

Környezetvédelmi mérések fotoakusztikus FTIR műszerrel

*Ritz Ferenc

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

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

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

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

Spektroszkópia

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

Molekulaspektroszkópiai módszerek

A spektrum az anyag által elnyelt, vagy kibocsátott sugarak intenzitásának alakulása a hullámhossz, illetve a hullámszám (cm^{-1} -ben) függvényében. Molekulaspektrumot készíthetünk

* Richter G. Rt. Környezetvédelmi O.

emisszióban, vagy abszorpcióban, de a legtöbb esetben az emissziós spektrumot nem tudjuk előállítani, mert gerjesztés közben a vegyületek elbomlanak. A szerves anyagok vizsgálatánál használják főként az emissziós molekuláspektroszkópiát. (pl. AES, ICP-AES)

Az abszorpciós spektrum úgy jön létre, hogy az anyagra elektromágneses sugárzást bocsátunk, mivel az anyag a fény különböző hullámhosszúságú összetevőiből különböző mennyiségeket nyel el. Az abszorpciós spektrofotométerek az anyagok átteresztőképességét (transzmittancia) mérik a hullámhossz, hullámszám vagy a frekvencia függvényében. Az elnyelési helyek és intenzitások az anyagok jellemző sajátosságai.

Ultraibolya(UV) és látható fény(VIS) spektrofotometria

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

Az ultraibolya és látható spektrofotométerek felépítése és működése

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

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

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

Az ultraibolya és látható tartomány színeképei sokkal kevésbé jellemzőek a vizsgált anyagra, mint az infravörös tartományé, mivel itt kevés számú széles sáv jelenik meg. Ezért az UV és VIS

spektrumok alkalmazása minőségi elemzésre önmagában nem elegendő, a kapott információkat mindig ki kell egészíteni.

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

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

ahol ε az abszorpciós együttható

l a rétegvastagság

c a töménység

I_0 a küvettába belépő fény intenzitása

I a küvettából kilépő fény intenzitása

Az infravörös spektroszkópiáról

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

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

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

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

Más szóval, ha egy széles spektrális tartalmú fény áthatol egy gázon, egyes frekvenciájú energia áramokat a gáz elnyel, a többit viszont keresztülbocsátja, anélkül, hogy elnyelné. Az elnyelt energiaáramnak frekvenciái megfelelnek a gázmolekulák rezgési móduszai természetes frekvenciáinak, vagy e rezgések felharmonikusainak. Az elnyelt fény mennyisége egyenesen arányos a gáz töménységével. Kiszámú, ismert gáz rendszeres, mennyiségi elemzéséhez általában elegendő, ha a mintát azokon a hullámhosszokon besugározzuk, amelyeken a kérdéses gázok erősen elnyelnek.

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

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

Mindegyik vegyületnek egyedi infravörös színeképe van. Csaknem minden ismert vegyület színeképét összegyűjtötték különböző kézikönyvekbe, és egy anyag azonosságát bizonyíthatják azzal, ha a színeképét egybevetik ezekkel a mérvadó spektrumokkal. A számítógépes könyvtárak segítségével ma már egy ilyen vizsgálat sokkal gyorsabban elvégezhető, mint régebben.

Az IR és az FTIR spektrofotométerek összehasonlítása:

HAGYOMÁNYOS	FOURIER transzformációs
sok mozgó alkatrész	csak egy tükör mozog
a teljes spektrum 10~15 perc	egy spektrum felvétel 1 sec
nem alkalmas kinetikai* mérésre	alkalmas kinetikai* mérésre
a felbontást növelni csak a rés szűkítésével lehet (érzékenység csökken)	nincsenek rések
A frekvenciapontosság ellenőrzése csak referencia spektrum segítségével	He-Ne lézer belső kalibrációs rendszer biztosítja a frekvenciapontosságot
szórt fény a rendszeren belül	nincs szórt fény

a minta és az IR forrás közelsége miatt hőérzékenység	a minta távol van az IR sugárforrástól
a minta IR emisszióját is méri az érzékelő	nem zavar a minta emisszió

* kinetikai: időben változó töménység

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

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

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

- a He-Ne lézer alkalmazása
- a gyors Fourier transzformációs (FFT) algoritmus (Cooley-Tukey, 1965)

A fotoakusztikus spektroszkópiáról

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

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

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

A fotoakusztikus hatás néven ismert jelenség lényege: egy zárt edényben levő minta hangkibocsátása szaggatott fény abszorpciójának hatására. Ha egy gázt fényel sugárzunk be, az a beeső fényenergiának a töménységétől függő, arányos részét nyeli el. Az elnyelt fényenergia hő formájában azonnal felszabadul, ez pedig nyomásnövekedést okoz. Ha a beeső fényt adott

frekvenciával modulálják, a nyomásnövekedés a moduláló frekvenciával azonos periódusú lesz. Mint ismeretes, nyomáshullámokat, vagy hanghullámokat mikrofon segítségével könnyűszerrel mérhetünk. A kibocsátott hang intenzitása több tényezőtől függ; az anyag természetétől és töménységétől, továbbá a beeső fény intenzitásától.

Egy fotoakusztikus mérési elrendezés lényeges részei:

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

Az elnyelt fénymennyiség vagy a felszabaduló hőenergiának, vagy pedig az ezzel kapcsolatos nyomásnövekedésnek a mérése útján határozható meg. Mindkét paraméter arányos az elnyelő részecskék koncentrációjával. Mivel a kalorimetriás érzékelőknek hosszú az átviteli idejük és nem elég érzékenyek, szívesebben mérik a nyomásváltozást.

A lüktető nyomást kitűnően érzékeli egy mikrofon, amely nagy érzékenységgel, stabilitással és széles dinamika-tartománnyal rendelkezik.

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

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

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

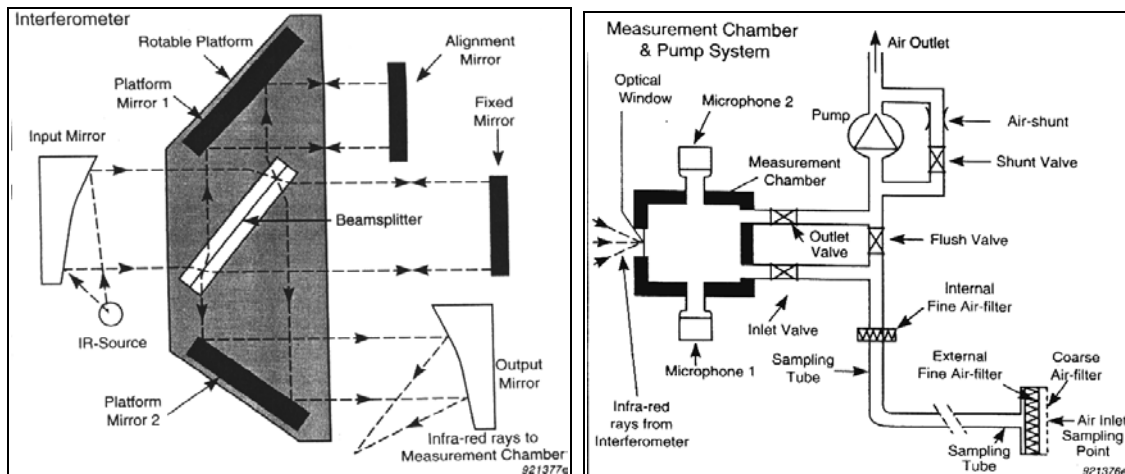
A bemutatandó készülék leírása

A műszer egy BRÜEL & KJAER 1301 típusú, fotoakusztikus érzékeléssel működő FTIR spektrométer. A 1301 típusú gázelemző nagy pontosságú, megbízható és stabil mérő-műszer mikroprocesszoros felépítéssel. A műszert egyszerre hét gáz mérésére állíthatjuk be a megfelelő infravörös sávok kiválasztásával. A 1301 érzékelési küszöbe a gáz anyagától függ, jellemzően

egyszázad ppm sávba esik. A mérési eredmények megbízhatóságát az önellenőrző rendszer biztosítja, a pontosságot az szavatolja, hogy a műszer képes a hőmérséklet, a vízgőz hatása és más ismert gázok hatásának kiküszöbölésére (kompenzálására).

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

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



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

Egy teljes mérési ciklus:

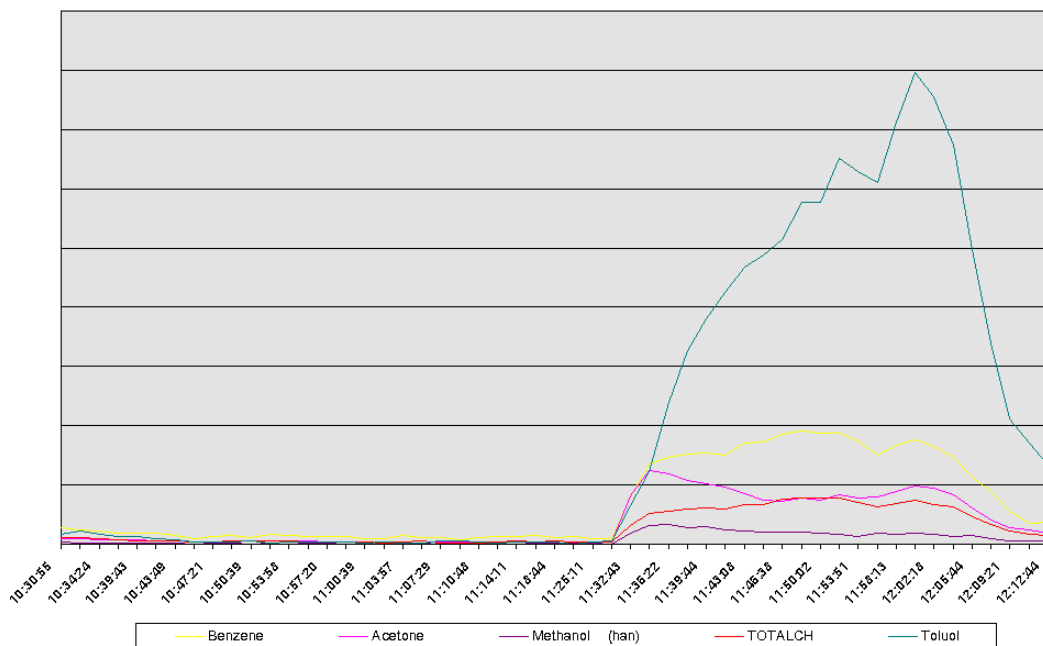
1. A szivattyú friss levegőmintát szív a két szűrőn keresztül a mérőrendszerbe, ezzel kiöblíti a régi mintát.
2. Az új mintát a be- és kimenő szelepekkel bezárjuk a mérőkamrába.
3. Az infravörös fényforrás fényét tükrökkel összegyűjtjük, a tükrrendszerben egy mozgó tükör nagyon kis szögben rezeg, így folyamatosan változtatja a fény hullámhosszát és interferogramot hoz létre. A két tükör felületéről visszaverődő sugarak a sugárostzón áthaladva, illetve visszaverődve egyesülnek a mozgó tükörnek az álló tükörhöz viszonyított pillanatnyi helyzetétől függően- konstruktív ill. destruktív interferencia fellépése közben. Az infravörös fény az interferométerből a cella ablakán

keresztül a mérőkamrába jut. Az infravörös forrás, az interferométer és a mérőkamra sugármenetében még egy félvezető lézer is működik, amelynek interferenciája szinkronizálja a folyamatot.

4. A fényt a mérendő gáz molekulái elnyelik, ettől a gáz hőmérséklete nő. Mivel a fény villog, a hőmérséklet és a nyomás is periodikusan nő és csökken, tehát hang keletkezik a lezárt cellában.
5. A hangintenzitást a cellába szerelt két mikrofon méri, a jel a gáz koncentrációjával arányos lesz.
6. Az elektromos jelet Fourier transzformálva kapjuk az elnyelési spektrumot. Ebből a különböző gázok jellegzetes elnyelési sávját kijelölve koncentráció értékeket számolhatunk.

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

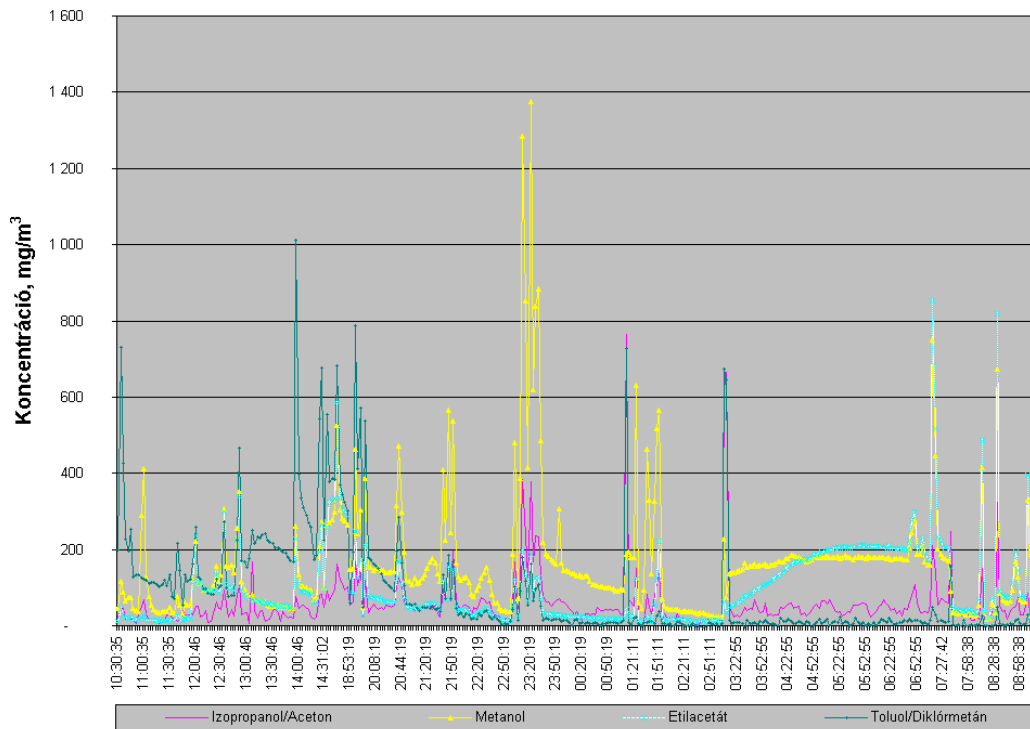
Az alábbiakban bemutatunk néhány mérési eredményt, amelyek a fentiekben ismertetett készülékkel készültek.



2. ábra

Egy szennyvízkezelő zárt kiegyenlítőtartálya légterének elemzése.

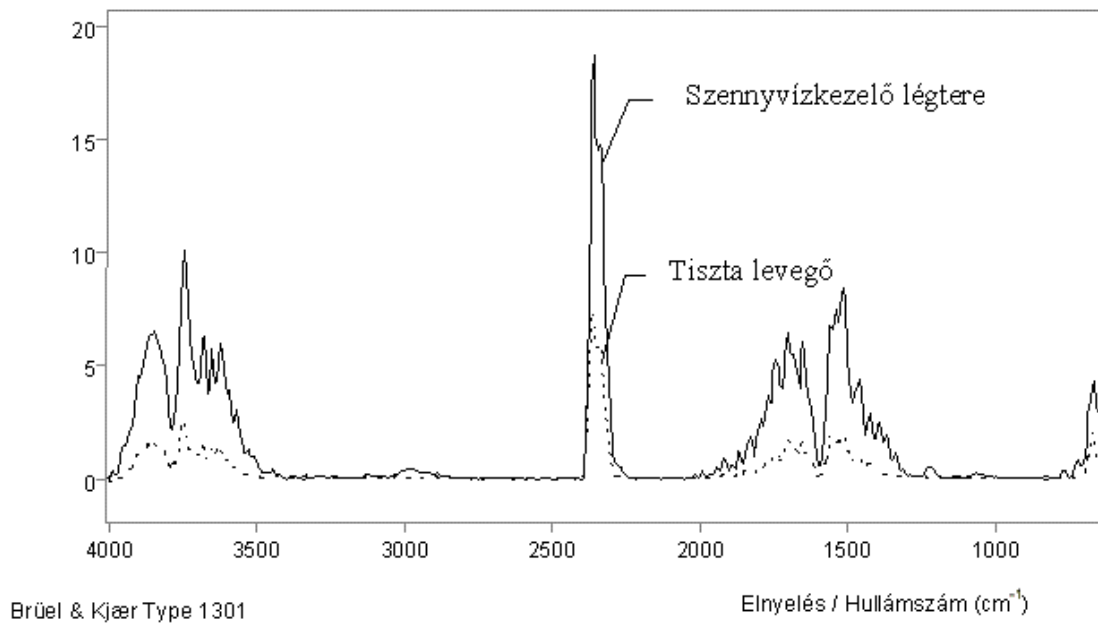
A koncentrációnövekedést a tartály töltésének "beindítása" okozta, vagyis a víz "levegőztetése".



3. ábra

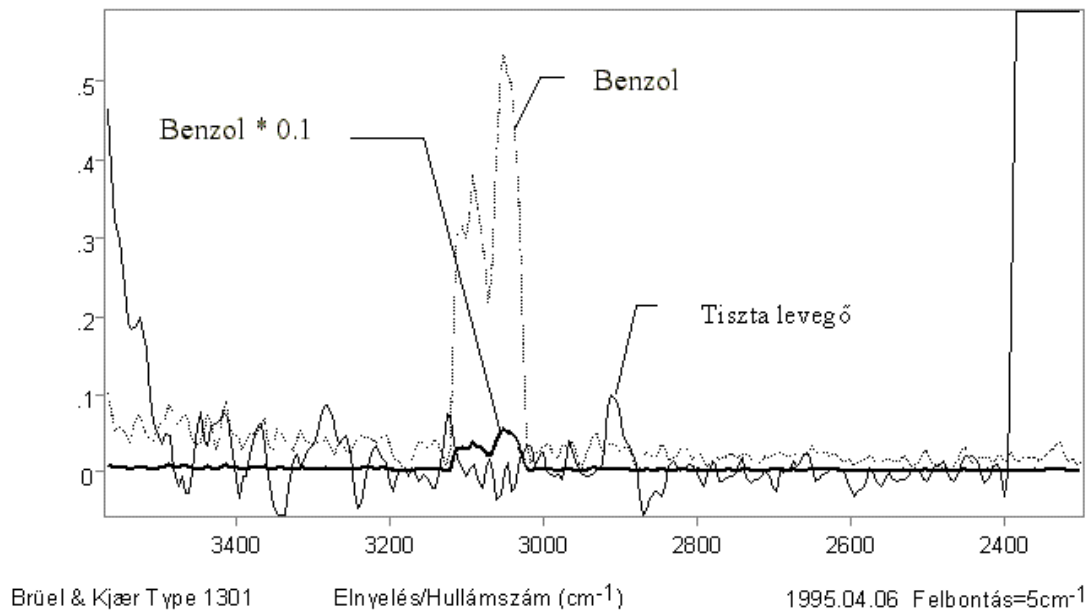
Egy vákuumszivattyú légzőjén mért emisszió alakulása az idő függvényében.

Látható az egyes anyagmozgatási, technológiai lépések "eredménye"



4. ábra

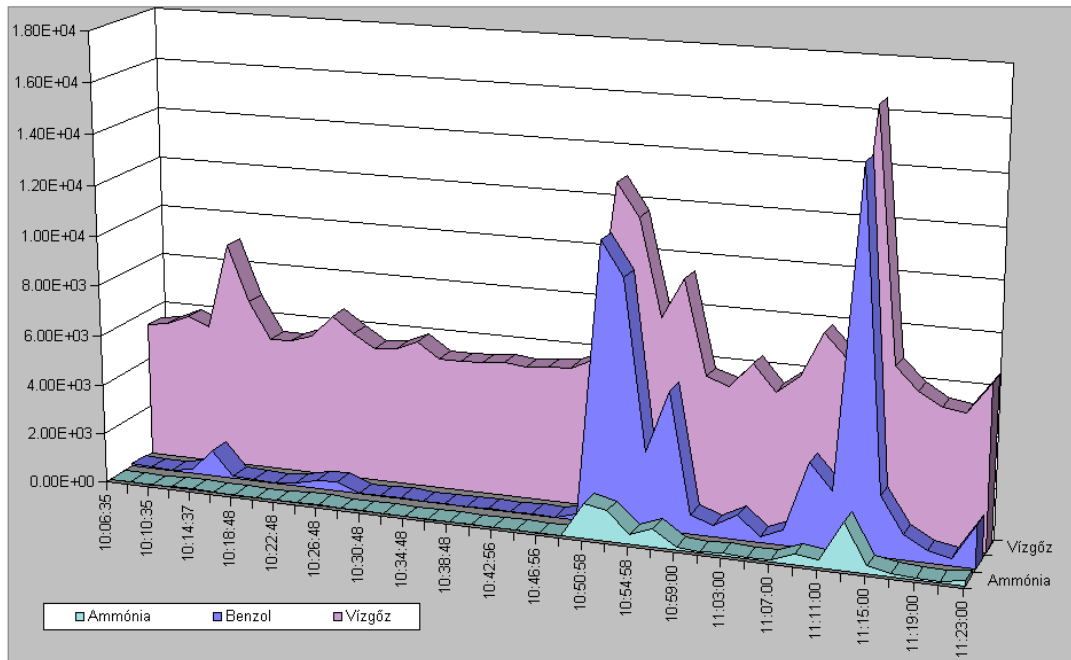
A tiszta levegő (a Mátra egyik nevesincs csúcsán felvett spektrum) és egy szennyvízkezelő légtérben felvett spektrum közötti különbség.



5. ábra

A készülék NEM alkalmas a nagyon kis koncentrációk mérésére, mert, mint az az 5. ábrából is látható, a referencia koncentráció (44 mg/m^3 benzol) tizedrésze ($4,4 \text{ mg/m}^3$, ami az egészségügyi határérték közelében van) már "eltűnik" a háttér spektrumában. A legnagyobb háttérzavarást a levegő vízgőztartalma okozza.

A mérés elvéből adódóan azonban szinte egyedül alkalmas olyan mérési feladat megoldására, amikor illékony szénhidrogének mellett ammóniát is meg kell határozni. Minden egyéb módszer csak külön mintavétel és elemzés után tudja ezt a kétféle anyagot meghatározni, és akkor is csak egy adott időtartamra vonatkozó átlagértéket ad. Ez a készülék viszont "in situ", azaz a keletkezés helyén és idejében ad koncentrációértékeket. Ezt illusztrálja a 6. ábra, ami egy készülékcsoport közös légzőjének emissziós mérési eredménye.



6. ábra

Véggáztisztító készülék bemenő levegőáramának mérési eredménye.

A csatlakozó készülékekből kilépő anyagok függvényében vagy csak benzol, vagy ammónia ÉS benzol együttesen kerül a készülékre.

A fentiekben bemutatott készülék nagyon sokféle levegőszennyezettség mérési feladatra alkalmas, de tudomásul kell venni a korlátait is. Mint említettük, NEM alkalmas alacsony koncentrációk mérésére, éppen a zavaró háttér (páratartalom) hatása miatt. Az infravörös spektrumok széles, egymással is átfedő elnyelési sávjai miatt az anyag azonosítására kiegészítő mérések szükségesek. Nagyon jó eszköz viszont az emisszió mérésére, mégpedig ezen belül is a különböző üzemi állapotok jellemzésére és a levegőszennyezés forrásainak pontosítására (idő és hely meghatározása).

Az idegen szavak magyarázata az 1. ábrából

Interferometer	Interferométer, (hullámok egymásrahatásából kialakuló "fény-kép" készítő eszköz).
Rotable platform	Forgatható sík tartó
IR-source	Infravörös fényforrás
Input mirror, Output mirror	Belépő tükör, Kilépő tükör
Beamsplitter	Fényelosztó test
Infra-red rays to measurement chamber	Infravörös fénysugár a mérőcellába
Alignment mirror	Beállító tükör
Fixed mirror	Állandó helyzetű tükör
Platform mirror	Tükörtartó sík

Measurement chamber & pump system	Mérőcella és szivattyú rendszer
Optical window	Fényáteresztő ablak
Microphone	Mikrofon
Inlet valve, Outlet valve	Belépő szelep, Kilépő szelep
Measurement chamber	Mérőcella
Infra-red rays from interferometer	Infravörös fénysugár az interferométerből
Pump	Szivattyú
Air outlet, Air shunt	Levegő kilépés, Levegő megosztás
Shunt valve	Megosztó szelep
Flush valve	Öblítőszelep
Internal/External fine air-filter	Belső/Külső finom levegőszűrő
Sampling tube	Mintavevő cső
Coarse air-filter	Durva levegőszűrő
Air-inlet, sampling point	Levegő belépés, mintavételi pont