

A FOTOAKUSZTIKUS SPEKTROSKÓPIA SZÉLESKÖRŰ
ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK ALÁTÁMASZTÁSA AZ
IPARBAN, A BIOLÓGIÁBAN ÉS A KÖRMEYZETVÉDELEMBEN

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Hegedis Veres Anikó

Témavezetők:

Dr. Szabó Gábor

Egyetemi tanár, az MTA tagja

Dr. Bozóki Zoltán

Tudományos főmunkatárs



SZTE TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Fizika Doktori Iskola

2010

Szeged

1. Bevezetés

Az egyre dinamikusabban fejlődő világban folyamatosan nő az igény a különböző gázok nyomokban előforduló mennyiségét is érzékelő, szelektív és megbízható módszerek iránt. Egyik közkedvelt módszer az infravörös spektroszkópia, mivel alkalmazása során nincs szükség fogyóeszközökre és vegyszerekre, tehát a fenntartási költségek és a felügyelet szükséglete is nagymértékben csökken. A fotoakusztikus spektroszkópia – az infravörös spektroszkópia egy speciális változata – mint módszer megállja helyét valamennyi gáزدetektálási területen. Legyen szó akár a gyors, automatikus és hosszú távú stabil működést igénylő megoldásra az iparban, a nagy érzékenységet megkövetelő módszerre a biológiában vagy az egyre nagyobb szerephez jutó környezetvédelemi alkalmazásokban.

A fotoakusztikus effektust először Alexander Graham Bell írta le 1880-ban közölt dolgozatában. A jelenség által kiváltott kezdeti érdeklődés azonban hamar lecsengett, mivel tudományos és gyakorlati haszon nélküli, pusztán érdekes és ritka jelenségnek tekintették. Ennek legfőbb okát a megfelelő fényforrás és detektor hiánya jelentette. Jelentős előrehaladás a múlt század második felétől következett be, amikor a fényforrások (lézerek), a mikrofonok és az elektronika fejlődése versenyképesé tette a fotoakusztikus mérés technikát más módszerekkel szemben.

2. Módszerek, eszközök

A fotoakusztikus effektus magyarázata az, hogy ha egy közegben (gázban, folyadékban vagy akár szilárd anyagban) fény nyelődik el, az anyag molekulái magasabb energiaszintre kerülnek. A gerjesztés megszűnésével a molekulák visszakerülnek alapállapotba, energiájukat környezetüknek adják

át, ezáltal felmelegítve azt. Az impulzusszerű gerjesztés egy lecsengő nyomásingadozást, míg a modulált gerjesztő fényforrás a gerjesztés modulációs frekvenciájával megegyező frekvenciájú periodikus nyomásingadozást eredményez, ami a környező közegben továbbterjed, tehát mindkét esetben akusztikus hullám, azaz hang keletkezik, amit mikrofonnal detektálunk. A keletkezett hang amplitúdója arányos a fényelnyelő komponens koncentrációjával.

A fotoakusztikus mérőrendszer általában négy részből tevődik össze. Az alkalmazott célnak megfelelő hullámhosszú **fényforrásból** (általában impulzus üzemmódú vagy folytonos üzemmódú modulált lézer), melynek fénysugara keresztülhalad a mérendő mintát tartalmazó fotoakusztikus **kamrán**. Mivel itt történik a fotoakusztikus jelkeltés, itt helyezkedik el a **mérőmikrofon** is, amelynek jele egy mikrofonerősítőn keresztül jut a **jelfeldolgozó egységbe**.

3. Célkitűzések

A fotoakusztikus spektroszkópia felfedezésétől napjainkig óriási fejlődésen ment keresztül, ennek ellenére fejlesztése még számos lehetőséget rejt magában. Ide tartozik például az adott célnak legmegfelelőbb jelkeltés és jeldetektálás technikai megoldásának problematikája, ami különösen olyan speciális gázkeverékek mérésénél okoz gondot, amelyek komponensei külön-külön jelentős fotoakusztikus jelet keltenek. A fotoakusztikus rendszerek fejlesztéséhez széles tárházat nyújthat (i) új fényforrások alkalmazása, (ii) új gerjesztő technikák kialakítása, valamint (iii) a már meglévő rendszerek új

alkalmazási területeinek felderítése. Dolgozatom e három fejlesztési lehetőséggel kapcsolatban elért eredményeimre épül.

1. Szén-dioxid koncentráció 1431,4 nm hullámhosszon megvalósított fotoakusztikus mérése során **célul tűztem ki:**

- Annak vizsgálatát, hogy a várakozásoknak megfelelően fellép-e az 1430 nm tartományban a molekuláris relaxáció.
- Olyan mérési módszer és méréskiértékelési eljárás kidolgozását, amellyel a molekuláris relaxáció hatása csökkenthető és így a nitrogén vivőgázban lévő szén-dioxid koncentráció fotoakusztikus elvű mérésének érzékenysége maximalizálható.
- A molekuláris relaxációnak a fotoakusztikus jel amplitúdójára és fázisára kifejtett hatásának vizsgálatát.
- Annak vizsgálatát, hogy a gerjesztésre használt hullámhosszon (1431,4 nm) lehetséges-e a gyakorlati célokra is alkalmazható CO₂ koncentrációt mérő fotoakusztikus rendszert építeni.

2. Rizsnövények alkoholos erjedésének fotoakusztikus vizsgálata során **célul tűztem ki:**

- A különböző mértékű oxigénhiány rizsnövény anyagcseréjére kifejtett hatásának fotoakusztikus vizsgálatát.
- Az áradást tűró, illetve nem tűró rizsfajták alkoholos erjedésének összehasonlítását különböző mértékű oxigénhiány hatására.
- Azon külső oxigénszint meghatározását, ami még elégséges a növény számára a légzés fenntartásához és az erjedés gátlásához.
- Az oxigénhiány által okozott növényi károsodás lehetséges összefüggését az oxidatív peroxidációval, ami az erjedés során, valamint az oxigénhiányát követő újbóli levegő hatására következik be.

- Annak vizsgálatát, hogy fény jelenléte mennyire módosítja az anaerob körülmények során kiváltott folyamatokat, ugyanis fény jelenlétében végzett fotoszintézis által termelt belső oxigén módosíthatja az oxigénszegény környezet által kiváltott reakciókat.

3. Ózonkoncentráció fotoakusztikus mérése során **célul tűztem ki:**

- Olyan fényforrás megtervezését és megépítését, amely az UV tartományban működik és alkalmas az ózon koncentrációjának fotoakusztikus elvű mérésére.
- Az ózonkoncentráció mérésére alkalmas impulzus üzemmódú és modulált fényforrások összehasonlítását a fotoakusztikus jelkeltés szempontjából.
- Terepi körülmények közötti ózonkoncentráció fotoakusztikus mérését, amellyel a módszer gyakorlati alkalmazhatósága igazolható.

4. Aeroszolk optikai abszorpciójának fotoakusztikus mérése során **célul tűztem ki:**

- Olyan több hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer megépítését, amellyel egyszerre mérhető az aeroszol optikai abszorpciója a közeli infravörös, a látható (zöld) és az UV hullámhossz tartományban.
- A megépített több hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszerrel különböző aeroszolk (korom és homok) optikai abszorpciójának mérését a rendelkezésre álló hullámhosszakon.
- A több hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságának igazolását.

4. Új tudományos eredmények

1. Egy külső rezonátoros diódalézeren alapuló fotoakusztikus rendszert építettem a széndioxid gáz 1430 nm hullámhosszon előforduló molekuláris relaxációjának tanulmányozására, illetve módszert dolgoztam ki a relaxációs effektus hatásának, azaz a fotoakusztikus jel csökkenésének kiküszöbölésére. Kísérletileg bebizonyítottam, hogy a molekuláris relaxáció hatása a vizsgált minta szabályozott nedvesítésével megszüntethető. Azonban a nedvesítés hatására spektrális átfedés lépett fel a szén-dioxid és a vízgőz abszorpciós vonalai között. E hatás kiküszöbölésére kidolgoztam egy több hullámhosszon történő mérés módszerét. A kidolgozott módszerrel az elért minimálisan detektálható szén-dioxid koncentráció egy nagyságrenddel javult [1].
2. Rizsnövények alkoholos erjedésének anyagcseretermékeit követtem nyomon CO lézer alapú fotoakusztikus rendszerrel, amely alkalmas az etanol és az acetaldehid érzékelésére a nl l^{-1} tartományban. Megállapítottam, hogy külső oxigén hiányában a rizspalánták erjedése 30 percen belül kezdetét veszi. Arra a következtetésre jutottam, hogy az előzetes várakozásokkal szemben nincs észrevehető különbség az áradást tűró (FR13A) és az arra érzékeny (CT6241) rizsfajták anaerob körülmények alatt és az azt követő levegő hatására mutatott reakciója között, az általuk kibocsátott etanol, acetaldehid és CO_2 részletes kinetikáinak összehasonlítása alapján [2, 6].

Mikro-aerob körülmények (különösen 0,05 % O_2) alatt és az azt követő szintetikus levegővel történő öblítés hatására a fokozott acetaldehid termelődés csökkentett etanol termelődéssel párosult. Ez a jelenség sokkal jellegzetesebb volt az áradást tűró fajtánál (FR13A), mint az áradásra

érzékeny fajtánál (CT6241). Ez a megfigyelési eredmény a lipidmembránok kisebb mértékű peroxidációjával hozható összefüggésbe, amit a lassabb etánkibocsátás is alátámaszt. Megállapítható, hogy FR13A rizsfajtánál a kisebb mértékű lipidkárosodás annak köszönhető, hogy a reaktív oxigén gyökök a membránkárosító hatásuk kifejtése előtt hidrogén-peroxiddá alakulnak, ami egy kevésbé károsító anyag és az etanol acetaldehiddé történő peroxidáció egyik alapanyaga [2, 6].

3. Megállapítottam, hogy mindkét rizsfajta esetében 0,3 % feletti külső O_2 koncentráció elégséges a normál aerob légzés fenntartásához, azaz az alkoholos erjedés gátlásához, továbbá, hogy mikro-aerob körülmények oxigénszintjének növelése, illetve fény jelenléte hasonló hatást váltott ki, mindkettő késleltette az alkoholos erjedés megjelenését és annak mértékét [2].
4. Különböző típusú Q-kapcsolású Nd:YAG lézerek fényének frekvenciatöbbszörözésével 266 nm hullámhosszú fényforrást állítottam elő [3], melyet ózonkoncentráció fotoakusztikus mérésére alkalmaztam. Az általam megépített három különböző felépítésű ózommérő fotoakusztikus rendszer működését ppbv koncentrációtartományban történt ózommérések alapján hasonlítottam össze. Megállapítottam, hogy a nagy energiájú, impulzus üzemmódú lézeren alapuló fotoakusztikus rendszerrel elért érzékenység jóval rosszabb, mint azt az előzetes számolások alapján várni lehetne. Az általam adott magyarázat szerint ez a nem optimális működés részben az ózon gerjesztett vibrációs átmenetének optikai telítődéséből adódott, amit kísérleti úton és az effektív fotoakusztikus jel (EPAS) kiszámolásával is bizonyítottam. A néhány kHz ismétlési frekvencián működő kvázifolytonos modulált üzemmódú

rendszer terepi tesztelése során bebizonyosodott, hogy alkalmas ppbv szintű mérésekre és így felveszi a versenyt a kereskedelmi forgalomban kapható ózommérő műszerekkel [4, 7].

5. Három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszert építettem a frekvenciatöbbszörözés segítségével egyetlen lézeres fényforrás felhasználásával [3]. Ez a rendszer alkalmasnak bizonyult aeroszok optikai abszorpciójának hullámhosszfüggő mérésére. Bebizonyítottam, hogy a fotoakusztikus módszerrel történő abszorpciómérést a fellépő fényszórás nem befolyásolja [5]. Terepi körülmények között elvégzett mérésekkel igazoltam, hogy a laboratóriumban kalibrált műszer alkalmas terepei körülmények között is a levegőben lévő aeroszok optikai abszorpciójának mérésére [11].

Tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

1. **A. Veres**, Z. Bozóki, A. Mohácsi, M. Szakáll, G. Szabó, External Cavity Diode Laser Based Photoacoustic Detection of CO₂ at 1.43 μ m: The Effect of Molecular Relaxation
Appl. Spectrosc. **57**, 900-905, 2003.
2. E. I. Boamfa, **A. H. Veres**, P. C. Ram, M. B. Jackson, J. Reuss, F. J. M. Harren, Kinetics of ethanol and acetaldehyde release suggest a role for acetaldehyde production in tolerance of rice seedlings to micro-aerobic conditions,
Ann. Bot. **96**, 727-736, 2005.
3. Z. Bozóki, Á. Mohácsi, G. Szabó, **A. H. Veres**: Eljárás és berendezés gázminta szennyező-összetevőinek fotoakusztikus elvű szelektív meghatározására egymástól spektrálisan távoli gerjesztő hullámhosszak felhasználásával,
P0501060, bejelentési számú magyar szabadalom, illetve WO 2007/054751 A1 számú nemzetközi szabadalom

4. **A. H. Veres**, Z. Bozóki, F. Sarlós, A. Varga, G. Szabó, G. Motika, J. Gyapjas: Nd:YAG laser-based photoacoustic detection of ozone; comparison of pulsed and quasicontinuous wave operation and field tests,
Spectrosc. Lett., **38**, 377-388, 2005.
5. C. Linke, O. Mohler, **A. Veres**, Á. Mohácsi, Z. Bozóki, G. Szabó, M. Schnaiter, Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: a laboratory study,
Atmos. Chem. Phys. **6**, 3315-3323, 2006.

Konferencia kiadványok

6. **A. Veres**, E. I. Boamfa, Z. Bozóki, F. Harren: CO laser based photoacoustic investigation of rice seedlings' metabolism caused by hypoxic conditions.
Proceedings of the 9th symposium on analytical and environmental problems. 86-90. 2002.
7. **A. H. Veres**, F. Sarlós, A. Varga, G. Szabó, Z. Bozóki, G. Motika, J. Gyapjas: Nd:YAG laser based photoacoustic detection of ozon and its field tests,
Proceedings of the 11th symposium on analytical and environmental Problems, 252-256, 2004.
8. M. Szakáll, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, **A. H. Veres**, A. Varga, H. Huszár, G. Szabó, Photoacoustic Detectors for Gas Emission and Imission Monitoring
7th Atmospheric Spectroscopy Applications Meeting, Reims-France, 6-8 September 2005, Proceeding book pp. 243-244.
9. **A. H. Veres**, T. Ajtai, Á. Mohácsi, Z. Bozóki, G. Szabó: Multi-wavelength photoacoustic system development for characterisation of aerosols in laboratory and in field campaign
Geophysical Research Abstracts, Vol. 8, 08397, SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU06-A-08397 European Geosciences Union 2006.
10. T. Ajtai, Á. Filep, **A. H. Veres**, G. Motika, Z. Bozóki, G. Szabó: Multi purpose air quality monitoring photoacoustic system for aerosol, NO₂ and ozone detection: laboratory and field test,
(EGU2007-A-11653), EGU General Assembly 2007.

11. T. Ajtai, Á. Filep, **A. H. Veres**, G. Motika, Z. Bozóki, G. Szabó: Novel Multi-Purpose Sensor for Atmospheric Monitoring Using Nd:YAG Laser Based Multi-wavelength Photoacoustic System, (EGU2007-A-11646), EGU General Assembly 2007.
12. Z. Bozóki, T. Ajtai, M. Schnaiter, C. Linke, M. Vragel, Á. Filep, **A. H. Veres**, G. Szabó: Novel Multi Wavelength photoacoustic system (WaSul-MuWaPas) for spectral characterization of aerosols, EGU General Assembly 2008. Bécs (Ausztria), 2008. április 14-18.

További tudományos közlemények, előadások

1. E. Bálint, **A. Veres**, I. Ocsovszki, I. Béládi, Z. Várkonyi: Flow cytometric analysis of cell membrane events induced by interefon-alpha Laser Physics, Vol. 10, No. 2, 509-512, 2000.
2. **A. Veres**, M. Szakáll, Á. Mohácsi, Z. Bozóki, G. Szabó, Zs. Bor, Csomagolóanyagok vízgőzáteresztő-képességének mérése diódalézeren alapuló nagyérzékenységű fotoakusztikus módszerrel, Kvantumelektronika 2000, Budapest, P-41.
3. Szabó Gábor, Bozóki Zoltán, Mohácsi Árpád, Szakáll Miklós, **Hegedűs Veres Anikó**, Filus Zoltán, Ajtai Tibor, Huszár Helga, Varga Attila: Fotoakusztikus gáزدetektáló rendszerek alkalmazás orientált fejlesztése Magyar Tudomány 12; 1489-1494, 2005.
4. Zoltán Bozóki, Miklós Szakáll, Árpád Mohácsi, Attila Varga, Helga Huszár, **Anikó Hegedis Veres**, Zoltán Filus, János Csikós, Gábor Szabó: Photoacoustic System Development for Industrial and Environmental Gas Monitoring Forum Acousticum, 91, S95, Budapest 2005. augusztus 29-szeptember 2.
5. M. Szakáll, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, **A. H. Veres**, A. Varga, H. Huszár and G. Szabó: Photoacoustic Detectors for Gas Emission and Imission Monitoring *7th Atmospheric Spectroscopy Applications Meeting*, Reims-France, 6-8 September 2005, Proceeding book 131-134.
6. G. Szabó, Á. Mohácsi, Z. Bozóki, M. Szakáll, **A. H. Veres**, A. Varga, H. Huszár, G. Motika, Z. Schmél, T. Krímer, Fotoakusztikus elven működő mérőberendezések a levegőszennyezés mérésére

XIX. Országos Környezetvédelmi Konferencia és Szakkiállítás 2005.
október 24-26.

7. Szabó G., Bozóki Z., Mohácsi Á., Szakáll M., Ajtai T., Csikós J., Filep Á., Filus Z., Huszár H., **H. Veres A.**, Pogány A., Varga A.: Gázok és folyadékok szennyező komponenseit mérő műszerek fejlesztése
Ipari kapcsolatok napján bemutatott poszter, 2006.