

PHD ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

AMMÓNIA KONCENTRÁCIÓ- ÉS FLUXUSMÉRŐ MŰSZER FEJLESZTÉSE KÖRNYEZETVÉDELMI KUTATÁSOKHOZ

POGÁNY ANDREA

Témavezetők:

DR. MOHÁCSI ÁRPÁD tudományos főmunkatárs

DR. BOZÓKI ZOLTÁN tudományos főmunkatárs

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Fizika Doktori Iskola

2011

1. Bevezetés

Az ammónia légköri koncentrációjának, valamint földfelszín és légkör közötti kicserélődésének (az ammónia fluxusának) mérése fontos környezetvédelmi feladat. Az ammónia légköri koncentrációja nagyon alacsony: magyarországi háttérkoncentrációja mindössze 2 ppbV (parts per billion by volume, azaz milliárdod térfogatrész), és a szennyezőforrások közvetlen közelében is legfeljebb néhányszor tíz ppmV (parts per million by volume, azaz milliomod térfogatrész) koncentrációk fordulnak elő, környezeti hatásai mégis jelentősek. Elsősorban emberi tevékenység következtében, ezen belül is egyes mezőgazdasági műveletek során kerül a levegőbe, környezetvédelmi szempontból pedig azért fontos, mert a talaj és a természetes vizek savasodását, a tápanyagok túlzott mértékű felhalmozódását és másodlagos aeroszolak keletkezését okozhatja. Az utóbbi évtizedekben az ammónia, mint légszennyező anyag egyre több figyelmet kap. Ennek oka az ipari és mezőgazdasági tevékenység következtében a környezetbe kerülő ammónia mennyiségének növekedése mellett a korábban kiemelt fontosságú légszennyező anyagok – elsősorban a kén-dioxid és a nitrogén-oxidok – kibocsátását korlátozó környezetvédelmi szabályozások sikere, azaz más szennyezőanyagok kibocsátásának jelentős csökkenése. Az egyre nyilvánvalóbbá váló környezeti hatások felhívták a figyelmet az ammónia légköri koncentrációját és kibocsátását szabályozó rendelkezések, valamint a megfelelő rendelkezések kidolgozásához szükséges mérési és modellezési feladatok elvégzésének fontosságára.

A nitrogén körforgás – és ezen belül az ammónia – átfogó, európai szintű vizsgálatát célozza a 2006 februárjában indult NitroEurope projekt. A projekt céljai a különböző nitrogénvegyületek koncentrációjának és kibocsátásának európai léptékű felmérésére alkalmas mérőhálózat felállításától és működtetésétől a mérési eredményekkel konzisztens, különböző léptékű

modellek kidolgozásán át a lakosság tájékoztatásáig és a megfelelő környezetvédelmi szabályozások kidolgozásához szükséges információk rendszerezéséig terjednek. Ezen projekt keretében kezdődtek a Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportjában az ammóniaméréssel kapcsolatos kutatások 2005 tavaszán. A csoport feladata az ammónia légköri koncentrációjának, valamint a földfelszín és a légkör közötti kicserélődésének (azaz fluxusának) mérésére alkalmas műszer fejlesztése és a műszer több éven keresztül történő működtetése a projekt magyarországi mérőállomásán. Ebbe a munkába kapcsolódtam be 2005-ben tudományos diákköri munkám során, és ezt a témát folytattam doktorandusz hallgatóként.

Munkám során a legnagyobb motivációt az jelentette, hogy az ammónia koncentráció és fluxus mérése a mai napig nem tekinthető megoldott feladatnak. A jelenleg használt mérési módszerek egy részének pontossága vagy időbeli felbontása nem felel meg a környezetvédelmi célú mérés követelményeinek, a pontos és gyors mérőműszerek pedig nagyon gyakori karbantartást, ellenőrzést igényelnek, ezért nem alkalmasak hosszú távú, rutinszerű mérésekre. A diódalézeres fotoakusztikus spektroszkópia erre a problémára jelenthet megoldást, mivel nagy pontosságú, kiváló szelektivitású és rövid válaszidejű mérési módszer, a fényforrás és a mérési elrendezés egyszerűsége pedig lehetővé teszi a kevés karbantartást igénylő, automatikus működésű mérőműszerek építését.

2. Célkitűzés és a kutatás menete

Csoportunk korábbi eredményei bizonyítják, hogy a diódalézeres fotoakusztikus spektroszkópia terepi körülmények között is alkalmas lehet nagy mérési pontosságot igénylő feladatok elvégzésére [5]. PhD hallgatóként feladatom a Fotoakusztikus Kutatócsoportban korábban megépített diódalézeres fotoakusztikus ammóniamérő rendszer [6] továbbfejlesztése volt, annak érdekében, hogy alkalmassá tegyem környezetvédelmi célú ammónia koncentráció- és fluxusmérésre. Ehhez a mérőrendszer kimutatási határát legalább két nagyságrenddel kellett csökkenteni.

Céлом az ammónia légköri koncentrációjának és fluxusának mérésére alkalmas, automatikus működésű és kevés karbantartást igénylő mérőműszer megépítése és gyakorlati alkalmazhatóságnak bizonyítása volt.

A kimutatási határ nagymértékű csökkentését dúsítással történő mintaelőkészítés alkalmazásával oldottam meg. Első lépésként a dúsítás fotoakusztikus spektroszkópiában való alkalmazhatóságát vizsgáltam és az ammónia dúsítására alkalmas adszorbert kerestem. A megfelelő dúsító adszorber kiválasztása és elkészítése után megépítettem egy automatikus, mintadúsítással működő, fotoakusztikus ammóniamérő műszert, amely alkalmas mind az ammónia koncentráció, mind az ammónia fluxus mérésére. Végül pedig a megépített mérőműszerrel terepi méréseket végeztem, melyek során vizsgáltam a műszer gyakorlati alkalmazhatóságát, kimutatási határát és precizitását.

3. Új tudományos eredmények

1. Az ammónia dúsítására alkalmas, volfrám-oxid illetve vanádium-pentoxid alapú adszorbereket készítettem, amelyeket beépítettem egy diódalézeres fotoakusztikus ammóniamérő rendszerbe. Kísérleti úton igazoltam, hogy dúsító adszorber beépítésével jelentősen csökkenthető a mérőrendszerrel kimutatható legkisebb ammónia koncentráció. Megállapítottam, hogy a vanádium-pentoxid dúsító adszorberek élettartama a volfrám-oxid alapúaknál lényegesen hosszabb, több hónap, ezért ez az adszorber alkalmas hosszú távú folyamatos mérésre is [1].

2. Megépítettem a dúsító adszorberrel kiegészített ammónia koncentrációmérő fotoakusztikus műszer terepi körülmények között használható, automatikusan működő változatát, és referencia műszer segítségével kalibráltam. Terepi körülmények között, különböző koncentráció-tartományokban végzett kalibráció alapján megállapítottam, hogy a mérések során használt 8-30 perces időbeli felbontás mellett a mérőműszerrel kimutatható legkisebb ammónia koncentráció 0,5 ppbV. Ez az érték a dúsító adszorber nélküli fotoakusztikus ammóniamérő műszerénél két nagyságrenddel alacsonyabb [1].

3. A 2. tézispontban bemutatott mérőműszer gyakorlati alkalmazhatóságát egy terepi körülmények között végzett nemzetközi összehasonlító méréssorozattal bizonyítottam. A három hetes mérés során összesen 11 különböző ammóniamérő műszer összehasonlítása történt meg. A mérés eredményeiből megállapítható, hogy a dúsító adszorberrel kiegészített fotoakusztikus műszer kimutatási határa és időbeli felbontása megfelel a környezetvédelmi célú ammónia koncentrációmérés elvárásainak, továbbá lényegesen kevesebb karbantartást igényel és egyszerűbben működtethető, mint a legtöbb, más elven működő mérőműszer [2].

4. A 2. tézispontban bemutatott mérőműszer hosszú távú mérésekre való alkalmasságát a NitroEurope projekt keretében Bugacon felállított mérőállomáson vizsgáltam, ahol két és fél éven keresztül végeztem ammónia koncentrációméréseket. Megállapítottam, hogy a mért adatok alkalmasak az ammónia koncentráció napszakos és évszakos változásainak elemzésére, és jó egyezést mutatnak a közeli K-pusztai mérőállomáson mért koncentráció adatokkal [3].

5. Az ammónia koncentráció mérésére alkalmas műszert két további mintavételi ággal egészítettem ki, ezzel alkalmassá tettem az ammónia koncentráció profil mérésére, ami a gradiens módszerrel történő fluxusszámítás alapja. A fotoakusztikus műszer három csatornáján mért koncentrációk közötti egyezés alapján megállapítottam, hogy a műszerrel kimutatható legkisebb ammónia fluxus $\pm 60 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, a fluxusmérés precizitása pedig a mintavételi időtől függően $20\text{-}150 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ közötti. Két terepi méréssorozattal bizonyítottam, hogy a műszer kimutatási határa és időbeli felbontása megfelelő a mezőgazdasági területekre jellemző ammónia fluxus méréséhez, és a mért fluxus értékek jó egyezést mutatnak referencia műszerrel mért értékekkel [4].

4. Publikációk

A tézispontok alapjául szolgáló publikációk:

[1] Pogány, A., Mohácsi, Á., Varga, A., Bozóki, Z., Galbács, Z., Horváth, L., Szabó, G. (2009) A compact ammonia detector with sub-ppb accuracy using near-infrared photoacoustic spectroscopy and preconcentration sampling. *Environmental Science and Technology* 43: 826-830

[2] von Bobruzki, K., Braban, C. F., Famulari, D., Jones, S. K., Blackall, T., Smith, T. E. L., Blom, M., Coe, H., Gallagher, M., Ghalaieny, M., McGillen, M. R., Percival, C. J., Whitehead, J. D., Ellis, R., Murphy, J., Mohacsi, A., Pogany, A., Junninen, H., Rantanen, S., Sutton, M. A., Nemitz, E. (2010) Field inter-comparison of eleven atmospheric ammonia measurement techniques. *Atmospheric Measurement Techniques* 3: 91–112

[3] Weidinger, T., Pogány, A., Horváth, L., Machon, A., Bozóki, Z., Mohácsi, Á., Pintér, K., Nagy, Z., Gyöngyösi, A. Z., Istenes, Z., Bordás, Á. (2010) Concentration gradient measurements and flux calculation of atmospheric ammonia over grassland (Bugac-puszta, Hungary), Chapter 15, *Advances in environmental modeling and measurements*, Ed: D. T. Mihailovic, B. Lalic, Nova Science Publishers Inc.

[4] Pogány, A., Mohácsi, Á., Jones, S. K., Nemitz, E., Varga, A., Bozóki, Z., Galbács, Z., Weidinger, T., Horváth, L., Szabó, G. (2010) Evaluation of a diode laser based photoacoustic instrument combined with preconcentration sampling for measuring surface-atmosphere exchange of ammonia with the aerodynamic gradient method. *Atmospheric Environment* 44: 1490-1496

Egyéb publikációk:

[5] Bozóki, Z., Pogány, A., Szabó, G. (2010) Photoacoustic instruments for practical applications: present, potentials and future challenges. *Applied Spectroscopy Reviews* 46(1): 1-37

[6] Huszár, H., Pogány, A., Bozóki, Z., Mohácsi, Á., Horváth, L., Szabó, G. (2008) Ammonia monitoring at ppb level using photoacoustic spectroscopy for environmental application. *Sensors and Actuators B* 134: 1027-1033

[7] Hanyecz, V., Mohácsi, Á., Pogány, A., Bozóki, Z., Kovács, I., Szabó, G. (2010) Multi-component photoacoustic gas analyzer for industrial applications. *Vibrational spectroscopy* 52: 63-68

[8] Szakáll, M., Varga, A., Pogány, A., Bozóki, Z., Szabó G. (2009) Novel resonance profiling and tracking method for photoacoustic measurements. *Applied Physics B* 94: 691-698