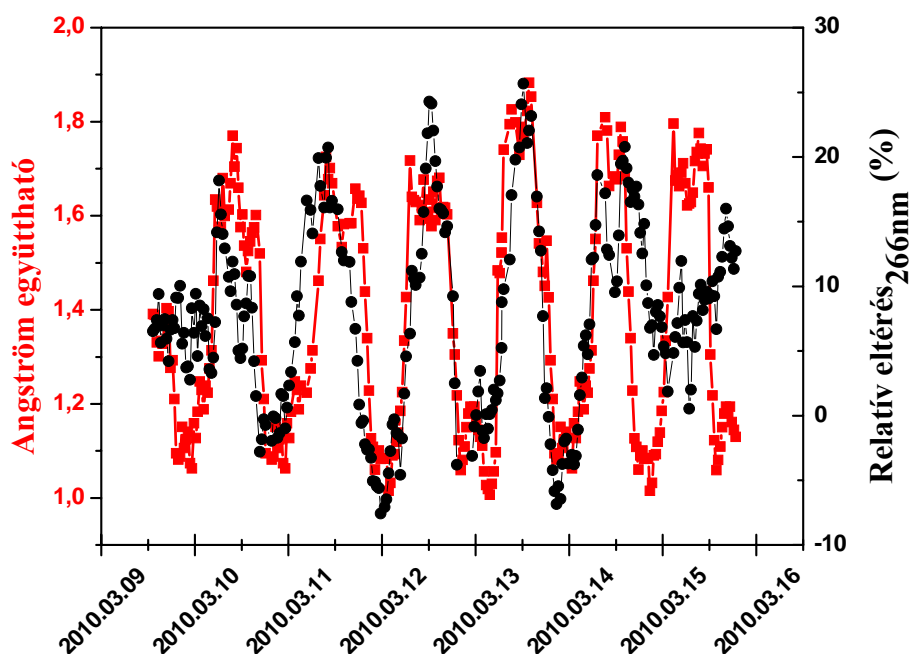


4.27. ábra: Az alkalmazott mérőműszerek által mért abszorpciós értékekre illesztett Ångström exponensek időfüggvényei.

Az ábrából jól látható, hogy a mérőműszerek által meghatározott Ångström exponensek karakterisztikus napszakos ingadozással rendelkeznek, és hogy a köztük lévő eltérések nagysága növekvő Ångström exponens értékekkel nő. A mért Ångström exponensek napszakos ingadozása származhat a mért aeroszolegy kémiai összetételének változásából vagy a keveredési réteg éjszakára jellemző kiszélesedéséből is. Az előbbi jelenséget az utóbbi években kémiai összetétel meghatározással kiegészített optikai abszorpciós mérésekkel számos publikációban bizonyították [61, 62]. Mivel a méréseink alatt a vizsgált légköri aeroszolegy kémiai összetételének vizsgálatára nem volt lehetőség, az Ångström exponens változásának okát a méréseinkből közvetlenül nem tudtuk meghatározni. A mérések során fellépő napszakos ingadozású Ångström exponens azonban lehetővé teszi, hogy a légköri aeroszolok fotoakusztikus választ, különböző Ångström exponensek mellett, terepi körülmények között vizsgáljuk. Mivel a légköri aeroszolok forrásának azonosítása a vizsgált aeroszolegy Ångström exponensének meghatározásán keresztül történik, a különböző

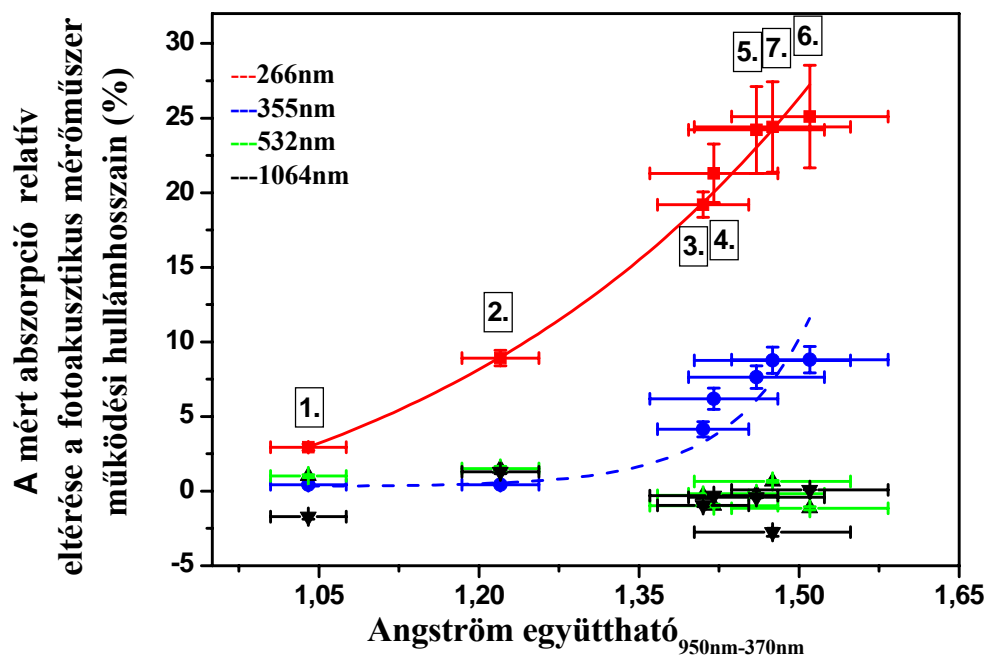
Ångström exponensű aeroszolegy fotoakusztikus válaszából, ha az emisszió forrása kiegészítő kémiai mérések és/vagy a lokálisan jellemző forrásösszetétel ismerete nélkül nem is, a mérőműszer forrásazonosító képessége viszont kvalitatíve meghatározható.

A két műszer által 266 nm hullámhosszon meghatározott optikai abszorpció értékek relatív különbsége és az Ångström exponens értékek között a mérés teljes ideje alatt figyelemre méltó egyezést találtam (4.28. ábra).



4.28. ábra: A két mérőműszer által 266 nm-en meghatározott optikai abszorpcióértékek relatív eltérése és a fotoakusztikus mérőműszerrel meghatározott Ångström exponens értékek a mérés teljes időtartama alatt.

Az ábrából jól látható, hogy a különbség nagysága a mért Ångström exponens értékekkel összefüggésben van. Ezen összefüggés feltárása céljából azonosítottam közel állandó de egymástól különböző Ångström exponensekkel rendelkező szakaszokat (a 4.27. ábrán satírozott területek), majd meghatároztam a kijelölt szakaszokhoz tartozó átlagolt abszorpciós koefficienseket. Az ezen értékekhez tartozó relatív eltéréseket ábrázolva az Ångström exponens függvényében, jól látható, hogy a látható és a közeli infravörös tartományban a két mérési módszer adatai, függetlenül a mért aeroszolegy Ångström exponensétől, jó egyezést mutatnak, 4.29. ábra.



4.29. ábra: A különböző módszerekkel meghatározott abszorpció értékek közötti relatív eltérés az Aethalometer teljes mérési tartományában meghatározott Ångström exponens függvényében.

Az UV tartományban meghatározott relatív eltérés azonban a rövidebb hullámhosszak és növekvő Ångström exponensek függvényében egyre gyorsuló ütemben nő. Figyelemreméltó, hogy már 1,35 Ångström exponens értékek felett is jelentős különbség lép fel az Aethalometer 375 nm-en mért adataiból származtatott és a fotoakusztikus rendszerrel mért adatok között. A relatív eltérés Ångström exponens függés ütemének jellemzésére, a görbére illesztett exponenciális függvény paramétereit használtam.

Az alkalmazott fotoakusztikus aeroszolmérő műszer fent vázolt tesztmérésének eredményei igazolják, hogy a mérőműszer terepi mérésekre továbbfejlesztett változata alkalmas klímareleváns mérési körülmények között légköri korom aeroszolok abszorpciós spektrumának megbízható, korrekciótól mentes mérésére az UV-tól a közeli infravörös tartományig.

A fotoakusztikus és a filteres mintavétel technikával meghatározott abszorpciós spektrum összehasonlítása során igazoltam, hogy a filteres mérési technika mért adataiból az UV tartományban extrapolációval meghatározott abszorpciós adatok alábecsülik a mért aeroszolelegy abszorpcióját ezen a hullámhossz-tartományon. Igazoltam, hogy az eltérés mértéke a rövidebb hullámhosszak és a magasabb Ångström exponensek irányába folytonosan gyorsulva nő, így az Aethalometer mérési adataiból az UV-tartományban meghatározott abszorpciós értékek korrekcióra szorulnak. Annak eldöntése, hogy az adott

hullámhosszon a korrekció mértéke csak a mért aeroszolelegy Ångström exponensétől vagy más tényezőktől is függ, további méréseket igényel.

Továbbá mérésekkel igazoltam, hogy a légköri korom aeroszolok valós idejű forrásazonosításának szelektivitása az UV-tartományban végzett mérésekkel jelentősen növelhető, illetve, hogy az általam kifejlesztett fotoakusztikus mérőműszer szelektivitása a légköri aeroszolok abszorpciós spektrumon keresztüli valós idejű forrásazonosítására napjainkban rutinszerűen alkalmazott Aethalométer szelektivitásánál nagyobb.

4.3.3. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

A négy hullámhosszon üzemelő fotoakusztikus aeroszolmérő műszer laboratóriumi változatát, a gázfázisú keresztteffektusok fotoakusztikus jelre gyakorolt zavaró hatásának kiküszöbölésével, a rendszer stabilitásának és érzékenységének növelésével, klímareleváns körülmények közötti ($< 25 \text{ Mm}^{-1}$) terepi mérésekre alkalmassá tettem.

A fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer terepi változatával változatos meteorológiai és aeroszol összetétel mellett légköri tesztméréseket végeztem. A tesztmérések eredményeként igazoltam, hogy a mérőműszer terepi változata alkalmas légköri aeroszolok abszorpciós spektrumának valós idejű, korrekciómentes, összetétel-szelektív meghatározására. Aethalométerrel végzett összehasonlító mérésekkel igazoltam, hogy az optikai abszorpció a látható tartományban végzett mérések adataiból történő becslése az UV tartományban, korrekcióra szorul. Igazoltam, továbbá, hogy a korrekció mértéke a rövidebb hullámhosszak és a magasabb Ångström exponensek irányába folytonosan gyorsulva nő.

5. Összefoglalás

A légköri aeroszolok koromfrakciójának spektrális tulajdonságai elsősorban a láthatóságra, a sugárzásos egyensúlyra és az egészségre gyakorolt hatásuk miatt a tudományos érdeklődés középpontjában állnak. A koromfrakció eredő abszorpciós spektruma és kémiai összetétele közötti összefüggések feltárásával a kibocsátó forrás valós idejű azonosítása is lehetővé válik. A forrásazonosítás fontosságát az adja, hogy egyrészt a különböző forrásokból származó koromösszetevők egészségkárosító hatásának mértéke eltérő, másrészt az EU előírások (ezen belül különösen a 2008/50/EK határozat) erősen ösztönzik a légköri aeroszolok kibocsátó forrásainak megkülönböztető mérését. Fontossága ellenére a légköri korom aeroszolok abszorpciós sajátosságairól szerzett ismereteink meglehetősen korlátozottak részben a változatos a kémiai összetételre jellemző spektrális sajátosságokkal rendelkező, újonnan felfedezett szerves korom összetevők, részben a megfelelő érzékenységgű és szelektivitású terepi körülmények között is megbízhatóan működő abszorpciómérő műszerek hiányának következtében. A légköri aeroszolok abszorpciós tulajdonságainak valós idejű vizsgálatára számos eltérő működési elvű mérőműszer került kifejlesztésre és tesztelésre. Ezek a mérőműszerek azonban vagy csak magas koncentrációban (illetve a kibocsátás forrásához közel), erős abszorpcióval rendelkező aeroszolok vizsgálatára alkalmasak, vagy a mérési adatok bonyolult utólagos korrekcióját igénylik. Jelenleg az egyetlen méréstechnikai eljárás, amely képes a légköri aeroszolok abszorpciós tulajdonságainak korrekciómentes, megbízható mérésére a fotoakusztikus spektroszkópia. Az abszorpciós spektrum meghatározásához szükséges számos kedvező méréstechnikai tulajdonsága ellenére a fotoakusztikus mérőműszerek rutinszerű alkalmazása a mai napig várat magára.

A mesterséges és terepi körülmények között történő aeroszol optikai abszorpció mérésére alkalmas rendszer megépítéséhez, megterveztem egy négy hullámhosszon szimultán sugárzó fényforrást. Ezután kidolgoztam egy fotoakusztikus kamraállandók meghatározására alkalmas, hullámhossz-független kalibrációs eljárást. Megépítettem a légköri aeroszolok abszorpciós spektrumának megbízható meghatározására alkalmas négy hullámhosszon üzemelő fotoakusztikus mérőműszert. A mérőműszer gyakorlati alkalmazhatóságát, precizitását és kimutathatósági határát úgy laboratóriumi, mint terepi körülmények között végzett tesztmérésekkel határoztam meg.

Új tudományos eredmények.

1. Speciálisan a légköri aeroszolok abszorpciós spektrumának meghatározáshoz tervezett, négy hullámhosszon szimultán üzemelő fényforrást alkalmazva megépítettem egy fotoakusztikus mérőműszert. Mesterségesen generált légköri aeroszolon végzett tesztmérésekkel meghatároztam a mérőműszer karakterisztikus paramétereit. A tesztmérések eredményeként megállapítottam, hogy a mérőműszer alkalmas mesterségesen generált korom aeroszolok illetve re-diszpergált légköri koromösszetevők abszorpciós spektrumának megbízható, precíz meghatározására.

2. Kidolgoztam egy hullámhossz-független, gázfázisú kalibrációs eljárást az 1. tézispontban megépített fotoakusztikus aeroszolmérő műszer kamraállandóinak független meghatározására. A kalibrációs eljárást alkalmazva meghatároztam a fotoakusztikus aeroszolmérő műszer kamraállandóit. Laboratóriumi tesztmérésekkel igazoltam, hogy az alkalmazott kalibrációs eljárás során meghatározott kamraállandók alkalmasak légköri aeroszolok abszorpciójának meghatározására.

3. Az 1. tézispontban bemutatott fotoakusztikus mérőműszerrel laboratóriumi körülmények között eltérő forrásokból származó lézergenerált szén aeroszolok abszorpciós spektrumát határoztam meg. A mérések eredményeként igazoltam, hogy az abszorpciós spektrum jellemző a vizsgált szén aeroszolok kémiai összetételére. Továbbá igazoltam, hogy a szén aeroszolok spektrális válaszukon keresztüli beazonosításának határfoka az UV tartományban végzett mérésekkel jelentősen növelhető, és hogy az alkalmazott mérőműszer forrásazonosító képessége meghaladja a hasonló célra napjainkban rutinszerűen alkalmazott Aethalóméter forrásazonosító képességét.

4. Megépítettem az 1. tézispontban ismertetett fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer terepi mérésekre alkalmas változatát, amelyet mentessé tettem a gázfázisú keresztteffektusok zavaró hatásától, érzékenységét és stabilitását pedig alkalmassá tettem légköri aeroszolok eredő abszorpciós spektrumának megbízható, precíz meghatározására lakott környezetre tipikusan jellemző kémiai összetétel és koncentráció értékek mellett is.

5. A 4. tézispontban bemutatott mérőműszer gyakorlati alkalmazhatóságát különböző kémiai összetétellel rendelkező aeroszolon, eltérő meteorológiai viszonyok mellett végzett terepi mérésekkel igazoltam. A mérések eredményeként igazoltam, hogy a mérőműszer forrásazonosító képessége meghaladja az abszorpciós spektrum mérésére jelenleg rutinszerűen használt Aethalométer ugyanezen paraméterét. Mérésekkel igazoltam továbbá, hogy az Aethalométer által a látható tartományban mért adatokból az UV tartományban extrapolációval származtatott abszorpcióértékek korrekcióra szorulnak, amely korrekció függ a légköri aeroszolelegy Ångström-exponensétől és a vizsgált hullámhossztól is.

6. Summary

Aerosol light absorption plays an important role in the earth's atmosphere in terms of direct and semi-direct radiative forcing, visibility impairment as well as on various and adverse health effects. Although the absorption spectra of the atmospheric bulk is not a conservative indicator of the chemical composition, the recently discovered links between the chemical and absorption feature of the major constituent of the atmospheric bulk open up a new perspective for the reliable on-line source apportionment. The importance of the on-line source apportionment is also in the middle of interest because the toxicity factor of the aerosol is strongly depends on its chemical composition. Moreover, the EU also forces the on-line (selective) source apportionment through its some regulations (including decree of 2008/50/EK). The aim is the localization of the major anthropogenic emission sources. Despite of its importance, the absorption spectra of even the major anthropogenic constituents are very poorly characterised partly due to the recently discovered BrC fraction having various and versatile spectral feature and origin, and partly due to the lack of the technical realisation of the proper measurement technique. Although various different approaches are existing (including Differential method, DM; Integrated Plate Technique, IPT) for on-line investigation of light absorption by aerosol, the applicability of these approaches are very limited. The sensitivity of the so called differential method (DM) is limited to the high pollution events, or close to primer emission sources having high carbon content, as well as laboratory application. Although the on-line IPT based instruments like Aethalometer or PSAP are sensitive enough, the interaction between photons and the filter could lead to serious measurement artefact and strongly limites the reliability of the measurement data in some cases. Notwithstanding that the photoacoustic spectroscopy is the only measurement technique which can measure light absorption by aerosol directly without any measurement artefact associated to both the DM and IPT techniques it's not widespread in its application yet. This can be explained by several reasons including the lack of well established and reliable calibration method, as well as proper light sources.

In the presented work I have developed a novel photoacoustic instrument for the measurement of light absorption by aerosol. The instrument is based on the successful combination of novel light sources and photoacoustic detection scheme. Light source based on the Nd:YAG disc laser and its frequency converted higher harmonics was also developed in the frame of this work. I have developed and implemented into the instrument a wavelength

independent calibration procedure. I have determined the characteristic performances as well as demonstrated the applicability of the presented instrument for spectral characterisation of the atmospheric aerosol both under laboratory and field circumstances. In this work I presented the first UV photoacoustic measurement of atmospheric aerosol both under laboratory and field circumstances.

New scientific results

1 I have developed and optimized a novel light sources based on an air cooled Nd:YAG and its frequency converted higher harmonics for photoacoustic aerosol measurement. I have built this light source into a photoacoustic aerosol measuring system. I have thoroughly characterised the instrument for aerosol light absorption measurement. Applying independent reference method I have proved that the characteristic performances of the instrument are suitable for light absorption measurement under laboratory circumstances.

2 I have developed a wavelength independent calibration procedure based on the gas-phase absorption. I have determined the cell constants of the instrument by means of this procedure. Applying independent reference method I have demonstrated the applicability of the gas-phase calibration protocol for accurate and composition independent aerosol light absorption measurement.

3 Using the presented instrument I have measured the absorption spectra of the laser generated coal aerosols having different origin/chemical composition. I have proved that the absorption spectrum of the investigated coal sample is characteristic for its chemical composition of that. Moreover, as a results I have demonstrated that the identification of the chemical composition through the absorption spectra of the aerosol is more efficient in the UV wavelength region. Under laboratory circumstances I have also demonstrated that the presented instrument has more efficient source apportionment ability than the Aethalometer which is the commonly used instrument for such scientific purpose.

4 I have developed a more compact version of the presented photoacoustic instrument for ambient measurement. The field version of the instrument is free from the gas-phase cross sensitivity. The characteristic performances of the instrument allow reliable ambient aerosol

absorption measurement under climate relevant conditions (above 10 Mm^{-1} and 100ng/m^3 EBC).

5 I have tested the instrument for ambient aerosol measurement under various meteorological conditions at different places. As a result I have demonstrated the applicability of the instrument for accurate spectral characterisation of ambient aerosol. I have also demonstrated the increased selectivity of the source apportionment in the UV wavelength region under ambient condition. Moreover, I have proved that the estimation of the UV absorption from the measurement data made in the VIS spectral region can lead to measurement errors in certain cases. Corrections of such estimation strongly depend both on the Ångström exponent and on the applied wavelengths.

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom:

- témavezetőmnek, Dr. Bozóki Zoltánnak,
- a Fotoakusztikus Kutatócsoport tagjainak, szakmai tanácsaikért és segítségükért,
- a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék vezetőinek, Dr. Szabó Gábor professzor úrnak és Dr. Rác Béla professzor úrnak, amiért gondoskodtak a kutatásaimhoz szükséges erőforrásokról,
- az elektromos és mechanikai műhely szakembereinek a műszer megépítéséhez nyújtott műszaki segítségükért,
- a Videoton Holding Zrt. Mérnökeinek a méréseket vezérlő elektronikai egység használatához nyújtott segítségükért,
- az ablációs kutatócsoport munkatársainak a kísérletek során nyújtott közreműködő segítségükért
- mindenkinek, aki elolvassa ezt a dolgozatot az érdeklődéséért és figyelméért
- családomnak és barátaimnak támogatásukért és biztatásukért.

8. Irodalom

- [1] Brimblecombe P. The big smoke: A history of air pollution in London since mediavel times. London: Methuen, 1987
- [2] Spriger KJ. Exhaust particulate-the diesels Achille's heel. In: 71st annual meeting of the air pollution control association, Houston, Texas 1978.
- [3] Moosmüller H, Arnott W. P, Rogers C. F, Bowen J. L, Gillies J, Pierson W. R. et al. Time resolved characterisation of diesel particulate emission. 1. Instruments for particulate mass measurements. *Environ. Sci. Technol.* 2001;35:781-7.
- [4] Moosmüller H, Arnott WP, Rogers CF, Bowen JL, Gillies J, Pierson WR et al. Time resolved characterisation of diesel particulate emission. 1. Instruments for elemental and organic carbon measurements. *Environ. Sci. Technol.* 2001;35:1935-42.
- [5] Toon O.B, Turco R. P, Robock A, Bardeen C, Oman L, Stenchikov G. I. Atmospheric effects and societal consequences of regional scale nuclear conflicts and acts of individual nuclear terrorism. *Atmos. Chem. Phys* 2007;7:1973-2002
- [6] Robock A, Oman L. Stenchikov G. L, Toon O. B, Bardeen C, Turco R. P. Climatic consequences of regional nuclear conflict. *Atmos. Chem. Phys.* 2007;7:2003-12
- [7] H. Moosmüller, R. K. Chakrabarty, W. P. Arnott. Aerosol light absorption and its measurement: A review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 2009; 110: 844-878.
- [8] Stephen E. Schwartz. The white house effects- shortwave radiative forcing of climate by antropogenic aerosols: An overview. *Journal of Aerosol Science.* 1995; 27, No.3: 359-382
- [9] Forgan, B. W. Aerosol optical depth in Baseline Atmospheric Program in Australia 1985. Edited by Foegan, B.W. and Fraser, P.J. p.56
- [10] Miho Sekiguchi, Teruyuki Nakajima, Kentaroh Suzuki, Kazuaki Kawamoto, Akiko Higurashi, Daniel Rosenfeld, Itaru Sano, and Sonoyo Mukai. A study of the direct and indirect effects of aerosols using global satellite data sets of aerosol and cloud parameters. *Journal of Geophysical Research*; 2003, 108.
- [11] V. Ramanathan, R. D. Cess, E. F. Harrison, P. Minnis, B. R. Barkstrom, E. Ahmad, D. Hartmann. Cloude-radiative forcing and climate: Results from the earth radiation budget experiment. *Science, New series*; 1989; 243, No.4887: 57-63.
- [11] Toon, O. B. and Pollack, J. B. A global average model of atmospheric aerosols for radiative transfer calculations. *J. Appl. Meteorol.* 1976; 15, 225-246
- [12] M.O. Andreae, A. Gelencsér. Black carbon or Brown Carbon? The nature of light-absorbong carbonaceous aerosols, *Atmos. Chem. Phys.* 2006; 6, 3131-3148
- [13] Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Baltensperger, U., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N, Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 2006; 38: 2579-2595.

- [14] Andreae, M. O., Crutzen, P. J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 1997; 276: 1052–1058.
- [15] Jacobson, M. Z.: Climate response of fossil fuel and biofuel soot, accounting for soot's feedback to snow and sea ice albedo and emissivity, *J. Geophys. Res.* 2004, 109.
- [16] Jones, G. S., Jones, A., Roberts, D. L., Stott, P. A., and Williams, K. D.: Sensitivity of global-scale climate change attribution results to inclusion of fossil fuel black carbon aerosol. *Geophys. Res. Lett.* 2005; 32.
- [17] IPCC 4AR, 2007. Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., Miller, H. L. (szk.). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the International Panel on Climate Change, Summary for Policymakers.* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- [18] Gelencsér, A., 2004. *Carbonaceous aerosol.* Springer, Dordrecht.
- [19] Arnott, W. P., Moosmüller H., Sheridan P. J., Ogren J. A., Raspert R., Slaton W. V. et al. Photoacoustic and filter based ambient aerosol light absorption measurements: instrument intercomparison and the role of relative humidity. *J. Geophys. Res.* 2003; 108: 4034-44.
- [20] Jacobson, M. Z. *Nature* 2001;409: 695–697.
- [21] Houghton, J. T. et al. (eds) *Climate Change 1995: The Science of Climate Change* (Cambridge Univ. Press, 1996).
- [22] Novakov, T. et al. *Geophys. Res. Lett.* 2000; 27: 4061–4064.
- [23] Novakov, T., V. Ramanathan, J.E. Hansen, T. W. Kirchstetter, Mki. Sato, J. E. Sinton, and J. A. Satahye. Large historical changes of fossil-fuel black carbon aerosols. *Geophys. Res. Lett.* 2003; 30, 6: 1324
- [24] Meinrat O. Andreae. The dark side of the aerosols. *Nature* 2001;409: 671-672.
- [25] Pöschl, U. Aerosol particle analysis: challenges and progress, *Anal. Bioanal. Chem.* 2003; 375, 30–32.
- [26] Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A., Purcell, R. G. The DRI thermal-optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies. *Atmospheric Environment* 1993; 27A: 1185–1201.
- [27] R. Hitzenberger, S. G. Jennings, S. M., Larson, A. Dillner, H. Cachier, Z. Galambos, A. Rouc, T. G. Spain. Intercomparison of measurement methods for black carbon aerosols. *Atmospheric Environment.* 1999; 33: 2823-2833.
- [28] Molnár, A., Mészáros, E., Hansson, H. C., Karlson, H., Gelencsér, A., Kiss, Gy., Krivácsy, Z. The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment.* 1999; 33, 2745–2750.
- [29] Salma, I., Maenhaut, W., Zemplén-Papp, É., Záray, Gy. Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest: physicochemical properties of inorganic species. *Atmospheric Environment.* 2001; 35: 4367–4378.
- [30] Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., Rudich, Y., Claeys, M., Pashynska, V., Vas, G., Kourchev, I., Vermeylen, R., Hoffer, A., Andreae, M.O., Tagliavini, E., Moretti, F., Artaxo, P. Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the

LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2006; 6: 375–402.

[31] K. A. Lewis, W. P. Arnott, H. Moosmüller, R. K. Chakrabarty, C. M. Carrico, S. M. Kreidenweis, D. E. Day, W. C. Malm, A. Laskin, J. L. Jimenez, I. M. Ulbrich, J. A. Huffman, T. B. Onasch, A. Trimborn, L. Liu, and M. I. Mishchenko. Reduction in biomass burning aerosol light absorption upon humidification: roles of inorganically-induced hygroscopicity, particle collapse, and photoacoustic heat and mass transfer. *Atmos. Chem. Phys.* 2009; 9, 8949–8966.

[32] Lukács H., Gelencsér A., Hammer S., Puxbaum H., Pio C., Legrand M., et al. Seasonal trends and possible source of brown carbon based on two-year aerosol absorption measurements at six sites in Europe. *J. Geophys. Res.* 2007; 12.

[33] Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M. O., Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., Artaxo, P., 2002. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia, 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *Journal of Geophysical Research*. 2002; 107.

[34] Sun H. L, Biedermann L, Bond T. C. Color of brown carbon: a model for ultraviolet and visible light absorption by organic carbon aerosol. *Geophys Res. Lett.* 2007; 34.

[35] Kirchstetter T. W, Novakov T, Hobbs P. V. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *J. Geophys. Res.* 2004; 109.

[36] Graber E. R, Rudich Y. Atmospheric HULIS: how humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmos. Chem. Phys.* 2006; 6: 729–53.

[37] Hoffer A, Gelencsér A, Guyon P, Kiss G, Schmid O, Frank G. P, et al. Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 2006; 6: 3563–70.

[38] Dinar E, Riziq A. A, Spindler C, Erlick C, Kiss G, Rudich Y. The complex refractive index of atmospheric and model humic-like substances (HULIS). *Faraday Discussions*. 2008; 137: 279-295.

[39] Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, A., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Rosman, K. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment* 1999; 33: 2733–2743.

[40] Saxena, P., Hildemann, L.M. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 1996; 24: 57–109.

[41] Krivácsy, Z., Kiss, Gy., Varga, B., Galambos, I., Sárvári, Zs., Gelencsér, A., Molnár, Á., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Zappoli, S., Andracchio, A., Alsberg, T., Hansson, H. C., Persson, L. Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis. *Atmospheric Environment*. 2000; 34: 4273–4281.

[42] Hoffer A, Gelencsér A, Guyon P, Kiss G, Schmid O, Frank G. P, et al. Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 2006; 6: 3563–70.

[43] Satheesh S. K., Moorthy K. K. Radiative effects of natural aerosols: a review. *Atmos. Environ.* 2005; 39: 2089–110.

- [44] Sokolik I. N, Toon O. B. Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths. *J. Geophys. Res.* 1999; 104: 9423–44.
- [45] Tanaka T Y, Chiba M. A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget. *Global Planet Change* 2006; 52: 88–104.
- [46] Zender C. S, Bian H. S, Newman D. Mineral dust entrainment and deposition (DEAD) model: description and 1990s dust climatology. *J. Geophys. Res.* 2003;108.
- [47] Engelstaedter S, Tegen I, Washington R. North African dust emissions and transport. *Earth-Sci. Rev.* 2006; 79: 73–100.
- [48] Reid J. S, Jonsson H. H, Maring H. B, Smirnov A, Savoie D. L, Cliff S. S, et al. Comparison of size and morphological measurements of coarse mode dust particles from Africa. *J. Geophys. Res.* 2003;108.
- [49] Müller T, Schladitz A, Massling A, Kaaden N, Kandler K, Wiedensohler A. Spectral absorption coefficients and imaginary parts of refractive indices of Saharan dust during SAMUM-1. *Tellus* 2009; 61B: 79–95.
- [50] Dubovik O, Sinyuk A, Lapyonok T, Holben B. N, Mishchenko M, Yang P, et al. Application of spheroid models to account for aerosol particle nonsphericity in remote sensing of desert dust. *J. Geophys. Res.* 2006; 111.
- [51] Holben B. N, Eck T. F, Slutsker I, Tanré D., Buis J. P, Setzer A, et al. A federal instrument network and data archive for aerosol characterisation. *Remote Sens. Environ.* 1998; 66: 1-16.
- [52] Lafon S, Sokolik I. N, Rajot J. L, Caquineau S, Gaudichet A. Characterization of iron oxides in mineral dust aerosols: implications for light absorption. *J. Geophys. Res.* 2006; 111.
- [53] Campbell D, Cahill T. Response to “Comment on measurement of aerosol absorption coefficient from teflon filters using integrating plate and integrating sphere techniques by D. Campbell, S. Copeland, and T. Cahill,” by Antony Clarke, John Ogren & Robert Charlson. *Aerosol Sci. Tech.* 1996; 24: 225–9.
- [54] Clarke A, Ogren J, Charlson R. Comment on “Measurement of aerosol absorption coefficient from teflon filters using integrating plate and integrating sphere techniques” by D. Campbell, S. Copeland, and T. Cahill. *Aerosol Sci. Tech.* 1996; 24: 221–224.
- [55] Subramanian R, Roden C. A, Boparai P, Bond T. C. Yellow beads and missing particles: trouble ahead for filter-based absorption measurements. *Aerosol Sci. Tech.* 2007; 41: 630–637.
- [56] Ballach J, Hitzemberger R, Schultz E, Jaeschke W. Development of an improved optical transmission technique for black carbon (BC) analysis. *Atmos. Environ.* 2001; 35: 2089–100.
- [57] M. Collaud Coen, E. Weingartner, A. Apituley, D. Ceburnis, H. Flentje, J. S. Henzing, S. G. Jennings, M. Moerman, A. Petzold, R. Schmidhauser, O. Schmid and U. Baltensperger. Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 2009; 2: 1725–1770.
- [58] Lioussé, C., Cachier, H., and Jennings, S. G. Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: Variation of the specific attenuation cross section, σ . *Atmos. Environ.* 1993; 27(8): 1203–1211.

- [59] Petzold, A., Schloesser, H., Sheridan, P., Arnott, W., Ogren, J., and Virkkula, A. Evaluation of multiangle absorption photometry for measuring aerosol light absorption, *Aerosol Sci. Tech.* 2005; 30 (1): 40–51.
- [60] Bond, T. C., Anderson, T. L., and Campbell, D. Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols. *Aerosol Sci. Tech.* 1999; 30(6): 582–600.
- [61] J. Sandradewi, A. S. H. Prevot, E. Weingartner, R. Schmidhauser, M. Gysel, U. Baltensperger. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Environment.* 2008; 42: 101–112.
- [62] Olivier Favez, Helene Cachier, Jean Sciare, Roland Sarda-Esteve, Laurent Martinon. Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France. *Atmospheric Environment*, 2009; 43: 3640–3644.
- [63] W. P. Arnott, J. W. Walker, H. Moosmüller, R. A. Elleman, H. H. Jonsson, G. Buzorius, W. C. Conant, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, Photoacoustic insight for aerosol light absorption aloft from meteorological aircraft and comparison with particle soot absorption photometer measurements: DOE Southern Great Plains climate research facility and the coastal stratocumulus imposed perturbation experiments, *Journal of Geophysical Research.* 2006; 111.
- [64] Lack, D. A., Cappa, C. D., Cross, E. S., Massoli, P., Ahern, A. T., Davidovits, P. and Onasch, T. B., "Absorption enhancement of coated absorbing aerosols: Validation of the photoacoustic technique for measuring the enhancement" *AS&T.* 2009; 43: 1006-1012.
- [65] Andreas Petzold and Markus Schönlinner. Multi-angle absorption photometry—a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon. *Journal of Aerosol Science.* 2004; 35: 421–441.
- [66] Weingartner, E., Saathof, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U. Absorption of light by soot particles: Determination of the absorption coefficient by means of Aethalometers, *J. Aerosol Sci.* 2003; 34: 1445–1463.
- [67] Arnott, W., Hamasha, K., Moosmüller, H., Sheridan, P. J., and Ogren, J. A. Towards aerosol light-absorption measurements with a 7-wavelength aethalometer: Evaluation with a photoacoustic instrument and 3-wavelength nephelometer, *Aerosol Sci Tech.* 2005; 39(1): 17–29.
- [68] Schmid, O., Artaxo, P., Arnott, W. P., Chand, D., Gatti, L. V., Frank, G. P., Hoffer, A., Schnaiter, M., and Andreae, M. O.: Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin. I: Comparison and field calibration of absorption measurement techniques. *Atmos. Chem. Phys.* 2006; 6: 3443–3462.
- [69] Virkkula, A., Makela, T., Hillamo, R., Yli-Tuomi, T., Hirsikko, A., Hameri, K., and Koponen, I. K. 5 A simple procedure for correcting loading effects of aethalometer data, *J. Air. Waste Manage.* 2007; 57(10): 1214–1222.
- [70] Petzold A, Schloesser H, Sheridan P. J, Arnott W. P, Ogren J. A, Virkkula A. Evaluation of multiangle absorption photometry for measuring aerosol light absorption. *Aerosol Sci. Tech.* 2005; 39: 40–51.
- [71] Sheridan P. J, Arnott W. P, Ogren J. A, Andrews E, Atkinson D. B, Covert D. S, et al. The Reno aerosol optics study: an evaluation of aerosol absorption measurement methods. *Aerosol Sci. Tech.* 2005; 39: 1–16.

- [72] Petzold A, Kramer H, Schönlinner M. Continuous measurement of atmospheric black carbon using multi-angle absorption photometer. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2002; 4: 78-82.
- [73] Lin H-B, Campillo A. J. Photothermal aerosol absorption spectroscopy. *Appl. Opt.* 1985; 24: 422–33.
- [74] Snelling D. R, Smallwood G. J, Liu F, Golder O. L, Bachalo W. D. A calibration-independent laser-induced incandescence technique for soot measurement by detecting absolute light intensity. *Appl. Opt.* 2005; 44: 6773–85.
- [75] Mach L. Ueber einen Interferenzrefraktor. *Z Instrum* 1892;12:89–93.
- [76] Zehnder L. Ein neuer Interferenzrefraktor. *Z Instrum* 1891;11:275–85.
- [77] Jamin J. Description d'un nouvel appareil de recherches, fonde' sur les interfe'rences. *C R Acad Sci* 1856; 42: 482–5.
- [78] Moosmüller H, Arnott W. P, Rogers C. F, Methods for real time measurement of aerosol light absorption. *J. Air Waste Manage. assoc.* 1997; 47:157-66.
- [79] Moosmüller H., Arnott W.P. Folded jamin interfeometer: a stabil instrument for refractive index measurements. *Opt. Lett.* 1996; 21: 438-40.
- [80] Sedlacek A, Lee J. Photothermal interferometric aerosol absorption spectrometry. *Aerosol Sci. Tech.* 2007; 41: 1089–101.
- [81] Sedlacek A. Real-time detection of ambient aerosols using photothermal interferometry: folded Jamin interferometer. *Rev. Sci. Inst.* 2006; 77.
- [82] Gerber H. E. Portable cell for simultaneously measuring the coefficients of light scattering and extinction for ambient aerosols. *Appl. Opt.* 1979; 18: 1009–1014.
- [83] Tam A. C. Applications of photoacoustic sensing techniques. *Rev. Mod. Phys.* 1986; 58: 381–431.
- [84] Virkkula A, Ahlquist N. C, Covert D. S, Sheridan P. J, Arnott W. P, Ogren J. A. A three-wavelength optical extinction cell for measuring aerosol light extinction and its application to determining light absorption coefficient. *Aerosol Sci. Tech.* 2005; 39: 52–67.
- [85] Schnaiter M, Horvath H, Möhler O, Naumann K-H., Saathoff H., Schöck O. W. UV-VIS NIR spectral optical properties of soot and soot containing aerosols. *J. Aerosol Sci.* 2003; 34: 1421-44.
- [86] Weingartner E, Saathoff H, Schnaiter M, Streit N, Bitnar B, Baltensperger U. Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *J. Aerosol Sci.* 2003; 34: 1445–63.
- [87] Saathoff H, Moehler O, Schurath U, Kamm S, Dippel B, Mihelcic D. The AIDA soot aerosol characterisation campaign. *J. Aerosol Sci.* 2003; 34: 1277–96.
- [88] Moosmüller H., Varma R., Arnott W. P. Cavity ring-down and cavity enhanced detection techniques for measurement of aerosol extinction. *Aerosol Sci. Tech.* 2005; 39.
- [89] Bevington, P. R. (1969). *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York.
- [90] Strawa, A. W., Castaneda, R., Owano, T., Baer, D. S., and Paldus, B. A. The Measurement of Aerosol Optical Properties Using Continuous Wave Cavity Ring-down Techniques. *J. Atmos. Ocean. Technol.* 2003; 20: 454–465.

- [91] Arthur Sedlacek and Jeonghoon Lee. Photothermal Interferometric Aerosol Absorption Spectrometry. *Aerosol Science and Technology*, 2007; 41: 1089–1101.
- [92] Arnott W. P., Moosmüller H., Rogers C. F., Jin T., Bruch R. Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosol: instrument description. *Atmos. Environ.* 1999; 33: 2845-52.
- [93] Schnaiter M, Schmid O, Petzold A, Fritzsche L, Klein K. F, Andreae M. O, et al. Measurement of wavelength-resolved light absorption by aerosols utilizing a UV–VIS extinction cell. *Aerosol Sci. Tech.* 2005; 39: 249–60.
- [94] Bozóki, Z., Pogány, A., Szabó, G. (2011) Photoacoustic instruments for practical applications: present, potentials and future challenges. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2011; 46(1): 1-37.
- [95] Mohácsi, Á., Szakáll, M., Bozóki, Z., Szabó, G., Bor Zs. High Stability External Cavity Diode Laser System for Photoacoustic Gas Detection. *Laser Physics*. 2000; 10 (1): 1–4.
- [96] Miklós, A., Hess, P., Bozóki, Z. (2001) Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. *Review of Scientific Instruments*. 2001, 72 (4): 1937-1955.
- [97] Szakáll, M., Bozóki, Z., Mohácsi, Á., Varga, A., Szabó, G. Diode laser based photoacoustic water vapour detection system for atmospheric research. *Applied Spectroscopy*. 2004; 58 (7): 792-798.
- [98] Varga, A., Bozóki, Z., Szakáll, M., Szabó, G. Photoacoustic System for On-line Process Monitoring of Hydrogen Sulfide (H₂S) Concentration in Natural Gas Streams. *Applied Physics B*. 2006; 85: 315-321.
- [99] Bozóki, Z., Mohácsi, Á., Szabó, G., Bor, Zs., Erdélyi, M., Chen, W., Tittel, F. K. Near-infrared diode laser based spectroscopic detection of ammonia: a comparative study of photoacoustic and direct optical absorption methods. *Applied Spectroscopy*. 2002; 56 (6): 715-719.
- [100] Ajtai, T., Filep, Á., Varga, A., Motika, G., Bozóki, Z., Szabó, G. Ozone concentration monitoring photoacoustic system based on a frequency quadrupled Nd:YAG laser. *Applied Physics* 2010a; 101 (1-2): 403-409.
- [101] Szakáll, M., Bozóki, Z., Kraemer, M., Spelten, N., Moehler, O., Schurath, U. Evaluation of a photoacoustic detector for water vapor measurements under simulated tropospheric / lower stratospheric conditions. *Environmental Science and Technology*. 2001; 35: 4881-4885.
- [102] Szakáll, M., Csikós, J., Bozóki, Z., Szabó, G. On the temperature dependent characteristics of a photoacoustic water vapor detector for airborne application. *Infrared Physics & Technology* 2007; 51: 113–121.
- [103] Huszár, H., Pogány, A., Bozóki, Z., Mohácsi, Á., Horváth, L., Szabó, G. Ammonia monitoring at ppb level using photoacoustic spectroscopy for environmental application. *Sensors and Actuators B*. 2005; 134: 1027-1033.
- [104] Mohácsi, Á., Bozóki, Z., Niessner, R. Direct diffusion sampling-based photoacoustic cell for in situ and on-line monitoring of benzene and toluene concentrations in water. *Sensors and Actuators B*. 2001; 79: 127-131.

- [105] H. A. Beck R. Niessner C. Haisch. Development and characterization of a mobile photoacoustic sensor for on-line soot emission monitoring in diesel exhaust gas. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003; 375: 1136–1143.
- [106] Arnott W. P, Moosmüller H., Sheridan P. J, Ogren J. A, Raspet R., Slaton W. V, et al. Photoacoustic and filterbased ambient aerosol light absorption measurements: instrument comparison and the role of the relative humidity. *J. Geophys. Res.* 2003; 108:4034-44.
- [107] Baker M. B. Energy absorption by volatile atmospheric aerosol particles. *Atmos. Environ.* 1976; 10:241-8.
- [108] Raspet R. W. Slaton V., Arnott W. P., Moosmüller H. evaporation-condensation effects on resonant photoacoustic of volatile aerosols. *J. Atmos. Ocean. Technol.* 2003; 20:685-95.
- [109] Lutz Krämer, Zoltan Bozoki and Reinhard Niessner. Characterisation of a mobile photoacoustic sensor for atmospheric black carbon monitoring. *Analytical Scientist.* 2001; 17, Special Issue.
- [110] Daniel A. Lack, Edward R. Lovejoy, Tahllee Baynard, Anders Pettersson, and A. R. Ravishankara. Aerosol Absorption Measurement using Photoacoustic Spectroscopy: Sensitivity, Calibration, and Uncertainty Developments. *Aerosol Science and Technology.* 2006; 40: 697–708.
- [111] Bond T, Bergstrom R. Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review. *Aerosol Sci. Tech.* 2006; 40: 27–67.
- [112] Seinfeld J. H, Pandis S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. New York: Wiley; 1998.
- [113] Haynes B. S, Wagner H. G. Soot formation. *Prog. Energy Combust. Sci.* 1981;7:229–73.
- [114] Reid J. S, Jonsson H. H, Maring H. B, Smirnov A, Savoie D. L, Cliff S. S, et al. Comparison of size and morphological measurements of coarse mode dust particles from Africa. *J. Geophys. Res.* 2003; 108.
- [115] Redemann, J, P. B. Russell, and P. Hamill. Dependence of aerosol light absorption and single-scattering albedo on ambient relative humidity for sulfate aerosols with black carbon cores, *J. Geophys. Res.* 2001; 106: 485–527.
- [116] Arnott, W. P., H. Moosmüller, and J. W. Walker. Nitrogen dioxide and kerosene-flame soot calibration of photoacoustic instruments for measurement of light absorption by aerosol. *Rev. Sci. Instrum.* 2000; 71, 4545–4552.
- [117] W. R. Harshbarger and M. B. Robin, *Acc. Chem. Res.* 1973; 6, 329.
- [118] Tian, G. X.; Moosmuller, H.; Arnott, W. P. Simultaneous photoacoustic spectroscopy of aerosol A-band absorption for the calibration of aerosol light absorption measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 2009, 42, 1084–1090.
- [119] Gillis, K. A.; Havey, D. K.; Hodges, J. T. Standard photoacoustic spectrometer: model and validation using O₂ A-band spectra. *Rev. Sci. Instrum.* 2010; 81.
- [120] R. W. Terhune and J. E. Anderson. Spectrophone measurements of the absorption of visible light by aerosols in the atmosphere. *Optics Letters.* 1977; 1.
- [121] Petzold, A.; Niessner, R. Novel design of resonant photoacoustic spectrophone for elemental carbon mass monitoring. *Applied Physics Letter.* 1995; 66: 10.

- [122] Kristin Lewis, William P. Arnott, Hans Moosmüller, and Cyle E. Wold. Strong spectral variation of biomass smoke light absorption and single scattering albedo observed with a novel dual-wavelength photoacoustic instrument. *J. Geophys. Res.* 2008; 113.
- [123] Paul Seiler, Klaus Wallmeroth and Kurt Mann: The Nd:YAG laser: from a rod to disc. *Nature Photonics.* 2010; 4: 285.
- [124] A. Giesen et al. Scalable concept for diode-pumped high-power solid-state lasers. *Appl. Phys. B.* 1994; 58, 363.
- [125] A. Beyertt et al. Femtosecond thin-disk Yb:KYW regenerative amplifier, *Appl. Phys. B.* 2005; 80, 655.
- [126] G. Z. Angeli, Z. Bozóki, A. Miklós, and A. Lőrincz. Design and characterization of a windowless resonant photoacoustic chamber equipped with resonance locking circuitry. *Rev. Sci. Instrum.* 1991; 62(3):810-813.
- [127] L. B. Kreuzer: The Physics of Signal Generation and Detection, in *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, ed. by Y.-H. Pao (Academic, New York 1977) pp. 1-25
- [128] V. P. Zharov, V. S. Letokhov: *Laser Optoacoustic Spectroscopy*, Springer Ser. Opt. Sci. 37 (Springer, Berlin, Heidelberg 1986).
- [129] Kuusela, T. and Kauppinen, J. Photoacoustic gas analysis using interferometric cantilever microphone. *Applied Spectroscopy Reviews.* 2007; 42: 443-474.
- [130] Stier, P., Seinfeld, J. H., Kinne, S., Boucher, O. Aerosol absorption and radiative forcing. *Atmos. Chem. Phys.* 2007; 7: 5237–61.
- [131] Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Avery K. B., et al. *Climate Change 2007: The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change.* Geneva, Switzerland; IPCC Secretariat; 2007.
- [132] Satheesh S. K., Moorthy K. K. Radiative effects of natural aerosols: a review. *Atmos. Environ.* 2005; 39: 2089–110.
- [133] Watson J. G. Critical review — visibility: science and regulation. *J. Air Waste Manage Assoc.* 2002; 52: 626–713.
- [134] Schwartz S. E, Buseck P. R. Absorbing phenomena. *Science.* 2000; 288: 989–90.
- [135] Streets D. G, Wu Y., Chin M. Two-decadal aerosol trends as a likely explanation of the global dimming/brightening transition. *Geo. Phys. Res. Lett.* 2006; 33.
- [136] Ackerman A. S, Toon O. B, Stevens D. E, Heymsfield A. J, Ramanathan V, Welton E. J. Reduction of tropical cloudiness by soot. *Science* 2000; 288: 1042–7.
- [138] Koren I, Martins J. V, Remer L. A, Afargan H. Smoke in vigoration versus inhibition of clouds over the amazon. *Science* 2008; 321: 946–9.
- [139] Tripathi S. N, Dey S, Tare V, Satheesh S. K. Aerosol black carbon radiative forcing at an industrial city in Northern India. *Geophys. Res. Lett.* 2005; 32.
- [140] Chylek P., Wong J. Effect of absorbing aerosol on global radiation budget. *Geophys. Res. Lett.* 1995; 22: 929–31.
- [141] Tegen I., Lacis A. A, Fung I. The Influence On Climate Forcing Of Mineral Aerosols From Disturbed soils. *Nature.* 1996; 380: 419–22.

- [142] Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Chen, L.-W. A., Lewis, K., Arnott, W. P., Mazzoleni, C., Dubey, M. K., Wold, C. E., Hao, W. M., and Kreidenweis, S. M.: Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion. *Atmos. Chem. Phys.* 2010; 1.
- [143] Gyawali, M., Arnott, W. P., Lewis, K., and Moosmüller H. In situ aerosol optics in Reno, NV, USA during and after the summer 2008 California wildfires and the influence of absorbing and non-absorbing organic coatings on spectral light absorption. *Atmos. Chem. Phys.* 2009; 9.
- [144] Lack, D. A. and Cappa, C. D. Impact of brown and clear carbon on light absorption enhancement, single scatter albedo and absorption wavelength dependence of black carbon, *Atmos. Chem. Phys.* 2010; 10.
- [145] Flowers, B. A., Dubey, M. K., Mazzoleni, C., Stone, E. A., Schauer, J. J., Kim, S.-W., and Yoon, S. C. Optical-chemical-microphysical relationships and closure studies for mixed carbonaceous aerosols observed at Jeju Island; 3-laser photoacoustic spectrometer, particle sizing, and filter analysis. *Atmos. Chem. Phys.* 2010; 10.
- [146] Liu, L., Mishchenko, M. I., and Arnott, W. P. A Study of Radiative Properties of Fractal Soot Aggregates Using the Superposition T Matrix Method. *J. Quant. Spectrosc. Res.* 2008; 109: 2656–2663.
- [146] Reid, J. S., Hobbs, P. V., Liou, C., Martins, J. V., Weiss, R. E., and Eck, T. F. Comparisons of techniques for measuring shortwave absorption and black carbon content of aerosols from biomass burning in Brazil. *J. Geophys. Res.* 1998; 103, 31–40.
- [147] Santanu Basu. Nd-YAG and Yb-YAG Rotary Disk Lasers. *Selected Topics in Quantum Electronics.* 2005; 11, No. 3.
- [148] Paul Seiler, Klaus Wallmeroth and Kurt Mann. The Nd:YAG laser: From a rod to a disk. *Nature Photonics.* 2010;4: 285.
- [149] Sutherland Richard L. *Handbook of Nonlinear Optics.* CRC Press 2003, Print ISBN: 978-0-8247-4243-0, eBook ISBN: 978-0-203-91253-9
- [150] N. Barreiro A. Vallespi A. Peuriot V. Slezak G. Santiago. Quenching effects on pulsed photoacoustic signals in NO₂–air samples. *Appl. Phys. B.* 2010; 99: 591–597.
- [151] Tami C. Bond, David S. Covert, John C. Kramlich, Timothy V. Larson, and Robert J. Charlson. Primary particle emissions from residential coal burning: Optical properties and size distribution. *Journal of Geophysical Research.* 2002; 107.
- [152] Haywood, J. M, and V. Ramaswamy. Global sensitivity studies of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosols. *J. Geophys. Res.* 1998; 103(6): 6043–6058.
- [153] Husar, R. B., J. M. Prospero, and L. L. Stowe. Characterization of tropospheric aerosols over the oceans with the NOAA advanced very high resolution radiometer optical thickness operational product. *J. Geophys. Res.* 1997; 102(14): 889–909.