

# FOTOAKUSZTIKUS GÁZDETEKTÁLÓ RENDSZEREK ALKALMAZÁSORIENTÁLT FEJLESZTÉSE

**Szabó Gábor**

az MTA levelező tagja, egyetemi tanár  
Szegedi Tudományegyetem  
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, Szeged  
gszabo@physx.u-szeged.hu

**Bozóki Zoltán**

PhD, tudományos főmunkatárs

**Mohácsi Árpád**

PhD, tudományos munkatárs  
MTA Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport, Szeged

**Szakáll Miklós**

PhD, tudományos munkatárs

**Hegedűs Veres Anikó**

tudományos segédmunkatárs

**Filus Zoltán**

tudományos segédmunkatárs

**Ajtai Tibor**

tudományos segédmunkatárs

**Huszár Helga**

PhD-hallgató

**Varga Attila**

PhD-hallgató

Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, Szeged

Gázok fotoakusztikus elven történő detektálásának alapja az a jelenség, hogy egy periodikusan modulált fénysugár elnyelődése során hang keletkezik, amely hang amplitúdója arányos a fényelnyelő gázkomponens koncentrációjával. Ha olyan, keskeny spektrumú fényforrást – célszerűen lézert – használunk, amelynek fényét csak az általunk mérni kívánt gázkomponens képes elnyelni, a módszer nagy szelektivitást biztosít. Bár az így keletkező hang rendkívül gyenge (jóval az emberi fül által hallható szint alatt van), megfelelő mérés technikával nagy érzékenységgű mérések végzésére van lehetőség.

Az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén, illetve a tanszéken működő MTA Lézerfizikai Kutatócsoportban a fotoakusztikus

elvű gázdetektálásra vonatkozó kutatómunkának több mint egy évtizedes múltja van. E kutatómunka során célunk mindvégig olyan berendezések fejlesztése volt, melyek alkalmasak ipari, illetve terepi körülmények között megbízható mérések végzésére. Műszereink gyakorlati kivitelezésében döntő szerepe volt a Videoton Holding Rt. szakembereivel folytatott többéves, igen gyümölcsöző együttműködésnek. Az utóbbi évtizedben számos, gyakorlati körülmények között alkalmazható fotoakusztikus rendszert sikerült kifejleszteni. A földgáz vízgőz- és kénhidrogén-tartalmát mérő berendezésünk a MOL Rt. algyői, illetve üllési gáztüzemében végez évek óta folyamatos, megszakítás nélküli méréseket, miközben a rendszer eleget

tesz a robbanásveszélyes területen történő működés legszigorúbb (hatósági) feltételeinek. Olyan rendszert is kifejlesztettük, amely képes folyadékok szennyező komponenseinek (például víz vagy szerves oldószerek) nagyérzékenységű és szelektív mérésére. Ez a rendszer az ún. diffúziós mintavételezésen alapul, azaz a mérendő folyadékba benyúló mintavételi cső egy szakasza egy olyan membránt tartalmaz, melyen keresztül a mérendő komponens a folyadékból a gáztérbe jut. E módszerrel sikerül megtartani a gázfotóakusztika nagy szelektivitását. Fotoakusztikus mérések ugyanis folyadékfázisban is végezhetőek, csak ekkor az elnyelési vonalak kiszélesednek, ami a vonalak átfedéséhez és ezáltal a szelektivitás csökkenéséhez vezet.

A fotoakusztikus rendszerek fejlesztése komplex akusztikus terek numerikus modellezésétől kezdve, a lézerfejlesztésen át, elméleti spektroszkópiai kérdésekig számos érdekes tudományos problémát vet fel, amelyeket külön-külön is csak igen vázlatosan lehetne tárgyalni a rendelkezésre álló terjedelemben. Az alábbiakban ezért inkább négy különböző területről vett példán keresztül próbáljuk meg demonstrálni a fotoakusztikus módszer előnyeit és a benne rejlő lehetőségeket.

*A légkör vízgőztartalmát mérő, repülőgépre telepített fotoakusztikus rendszer*

A *Rio de Janeiro-i*, majd később a *Kiotói Jegyzőkönyv* is kiemelten foglalkozott a légkörben található üvegházgázok koncentrációjának csökkentésével, folyamatos mérésük szükségességével. Köztudott, hogy Földünk légkörének egyik legfontosabb komponense a vízgőz, ami amellet, hogy részt vesz a csapadék- és felhőképződésben, a légkör fizikai és kémiai reakcióiban is fontos szerepet játszik, és az egyes légrétegek közti energiacsere talán legfontosabb közvetítője. (Az már általában kevesebb figyelmet kap, hogy a víz egyúttal az egyik

legfontosabb üvegházgáz is.) Mindezek ellenére a vízgőz *in situ* mérése – különösen a légkörkémiailag folyamatok szempontjából kritikus felső troposzféra–alsó sztratoszféra régióban – mindeztáig nem kielégítően megoldott. Természetesen műholdas, légköri kutatóballonos méréseket hosszú idő óta végeznek, így sok más légköri összetevő mellett a vízgőz koncentrációját is folyamatosan mérik. E mérések azonban integrális jellegűek, csak a függőleges térbeli eloszlásról szolgáltatnak információt, ezért csakis korlátozott mértékben alkalmazhatók atmosféramodellekben, légköri előrejelzésekben, kutatásokban. További nehézség, hogy nem akármilyen berendezés képes a magaslégköri körülmények között megbízható méréseket végezni. Általában elmondható, hogy a légköri gázok tanulmányozására az utóbbi esztendőekben egyre inkább elterjednek az optikai spektroszkópiailag elven alapuló mérési módszerek. Előnyük elsősorban a keskeny hullámhosszon működő fényforrásból adódó nagyfokú szelektivitás, ami azt jelenti, hogy e módszerek mérési pontosságát más gázkomponensek jelenléte nem befolyásolja.

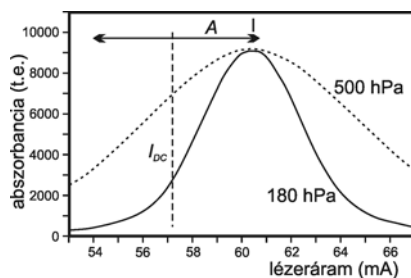
Speciálisan felsőlégköri vízgőzméréshez fejlesztettük ki azt a diódalézeres fotoakusztikus berendezést, mely jelenleg az Európai Unió által is támogatott CARIBIC elnevezésű projekt ([www.caribic-atmospheric.com](http://www.caribic-atmospheric.com)) keretében egy utasszállító repülőgép fedélzetére telepítve végez méréseket sok egyéb, más légköri összetevőket mérő berendezéssel együtt. A fotoakusztikus rendszer és a klasszikus optikai spektroszkópiailag módszerek szelektivitása összemérhető, ugyanakkor a mérőberendezés felépítése egyszerűbb, mert nem tartalmaz extrém nagy stabilitást igénylő optikai elemeket, ezáltal a repülőgépeken fellépő mechanikai zavarok, rezgések nem befolyásolják az eszköz működését.

A fotoakusztikus vízgőzmérő berendezés fényforrása egy optikai szálba csatolt elosztott visszacsatolási (DFB) diódalézer. A DFB diódalézerek keskeny sáv szélességű, kisméretű, áramukkal és hőmérsékletükkel könnyen hangolható fényforrások, melyek a közeli infravörös tartományban sugároznak, így ideálisak fotoakusztikus spektroszkópiailag alkalmazásokhoz. A fotoakusztikus jelkeltéshez a fényforrás valamilyen modulációjára van szükség. DFB diódalézerek esetén általában a lézer teljesítményét vagy hullámhosszát modulálják. A teljesítménymoduláció során a lézert periodikusan ki-be kapcsoljuk, azaz a kikapcsolás során a gerjesztő áramot arra a szintre csökkentjük, ahol már nem okoz lézerműködést. Ezzel szemben a hullámhosszmoduláció során a lézer áramát csak olyan mértékben változtatjuk meg, hogy a lézer hullámhossza az elnyelési vonalról periodikus módon lehangolódjon. Mivel a vízgőz elnyelési vonalai rendkívül keskenyek, ezért elegendő a lézer áramának néhány százalékos megváltoztatása ennek eléréséhez.

Összehasonlítva a két modulációs módszert, megállapítottuk, hogy a hullámhosszmoduláció több szempontból előnyösebb, mint a teljesítménymoduláció az alábbiak szerint. Egyrészt, mivel a lézer áramát kíméletesebben változtatjuk, ezért a lézer élettartama sokkal hosszabb lesz. Másrészt, mivel a hullámhosszmoduláció során az optikai elnyelés különbségét mérjük a vízgőz abszorpciós vonalán, illetve annak közvetlen szomszédságában, a módszer egyfajta differenciális mérésként működik. Ennek következtében a hullámhosszmodulált lézerek végzett mérések szelektivitása sokkal nagyobb, hisz például egy széles elnyelési sáv (ami például a viszonylag nagy, tipikusan legalább öt atomot tartalmazó molekulákra jellemző) által keltett fotoakusztikus jel minimális mértékű lesz. Spektroszkópiailag tanulmányainkból tudjuk, hogy légköri nyomás környékén a gázok abszorpciós vonalainak szélességét az ütközési kiszélesedés határozza meg. Mivel ez nyomásfüggő, ezért az abszorpciós vonalak szélességének is függenie kell a nyomástól. Az 1. ábrán a vízgőz elnyelési vonala látható két különböző

nyomáson (miután a lézer hullámhossza a lézeráramnak egyértelmű függvénye, ezért a vízszintes tengelyt hullámhossz helyett áramban is skálázhatjuk). A vonal szélesség változása miatt hullámhosszmoduláció esetén a rendszer érzékenysége – ami definíció szerint az egységnyi koncentráció által keltett fotoakusztikus jel nagysága – erősen nyomásfüggő. Az 1. ábrán szaggatott vonallal bejelöltük azt az  $I_{DC}$  egyenáramot, illetve nyílal az áramtartományt, amelyek 180 hPa nyomáson optimális modulációt és ezáltal maximális érzékenységet biztosítanak. Az ábráról láthatjuk, hogy ugyanezek az értékek 500 hPa nyomáson már távolról sem optimálisak. Az érzékenység nyomásfüggése különösen kritikus probléma a repülőgépre telepített rendszer esetén, mivel a repülőút során a légköri nyomás gyorsan változik. Ezért a hullámhosszmoduláció alkalmazása megköveteli a légköri nyomás folyamatos mérését és figyelembevételét azon számolás során, amikor a fotoakusztikus jelből meghatározzuk a vízgőz-koncentrációt. Emellett a megbízható mérésekhez alapvető fontosságú a lézer áramának és hőmérsékletének nagyon pontos és nagy stabilitású beállítása.

A légköri vízgőz mérésére alkalmas, általunk kifejlesztett fotoakusztikus rendszer kellően stabil és számos olyan önellenőrző és önbeállító funkciót tartalmaz, amely a repülőgépen történő mérés extrém körülményei között is biztosítja a megbízható működést. A rendszert 2004 decemberében telepítettük egy

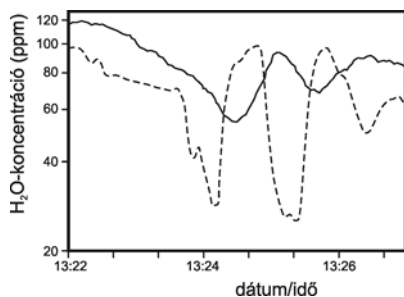


1. ábra • Vízgőz abszorpciós vonala két különböző nyomáson.

menetrendszerű Airbus típusú repülőgép fedélzetén, és azóta végez folyamatos méréseket. A berendezésünk egy tükrös harmatpontmérővel párhuzamosan méri a levegő vízgőztartalmát. A két rendszer által mutatott vízgőz-koncentráció jó egyezést mutat, viszont megállapítható, hogy a fotoakusztikus berendezés válaszüzeje és dinamikája is jobb, mint a tükrös harmatpontmérőé (2. ábra).

### A bioszféra által kibocsátott ammónia fotoakusztikus mérése

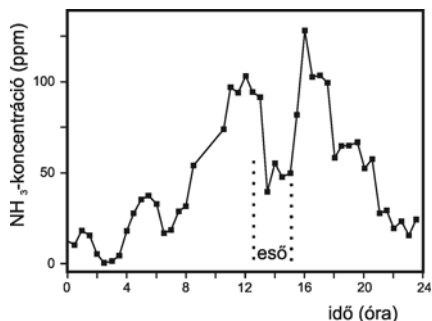
A környezetvédelem fontossága hazánk európai uniós csatlakozásával tovább növekedett, hiszen ezen a téren vagyunk talán a leginkább elmaradva az EU régebbi tagállamaitól. A környezetvédelem egyik kulcskérdése gázok megbízható monitorozására alkalmas rendszerek kifejlesztése. Az ammónia fontos légszennyező mind a regionális léptékű troposzferikus vegyi folyamatokban játszott szerepénél, mind lerakódásakor az ökológiai rendszerekre gyakorolt hatásainál fogva. Ezért szükség van *in situ* mérésére is, melyet a jelenlegi módszerekkel vagy egyáltalán nem, vagy csak igen magas költségek árán lehet megvalósítani. Az *in situ* mérések egyik legnagyobb előnye a folyamatos



2. ábra • A légtér vízgőztartalma repülőgép fedélzetére telepített fotoakusztikus berendezés (szaggatott görbe) és tükrös harmatpontmérő (folyamatos görbe) mérései alapján a Sao Paolo-Santiago de Chile útvonalon 2005. július 28-án.

és valós idejű adatszolgáltatás, amelynek eredményeképpen hirtelen nagyarányú változások is mérhetőek és követhetőek, és így a szükséges beavatkozások időben megtehetőek. A folyamatos monitoring nyilvánvaló előnyei ellenére sem terjedt még el hazánkban. Kutatócsoportunk egy korszerű, folyamatosan üzemelő, rövid válaszüzejű és szelektív mérőeszköz kifejlesztésén dolgozik, amelynek üzemeltetéséhez nem szükséges speciális ismeret, és lehetőleg kevés karbantartást igényel.

Műszerünkben fényforrásként egy 1532 nm hullámhosszon működő DFB diódlézeret alkalmazunk. A rendszerben egy speciális, polimerből készült fotoakusztikus kamrát alkalmazunk. Erre azért van szükség, hogy a kamra falán fellépő abszorpciót/deszorpciót és ezzel a mintavételezési műtemékeket a minimálisra csökkentjük. Ez a berendezésünk a levegőben található ammónia mérésére alkalmas akár terepi körülmények között is. Jelenleg a rendszerrel kimutatható legkisebb ammóniakoncentráció 10 ppb. Ez az érték ismereteink szerint több mint egy nagyságrenddel jobb, mint a jelenleg az irodalomból ismert rendszereké. Az eszközt 2005 nyarán két héten át teszteltük terepi mérések során Braunschweigben, az ottani mezőgazdasági kutatóintézet kísérleti búzamezőjén. A cél a búzamező



3. ábra • Egész napos ammóniadetektálás a fotoakusztikus rendszerünkkel terepi körülmények között.

műtrágyázása és locsolása után megemelkedett ammóniakibocsátás mérése volt. A napi mérésekből jól látszik, mikor indul el a növények fotoszintézise, és az is, hogy amikor esik az eső, az ammóniakoncentráció lecsökken, mivel az esővízben elnyelődik az ammónia (3. ábra).

#### *Fotoakusztikus ózonomérő rendszer*

Környezetvédelem szempontjából légkörünk egyik igen fontos összetevője az ózon. Amíg jelenléte a felső légkörben nélkülözhetetlen, addig a földfelszín közelében – ahol például gépjárművekben az üzemanyag elégeése során keletkezhet – többféle módon is káros hatást fejt ki. Az ózon keletkezése és emiatt térbeli eloszlása is meglehetősen egyenetlen. Az ózonkoncentráció térbeli és időbeli változásainak nyomon követéséhez szükségessé vált a pillanatnyilag létező ózonomérők mellett egy hordozható, viszonylag kis méretű, nagy érzékenységű, rövid válaszidejű, automatikusan vezérelhető ózondetektor kifejlesztése.

Az ózon abszorpció maximuma 254 nm-en található. Ere a hullámhosszra természetesen már nem léteznek az eddig ismertett berendezéseinkben alkalmazott telekommunikációs diódlézerek. Szerencsére azonban a technikailag ugyancsak igen kiforrottnak tekinthető Nd-YAG lézer frekvencianégszerezett hullámhosszán (266 nm) az ózon abszorpciója a maximumnál csak alig kisebb. Ezért rendszerünkben nagy ismétlési frekvenciájú, Q-kapcsolt Nd-YAG lézert használtunk, amely fényt két nemlineáris kristály segítségével konvertáljuk (frekvencianégszerezéssel) 266 nm-re. A frekvencianégszerezés során a lézer 1064 nm-en leadott 1500 mW-nyi teljesítményéből 5 mW teljesítményű UV fényt kapunk. A teljes rendszer elfér egy 40×60 cm alapterületű optikai asztalon. A hozzá tartozó elektronika és gázkezelés együttesen egy 70×65×53 cm-es dobozba integrálható.

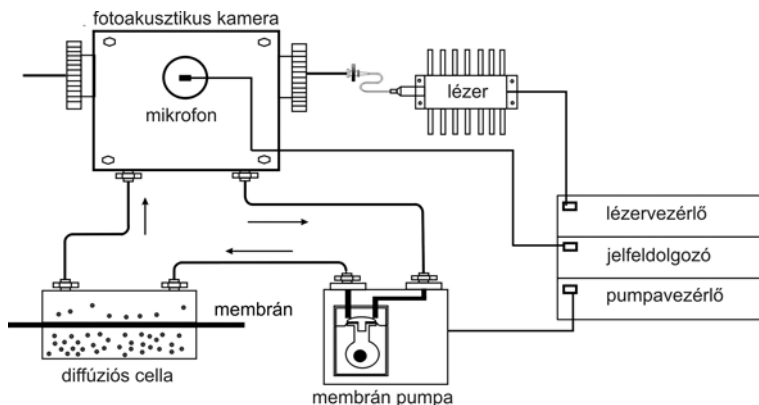
Az ózonomérő rendszerünket megfelelő teszt-mérések elvégzése után egy ózonkalibrátor se-

gítségével hitelesítettük és meghatároztuk érzékenységét, ami 2 ppb-nek adódott. Ezt követően a rendszert egy környezetállapot-monitorozó rendszerbe integráltuk, ahol a levegő ózontartalmát mérte egy kereskedelmi forgalomban kapható ózonelemzővel párhuzamosan. A két rendszer által mért értékek kiválóan egyeztek. Megjegyzendő: a fotoakusztikus rendszer időfelbontása lényegesen jobb, mint a hagyományos ózonelemzőé.

#### *Fóliák gázáteresztő képességét mérő fotoakusztikus rendszer*

Csomagolóanyagok, fóliák gázáteresztő képessége alapvetően meghatározza a csomagolt élelmiszer vagy a gyógyszer eltarthatóságának idejét. A fóliák áteresztőképességét legtöbbször vízgőzre, oxigénre és széndioxidra vizsgálják. További fontos kérdés, hogy a fólia milyen mértékben enged át a csomagolás során alkalmazott, az áru romlását késleltető, speciális összetételű védőgázokat.

A mérés elve, hogy a mérendő fóliát egy ún. diffúziós cellába helyezzük, melynek alsó térrészébe nagy koncentrációban a vizsgálandó gázkomponenst juttatjuk, míg a felső térrész eredetileg semleges gázzal van feltöltve. A mérés során a membránon átdiffundáló molekulák megjelennek a diffúziós cella felső térrészében, ami egy membránpumpán keresztül zárt (áramlási) kört alkot a fotoakusztikus kamrával. Ily módon az átdiffundált gáz mennyisége a rendszer megbontása nélkül folyamatosan mérhető. A mért görbére, azaz a koncentráció időfüggésére a diffúziós egyenlet alapján felírt modell numerikusan illeszthető, és az illesztés eredményeként megkapjuk a mintára és a vizsgált gázkomponensre jellemző diffúziós paramétereket. Mivel a fotoakusztikus módszer igen kedvező jel/zaj viszony mellett folyamatos méréseket tesz lehetővé, a numerikus illesztést elegendő a mérések kezdeti szakaszára elvégezni. Ezzel a módszerrel a korábban, alacsony



4. ábra • Fotoakusztikus gázáteresztőképesség-mérő berendezés sematikus rajza.

gázáteresztő képességű minták esetén akár több napot is igénybe vevő mérési időt néhány órára lehet rövidíteni.

Az általunk kifejlesztett áteresztőképesség-mérési módszerrel sikeresen meghatároztuk különböző műanyagok metán, szén-dioxid stb. áteresztőképességét. Jelenleg egy olyan rendszer kifejlesztésén dolgozunk, amely lehetővé teszi az

áteresztőképesség-mérését 1000 barnyomásig. A fotoakusztikus módszer alkalmazása gázáteresztő képesség mérésére legjobb tudomásunk szerint világviszonylatban is újdonságnak számít. (4. ábra)

Kulcsszavak: *fotoakusztikus mérés, gázdektálás*

**IRODALOM:**

Veres A. H. – Sarlós F. – Varga A. – Szabó G. – Bozóki Z. – Motika G. – Gyapjas J. (2005): Spectroscopy Letters. **38**, 377–388.  
 Szakáll M. – Bozóki Z. – Mohácsi Á. – Varga A. – Szabó G. (2004): Applied Spectroscopy. **58**, 792–798.

