FOTOAKUSZTIKUS ELVŰ, KÖRNYEZETVÉDELMI ÉS IPARI CÉLÚ GÁZKONCENTRÁCIÓ-MÉRŐ MŰSZEREK PONTOSSÁGÁT, MEGBÍZHATÓSÁGÁT NÖVELŐ MÉRÉSI ELRENDEZÉSEK ÉS ELJÁRÁSOK FEJLESZTÉSE

MTA Doktori Értekezés

Dr. Bozóki Zoltán /tudományos főmunkatárs/

MTA Lézerfizikai Kutatócsoport Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged 2011

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
1.1. A fotoakusztikus jelkeltés és jelfeldolgozás általános alapjai	9
1.1.1. Fényelnyelés, gerjesztett állapot, relaxáció	9
1.1.2. A fotoakusztikus hangkeltés alapegyenlete	12
1.1.3. A fotoakusztikus kamrához kapcsolódó alapfogalmak	13
1.1.4. Fotoakusztikus kamrák sajátmódusai és jósági tényezői	16
1.1.5. A fotoakusztikus jel a modulációs frekvencia függvényében	19
1.1.6. Jeldetektálás, jelfeldolgozás, jel/zaj viszony	21
1.1.7. Koncentráció-meghatározás, mérési pontosság	30
1.2. A diódalézeres fotoakusztika alapjai	36
2. Célkitűzések	51
3. Fotoakusztikus kamrák tulajdonságainak vizsgálata, újfajta fotoakusztikus kamrák	
fejlesztése	53
3.1. Bevezetés	53
3.2. A longitudinális, differenciális fotoakusztikus kamra	53
3.3. A fotoakusztikus kamra rezonanciafrekvenciájának és érzékenységének	
hőmérséklet- és nyomásfüggése	58
3.4. Magas hőmérsékletű mérésekre alkalmas fotoakusztikus kamra	64
3.5. Rövidített válaszidejű longitudinális kamra	66
3.6. Nyitott fotoakusztikus kamra	69
3.7. Egyéb a fotoakusztikus kamrák fejlesztéséhez kapcsolódó eredményeim	73
4. A fotoakusztikus rendszerek megbízhatóságát növelő speciális eljárások, módszerek	76
4.1. Bevezetés	76
4.2. Lézer-hullámhossz stabilizálás	77
4.3. Rezonanciafrekvencia gyors meghatározására szolgáló módszerek	82
4.4. Nyomásfüggő lézermodulációs paraméterek	84
4.5. Molekuláris relaxáció hatása a fotoakusztikus jelre	88
4.6. Multikomponens analízis	91
4.7. Nullgáz-generálás alkalmazása fotoakusztikus rendszerekben	97
4.8. A fotoakusztikus rendszerek működés közbeni önellenőrzése 1	00
5. Alkalmazások1	02
5.1. Bevezetés 1	02
5.2. Repülőgépre telepíthető, az atmoszféra vízgőztartalmát mérő rendszer 1	03
5.3. Membránok gázáteresztő-képességének mérése fotoakusztikus módszerrel 1	07
5.4. Aeroszolmérő többhullámhosszú fotoakusztikus rendszerek 1	.09
5.5. A fotoakusztikus és az optikai abszorpciós spektroszkópia összevetése 1	12
5.6. Egyéb alkalmazások 1	16
6. Összefoglaló 1	18
7. Köszönetnyilvánítás 1	21
8. Hivatkozások 1	22

1. Bevezetés

A gázkoncentrációt mérő műszerek piacára vonatkozó elemzések, előrejelzések a spektroszkópiai elvű mérési módszerek folyamatos előretörését jelzik az egyéb mérési módszerek (pl. szilárdtest szenzorok, katalitikus érzékelők stb.) rovására. A spektroszkópiai elvű módszerek elterjedéséhez szükséges hajtóerőt döntő mértékben a módszer megbízhatósága biztosítja. Ez a megbízhatóság elsősorban a módszer szelektivitásából ered, hiszen egy molekula optikai abszorpciós spektruma ujjlenyomatszerűen beazonosíthatóvá teszi a molekulát még egy sok-komponensű gázkeverék esetében is.

A jelen dolgozatban bemutatott munkám célja annak igazolása, hogy az egyik, a tudományos közvélemény előtt talán kevésbé ismert optikai elvű mérési módszer, a fotoakusztikus spektroszkópia segítségével kifejleszthetők olyan műszerek, amelyek alkalmasak ipari vagy terepi körülmények között folyamatos és automatikus mérések végzésére, oly módon, hogy az általuk szolgáltatott információk gyakorlati jelentőséggel bírnak, és ez által a műszerek valós piaci igények kielégítésére képesek.

A fotoakusztikus jelkeltés alapja, hogy ha egy anyagmintában, amely lehet gáznemű, folyékony vagy akár szilárd halmazállapotú is, időben változó mértékben fény nyelődik el, a mintában (illetve annak környezetében) akusztikus jel (hanghullám) keletkezik, melyet megfelelő érzékelőkkel (pl. mikrofonnal vagy a mintán áthaladó nyaláb terjedési irányának eltérülésével) detektálni lehet [1-6]. Ez az ún. fotoakusztikus vagy, a főleg az amerikai szakirodalomban időnként alkalmazott szóhasználat szerint, optoakusztikus effektus. A jelenséget A.G. Bell fedezte fel 1880-ban (1.1. ábra), amikor egy fonendoszkóp membránját, illetve a membránnal érintkező erősen fényelnyelő folyadékot egy fényszaggató egységen (azaz egy forgó tárcsán) átvezetett, és így teljesítmény modulált napfénnyel megvilágítva hangot észlelt [7]. Megállapította, hogy a keletkező hang arányos az elnyelt fény mennyiségével. A berendezést, amelyben fény hatására hang keletkezik, "fotofon"-nak nevezte. További vizsgálatai során azt is felfedezte, hogy a legtöbb esetben a jelenség bármilyen halmazállapotú anyagban, bármilyen hullámhosszú szaggatott sugárzás használata esetén fellép, amennyiben az anyag a kísérlet során használt sugárzást részben vagy teljes mértékben elnyeli [8]. Továbbá megfigyelte, hogy bizonyos szaggatási frekvenciákon a keletkező jel rezonáns módon megerősödik. Megállapította, hogy a rezonáns erősödés frekvenciái megegyeznek a mintatartó (későbbiekben fotoakusztikus kamra) egy-egy akusztikus rezonancia frekvenciájával. A "fotofon" a mai modern fotoakusztikus rendszerek ősének tekinthető, egy olyan eszköz, amely kombinálva egy megfelelő fényforrással, széles

hullámhossztartományban alkalmas a különböző halmazállapotú anyagok spektroszkópiai vizsgálatára, a minta optikai abszorpciójának meghatározására.



1.1. ábra. Az A. G. Bell által végzett első fotoakusztikus kísérlet sematikus ábrája. A fotoakusztikus jel egy üveggömbben (A) keletkezik miután az összegyűjtött napfény áthalad a mechanikus fényszaggatón (B).

A lehetséges spektroszkópiai alkalmazásokon túlmutatóan a múlt század negyvenes éveiben vetődött fel először a fotoakusztikus módszer alkalmazása analitikai célokra, azaz gázösszetevők, szennyező komponensek koncentrációjának mérésére. Az alapgondolat természetesen a Beer-Lambert törvényhez kapcsolódik, hiszen az optikai abszorpció és a koncentráció között e törvény egyértelmű kapcsolatot teremt. Elsőként 1938-ban Viegerov végzett fotoakusztikus jelenségen alapuló gázkoncentráció-méréseket [9]. Kísérleteihez fényforrásként feketetest-sugárzást kibocsátó fényforrást használt, a keletkezett hang detektálására pedig mikrofont alkalmazott. Hasonló mérési elrendezéssel Luft 1943-ban ppm (parts per million, azaz milliomodrész) nagyságrendű koncentrációk kimutatására is alkalmas műszert fejlesztett ki [10]. A fotoakusztikus módszer gyakorlati alkalmazhatóságához szükséges volt a mérések szelektivitásának biztosítása, mivel egy feketetest-sugárzó széles hullámhossztartományban bocsát ki fényt, és így az ilyen fényforráson alapuló fotoakusztikus rendszerben bármely olyan komponens fotoakusztikus jelet kelt, amelynek elnyelése van a feketetest-sugárzó által kibocsátott fény által lefedett széles hullámhossz-tartományban. Egy lehetséges megoldás egy referenciakamra használata, amely nagy koncentrációban tartalmazza a mérendő komponenst. Ha pl. a referenciakamrát a mérőkamra után helyezzük el, akkor a mérőkamrában jelenlévő mérendő komponens a koncentrációjának arányában csökkenti az áthaladó fény teljesítményét, és így a referenciakamrában csökkenő intenzitású fotoakusztikus jel keletkezik. Ugyanakkor a mérőkamrában azok a komponensek, amelyek nem a mérendő komponens hullámhosszán nyelik el a fényt, nem járulnak hozzá a fotoakusztikus jel csökkenéséhez a referenciakamrában, mivel ezen hullámhosszak nem nyelődnek el a referenciakamrában található mérendő komponens által. A fotoakusztikus mérések szelektivitásának biztosítására egy másik lehetséges megoldást az FT-IR

spektrométerekben alkalmaznak, ahol a feketetest-sugárzó fényét egy módosított Michelson interferométeren vezetik keresztül, és így a széles sávú spektrum különböző hullámhosszúságú komponensei különböző frekvenciákon modulálódnak. Az ily módon modulált fény elnyelődik a fotoakusztikus kamrában, és különböző frekvenciákon kelt hangot, amit a mikrofonjel megfelelő kiértékelésével mérni lehet. Az FT-IR fotoakusztikus rendszert elsősorban erősen fényelnyelő szilárd minták abszorpciós spektrumának mérésére alkalmazzák [11].

A lézerek felfedezése a tudomány és a technika számos területe mellett a fotoakusztikus gázdetektálásban is forradalmi fejlődést idézett elő. Szinte a lézerek felfedezésével egy időben elkezdték vizsgálni a lézerek alkalmazhatóságát fotoakusztikus mérésekben [12]. Hamar nyilvánvalóvá vált, hogy lézerekre alapozva olyan mérőeszközöket lehet létrehozni, amelyekkel szennyező komponensek koncentrációját kiemelkedően kis koncentrációban, és a lézerek keskeny emissziós sávszélességének köszönhetően, nagy szelektivitással lehet mérni.

Virágkorát a fotoakusztikus módszer a múlt század 80-as éveiben élte, amikor CO és CO₂ lézerekre alapozva ppb vagy ppb alatti koncentrációk kimutathatóságát demonstrálták különböző kutatólaboratóriumokban [4,5]. E lézerek előnye, hogy fényteljesítményük a watt nagyságrendbe esik, és működési hullámhosszuk a közép infravörösben található, ahol a legtöbb gáz erős elnyelési vonalakkal rendelkezik (ezek jellemzően rezgési alapátmenetek). Azonban ezek a lézerrendszerek rendkívül bonyolultak és nehezen üzemeltethetők voltak, ezért a kezdeti lelkesedés elmúlta után egyértelművé vált, hogy e rendszerek gyakorlati alkalmazhatósága erősen korlátozott. Példaként az 1.2. ábrán látható az a CO₂ lézeres fotoakusztikus gázdetektáló rendszer, amelyet egy kamionba (sic!) telepítettek és működtetéséhez jelentős szakembergárdára volt szükség. A részletek ismertetése nélkül is érzékelhető a rendszer bonyolultsága, ami az elért nagy érzékenység ellenére meggátolta a módszer széleskörű elterjedését.

dc_197_11



1.2. ábra. Kamionba telepített, CO₂ lézeren alapuló fotoakusztikus gázdetektorrendszer sematikus elrendezési rajza.

A 1990-es évek elejétől kezdve az újfajta fényforrások alkalmazása lehetővé tette a fotoakusztikus szélesebb módszer egyre körű elterjedését az iparban és а környezetvédelemben [13-19]. Különösen előnyösen alkalmazhatóknak bizonyultak fotoakusztikus mérések céljára a szobahőmérsékleten működő, a lézerre adott áram változtatásával hullámhossz-hangolható továbbá, optikai szálba csatolt fényű diódalézerek, melyeket elsősorban telekommunikációs alkalmazásokra fejlesztettek ki. E lézerek várható élettartalma meghaladja a tíz évet, nagy mechanikai stabilitással rendelkeznek, és működésük teljesen automatizálható. E fényforrások alkalmazásával a fotoakusztikus rendszerek felépítése jelentősen leegyszerűsödött (1.3. ábra).



1.3. ábra. Egyszerűsített kivitelű fotoakusztikus mérőrendszer sematikus rajza.

Napjainkban a fotoakusztikus spektroszkópia viszonylag elterjedt mérési módszer, számos példát találunk ipari és környezetvédelmi alkalmazásaira, és kereskedelmi forgalomban is kaphatók fotoakusztikus elven működő mérőműszerek. Természetesen a módszer fejlődése napjainkban is tart, ami megnyilvánul új alkalmazási területekben, továbbá újfajta fényforrások, pl. kvantumkaszkád-lézer, optikai parametrikus oszcillátor stb., alkalmazásában is [20-26].

A fotoakusztikus módszeren alapuló közel 20 éves kutatómunkám során kiemelt figyelmet fordítottam olyan mérési elrendezések és eljárások kidolgozására, melyek segítségével a fotoakusztikus mérések pontossága, megbízhatósága növelhető. Továbbá részt vettem a fotoakusztikus módszer számos tudományos és gyakorlati jelentőségű alkalmazásának kidolgozásában, mely alkalmazások során a fotoakusztikus rendszer az általam (illetve munkatársaim által) kidolgozott pontosság- és megbízhatóság-növelő eljárások révén vált képessé a kitűzött feladat megoldására. Terjedelmi okokból csak az általam kidolgozott mérési elrendezések és eljárások bemutatására fogok koncentrálni, az alkalmazásokból csupán néhányat fogok bemutatni. A következő fejezetben először általánosan ismertetem a fotoakusztika alapjait, majd a fejezet végén a diódalézerek fotoakusztikus alkalmazásainak alapjait mutatom be.

A fotoakusztikus jelkeltés/detektálás mechanizmusa		A fotoakusztikus jelkeltés során fellépő, a mérést potenciálisan zavaró jelenségek			Dolgozat
Általános jelenség	A konkrét folyamat	Zavaró jelenség	[—] Jellemző minták, mérési körülmények ahol a zavaró jelenség felléphet	Általunk alkalmazott eljárások a mellékeffektusok hatásának csökkentésére/kiküszöbölésére.	kapcsolódó fejezetének száma
Fény-anyag kölcsönhatás révén gerjesztett molekuláris állapot keltése.	A modulált vagy impulzusszerű fény időben változó mértékű elnyelődése a mérendő komponens által, a mérendő komponens abszorpciós spektrumának egy vagy több karakterisztikus hullámhosszán.	A gerjesztő fény hullámhosszának kontrollálatlan változása.	Különböző fényforrások használata során gyakran fellépő jelenség.	Speciális eljárások a lézer hullámhosszának stabilizálására.	4.2.
		"Háttér" fényelnyelés a mérőkamra falán, a kamra ablakán, a mérőmikrofonon stb.	Általánosan fellépő jelenség, ami az ún. fotoakusztikus háttérjelet kelti.	Fényút optimalizálás. Optimalizált hullámhossz-moduláció alkalmazása.	1.2.
				Háttérjel folyamatos mérése és korrekcióba vétele.	4.6., 4.7.
		Fényelnyelés egyéb gázkomponensek által.	Összetett gázmintákban, pl. földgázban történő mérések esetén.	Több hullámhosszon történő mérés és multi-komponens analízis eljárások alkalmazása.	4.6.
A gerjesztett állapot sugárzásmentes relaxációja, hőkeltés.	A gerjesztett állapot ütközéses relaxációja (a moduláció periódus-idejéhez képest pillanatszerű folyamat). A gerjesztő fénynyaláb mentén lokalizált és időben változó mértékű hőmérsékletváltozás.	Késleltetett (többlépéses) sugárzásmentes relaxáció (a moduláció periódusidejével összemérhető idejű folyamat).	Speciális hullámhosszakon történő gerjesztések esetén.	Speciális kiértékelési eljárások kidolgozása. A fotoakusztikus jel fázisának mérése.	4.5., 4.6.
				A relaxációt gyorsító komponens (pl. vízgőz) kontrollált hozzáadása a mért gázhoz.	
Hangkeltés, hangterjedés.	Hanghullámkeltés lokalizált hőtágulás révén. Ha a fényforrás modulációja a kamra valamely rezonancia frekvenciáján történik, maximális amplitúdójú állóhullámok alakulnak ki a fotoakusztikus kamrában.	A rezonancia frekvencia kamrahőmérséklet függő.	Változó kamrahőmérséklet esetén.	Mérőkamra hőmérsékletének stabilizálása.	3.3.
		A rezonancia frekvencia gázösszetétel függő.	Változó gázösszetétel esetén.	A rezonanciafrekvencia gyors meghatározása, követése.	4.3.
		A fotoakusztikus jel nagysága nyomásfüggő.	Pl. repülőgépes vízgőzmérések során.	Nyomásfüggő érzékenység figyelembe vétele.	3.3.
Akusztikus detektálás, jelfeldolgozás.	Elektromos jel keletkezése az akusztikus érzékelőn (pl. mikrofon), amely jel arányos a fényelnyelés által generált akusztikus jellel.	Elektromos és akusztikus zajok a környezetből, a gázáramlásból, a mikrofon saját zaja.	Általánosan fellépő jelenségek, melyek csökkentik a mérés jel/zaj viszonyát, azaz a mérés pontosságát.	Speciális célokra tervezett fotoakusztikus kamrák használata.	3.2., 3.4. 3.5., 3.6.
				Speciális jelfeldolgozási módszerek (zajszűrés, lock-in) alkalmazása.	1.1.6.
Koncentráció (optikai abszorpció) meghatározása a	A rendszer előzetes kalibrálása során meghatározott kalibrációs konstansok alkalmazása.	Kalibrációs konstansok megváltozása a rendszer működése során.	Pl. mikrofonérzékenység, fényteljesítmény, fényút stb. megváltozása.	Mérendő komponenst nem tartalmazó ún. null gáz előállítása és mérése.	4.7.
mért jelből.				Onellenőrző eljárások alkalmazása.	4.8.

1.1. Táblázat. A fotoakusztikus jelkeltés/detektálás mechanizmusai, a mérést potenciálisan zavaró effektusok és jelen dolgozat azon fejezetei, ahol a zavaró effektusok hatásának kiküszöbölésére alkalmas módszerek kerülnek bemutatásra.

1.1. A fotoakusztikus jelkeltés és jelfeldolgozás általános alapjai

A fotoakusztikus jel létrejöttének folyamatát szemlélteti az 1.1. táblázat, amely a fotoakusztikus jelkeltés mechanizmusai mellett azokat a mechanizmusokat is bemutatja, melyek a fotoakusztikus jel keltése és detektálása során szintén felléphetnek, és befolyásolhatják a fotoakusztikus jel létrejöttét, illetve megnehezíthetik a jel kiértékelését, a jel és a koncentráció közötti kapcsolat meghatározását. A táblázat utolsó előtti oszlopában ismertetem a zavaró effektusok kiküszöbölésének, illetve hatásuk csökkentésének lehetséges módszereit, a táblázat utolsó oszlopában pedig felsorolom jelen dolgozat azon fejezeteit, amelyekben e zavaró effektusok kiküszöbölésére kidolgozott módszereinket ismertetem. Fontos megjegyezni, hogy az 1.1. táblázat nem tartalmazza az összes jelenséget, ami a fotoakusztikus jelkeltés során felléphet. Többek között nem tartalmazza az elektrostrikció jelenségét [27], amely révén nagyintenzitású fényimpulzusok akkor is kelthetnek akusztikus jelet, ha nem lép fel fényelnyelődés, illetve a lehetséges fotokémiai jelenségeket sem, melyek jellemzően a munkám során alkalmazott fényforrásoknál rövidebb hullámhosszú (jellemzően UV) fényforrások használata során lépnek fel és zavarhatják meg a fotoakusztikus méréseket [28]. Végül nem tartalmazza a fényszórás jelenségét sem, mivel a fotoakusztika erre a jelenségre alapvetően érzéketlen [29], ami jelentős előnye a módszernek pl. az aeroszol mérések során.

A fotoakusztikus jel nagysága az esetek döntő többségében arányos az elnyelt fény mennyiségével, azaz a minta optikai abszorpciós együtthatójával, illetve a Beer-Lambert törvény értelmében a mérendő gázkomponens koncentrációjával. Azonban a fotoakusztikus mérések kiértékelését, a fotoakusztikus módszer alkalmazását gyakran megnehezíti az a tény, hogy a keletkező akusztikus jel nagysága függ a gázminta összetételétől, termikus és akusztikus tulajdonságaitól is, ezért a módszer sikeres alkalmazásához számos mérési paraméter gondos kézbentartása szükséges.

A következőkben röviden összefoglalom a fotoakusztikus jelkeltés és jeldetektálás fontosabb lépéseit (azaz praktikusan a táblázat bal oldalát), míg a zavaró effektusok kiküszöbölésére, a mérések pontosságának növelésére kidolgozott eljárások ismertetése a dolgozat későbbi fejezeteiben kerül sor.

1.1.1. Fényelnyelés, gerjesztett állapot, relaxáció

Modellezzük a fényelnyelő gázt kétállapotú rendszerként. Legyen N a gerjesztési hullámhosszon fényelnyeléssel rendelkező molekulák számsűrűsége (azaz egységnyi

térfogatban található molekulák száma), n_1 a fenti molekulákból gerjesztett állapotban lévő molekulák számsűrűsége, Ψ a gerjesztő fotonok fluxusa, σ a gerjesztett molekuláris átmenet hatáskeresztmetszete, τ_R és τ_C a gerjesztett állapot sugárzásos, illetve sugárzásmentes élettartalma. A gerjesztett állapotban lévő molekulák számát a következő egyenlettel írhatjuk le [2]:

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = -n_1 \left[\Psi \sigma + \frac{1}{\tau_{\mathrm{C}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{R}}} \right] + (\mathrm{N} - n_1) \Psi \sigma \tag{1.1.}$$

ahol a szögletes zárójelben lévő első tag a gerjesztett állapotból az alapállapotba történő stimulált relaxációt, a második tag az ütközéses relaxációt, a harmadik tag a spontán sugárzásos relaxációt, míg a szögletes zárójel utáni tag a fényelnyelődés révén az alapállapotból a gerjesztett állapotba történő gerjesztődést írja le. Elhanyagolhatónak tekintjük annak a folyamatnak a valószínűségét, amelyben az alapállapotban lévő molekulák ütközések hatására kerülnek a gerjesztett állapotba, amely elhanyagolás megtehető, amennyiben az energiaszintek közötti különbség jóval nagyobb, mint a molekulák átlagos mozgási energiája. Atmoszférikus körülmények között a sugárzásmentes relaxáció karakterisztikus ideje jellemzően mikro-szekundum vagy nano-szekundum nagyságrendű, míg a sugárzásos relaxáció karakterisztikus ideje a milli-szekundum nagyságrendbe esik, azaz a sugárzásos relaxáció valószínűsége elhanyagolható a sugárzásmentes relaxáció valószínűségéhez képest. Továbbá az elnyelt fotonok száma kicsi, és ezért a gerjesztett állapotban lévő molekulák száma alacsony az alapállapotban lévő molekulák számához képest, és így a stimulált emisszió a gerjesztett állapotban elhanyagolható. (Megjegyzés: munkám során foglalkoztam alacsony, kb. 10 Hz ismétlődési frekvenciájú, nagy energiájú nanoszekundumos impulzusokon alapuló ózondetektálással 266 nm hullámhosszon [30], amely mérések során azt tapasztaltam, hogy mivel a fotonfluxus és a hatáskeresztmetszet szorzata nem elhanyagolható, jelentős mértékű telítődés lépett fel, és ezért a fotoakusztikus jelkeltés hatásfoka lecsökkent.)

A fenti elhanyagolások megtétele után az 1.1. egyenlet a következőképpen egyszerűsödik.

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = \mathrm{N}\Psi\sigma - n_1 \frac{1}{\tau_{\mathrm{C}}} \tag{1.2.}$$

A modulált gerjesztő fény intenzitását írjuk fel az alábbiak szerint:

$$\Psi = \Psi_0 \left(1 + e^{i2\pi ft} \right) \tag{1.3.}$$

ahol *f* a fény-moduláció frekvenciája és *t* az idő. Az 1.3. egyenlet által leírt fénygerjesztésnek értelemszerűen csak a modulált része járul hozzá a fotoakusztikus jelkeltéshez. A gerjesztett állapotban lévő molekulák számát a következőképpen lehet megadni 1.2. és 1.3. egyenlet alapján:

$$n_{1} = \frac{N\Psi_{0}\sigma\tau_{C}}{\sqrt{1 + (2\pi f\tau_{C})^{2}}} e^{i(2\pi ft + \phi)}$$
(1.4.)

ahol:

$$\varphi = \arctan(2\pi f\tau_{\rm C}) \tag{1.5.}$$

a fáziskésés a gerjesztő fény fluxusa és a gerjesztett állapotú molekulák számsűrűsége között. A sugárzásmentes relaxáció révén keletkező hő teljesítménysűrűsége (*H*) az alábbiak szerint írható:

$$H = \frac{n_1}{\tau_c} hv$$
(1.6.)

amit az 1.4. egyenlet alapján az alábbiak szerint lehet felírni:

$$H = \frac{N\sigma I_0}{\sqrt{1 + (2\pi f\tau_C)^2}} e^{i(2\pi ft + \phi)}$$
(1.7.)

ahol *I*⁰ a gerjesztő fény intenzitása:

$$I_0 = \Psi_0 h \nu \tag{1.8.}$$

Amennyiben a modulációhoz tartozó periódusidő sokkal hosszabb, mint az ütközésmentes relaxáció karakterisztikus ideje, azaz:

$$2\pi f \tau_{\rm C} \ll 1 \tag{1.9.}$$

a keletkező hőmennyiség felírható az alábbiak szerint:

$$H_0 = N\sigma I_0 \tag{1.10.}$$

Azaz a keletkező hő mennyisége (és a későbbiekben leírtak szerint a fotoakusztikus jel, azaz a hanghullám amplitúdója is) arányos a molekulakoncentrációval, a gerjesztett átmenet hatáskeresztmetszetével és a gerjesztő fény teljesítményével (a gerjesztő fénynyaláb átmérője a későbbiekben leírtak szerint kiesik a fotoakusztikus jel leírását megadó képletből). Azonban, ha az 1.9. feltétel nem teljesül, akkor fellép a molekuláris relaxáció jelensége, amely jelentősen bonyolultabbá teszi a fotoakusztikus jel keletkezését leíró egyenletet. A molekuláris relaxáció részletes tárgyalására e dolgozat későbbi részében kerül sor.

Nagyon fontos hangsúlyozni, hogy a fotoakusztikus jel komplex mennyiség, azaz amplitúdóval és fázissal írható le, ez utóbbi megadja a fotoakusztikus jel (mikrofonjel)

késését a gerjesztő fény-modulációhoz képest. A fázis bizonyos esetekben jelentősen komplikálhatja a mérések kiértékelését.

1.1.2. A fotoakusztikus hangkeltés alapegyenlete

A gázban keletkező hang leírására legáltalánosabban használt mennyiség az akusztikus nyomás p(r,t), mely a pillanatnyi nyomás és az átlagos nyomás különbsége [31]:

$$p(r,t) = P - P_0$$
 (1.11.)

mértékegysége Pa és tipikus tartománya 10^{-6} Pa – 10^{-2} Pa.

Az 1.7. egyenlettel megadott hőmennyiség forrásként jelentkezik az akusztikus hullámegyenletben:

$$\nabla^2 \mathbf{p}(\mathbf{\vec{r}}, \mathbf{t}) - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 \mathbf{p}(\mathbf{\vec{r}}, \mathbf{t})}{\partial t^2} = -\frac{\gamma - 1}{c_s^2} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}$$
(1.12.)

ahol c_s a hangsebesség, γ az állandó nyomáson és az állandó térfogaton vett hőkapacitások aránya.

A modulált fény által létrehozott hőkeltés hatásának leírására az 1.12. egyenlet mellett felírható egy további egyenlet is, amely a keletkező gáztérbeli hőmérséklet-eloszlás időbeli változására vonatkozik, azaz leírja a lézerfény által a rendszerben létrejövő hődiffúziós folyamatokat. Ezen egyenlet megoldásából látható, hogy amennyiben a hőgerjesztés időben periodikus, egy kritikusan csillapított hőhullám jön létre, amely kHz frekvenciájú gerjesztés és mm átmérőjű Gauss nyaláb esetén a gerjesztő nyaláb kb. 0,1 mm-es környezetében hoz létre számottevő hőmérsékletváltozást, azaz a keletkező hőmérséklet-eloszlás térbeli alakja jó közelítéssel megegyezik a fényintenzitás térbeli alakjával.

Az 1.12. egyenlet megoldható oly módon, hogy az egyenlet mindkét oldalát Fourier transzformáljuk, majd a megoldást sorba fejtjük a homogén egyenlet megoldásai szerint. A Fourier transzformált egyenlet alakja:

$$\left(\nabla^2 + \omega^2 / c_s^2\right) p(\vec{r}, \omega) = \frac{\gamma - 1}{c_s^2} i\omega H(\vec{r}, \omega)$$
(1.13.)

ahol $\omega=2\pi f$ a körfrekvencia. A homogén egyenlet alakja:

$$\left(\nabla^2 + \omega^2 / c_s^2\right) \mathbf{p}(\mathbf{\vec{r}}, \omega) = 0 \tag{1.14.}$$

Ahhoz, hogy a homogén (forrástag nélküli) egyenlet megoldásait meghatározzuk, ismernünk kell a határfeltételeket, azaz részletes ismeretekkel kell rendelkeznünk a mérendő gázmintát tartalmazó zárt vagy kvázi-zárt térrészről, azaz a fotoakusztikus kamráról. Ezért a

következőkben áttekintem a leggyakrabban alkalmazott fotoakusztikus kamrák jellemzőit és a kapcsolódó alapfogalmakat [32], majd ezután térek vissza a fenti egyenletek megoldására.

1.1.3. A fotoakusztikus kamrához kapcsolódó alapfogalmak

A szakirodalomban számos, időnként egymással is ellentmondó definíciót használnak a fotoakusztikus kamra és a fotoakusztikus mérések vonatkozásában [32-40], ezért fontosnak tartom az általam alkalmazott szóhasználat rögzítését az alábbiak szerint [32]:

• Fotoakusztikus kamra: A fotoakusztikus rendszerben használt komplett detektoregység, amelybe bevezetjük a mérendő gázmintát, illetve amelyen keresztül vezetjük a gerjesztő fényt. A fotoakusztikus kamrában (jellemzően annak központi részében, az akusztikus rezonátorban, lásd alább) jön létre a fény-anyag kölcsönhatás, és döntő részben itt keletkezik a fotoakusztikus jel. Szintén a fotoakusztikus kamrában történik meg az akusztikus jel detektálása, azaz elektromos jellé történő átalakítása.

• Akusztikus rezonátor: a fotoakusztikus kamra belsejében található azon egység, amelyben a fény-anyag kölcsönhatásnak a fotoakusztikus jelkeltés szempontjából leginkább releváns része zajlik. Karakterisztikus akusztikus rezonancia-frekvenciával rendelkezik, és a fényforrást jellemzően ezzel a rezonancia-frekvenciával megegyező frekvencián célszerű modulálni, mivel a maximális jel/zaj viszony ezen a frekvencián érhető el.

• Jósági tényező (Q): az akusztikus rezonátorra jellemző, az akusztikában szokásos módon definiált mennyiség, amely jellemzi a rezonátorban fellépő veszteségeket. Definíciója: az akusztikus rezonátorban tárolt energia és az egy modulációs periódus alatt fellépő energiaveszteségek hányadosának 2π szerese. Numerikus értéke meghatározható oly módon, hogy a rezonancia frekvencia körüli frekvenciatartományban felvesszük a rezonátor átviteli függvényét, majd a rezonancia frekvencia értékét elosztjuk az átviteli függvény félérték-szélességével (-3 dB-nél mért szélességével).

• Alacsony és nagy jósági tényezőjű fotoakusztikus kamrák. Különböző fotoakusztikus kamrákban az akusztikus rezonátor rezonanciafrekvenciájának jósági tényezőjének értéke lehet tíz alatti, de szélsőséges esetben akár az ezret is meghaladhatja (azaz pl. egy 5 kHz rezonanciafrekvenciájú rezonancia félérték-szélessége mindössze 5 Hz!). Évekkel ezelőtt komoly szakmai figyelem irányult a nagy jósági tényezőjű (Q>100) fotoakusztikus kamrákra, különböző eljárásokkal igyekeztek a kamraveszteségeket csökkenteni és ez által a jósági tényezőt növelni. Azonban nagy jósági tényezők esetén a rezonancia frekvencia kismértékű változása is jelentősen lecsökkentheti a fotoakusztikus jelet,

hacsak nem történik meg a modulációs frekvencia folyamatos hozzáigazítása a rezonancia frekvenciához. Azonban a rezonanciafrekvencia nagypontosságú és gyors követésére alkalmazott eljárások kivitelezésére további elektronikai egységek alkalmazására volt szükség, melyek jelentősen megbonyolították a mérőrendszert. Továbbá összehasonlító mérések igazolták, hogy egy alacsony jósági tényezőjű kis átmérőjű longitudinális rezonátor használatával nagyobb jel/zaj viszony érhető el, mint egy nagy jósági tényezőjű kamrával (lásd a kamra-konstansra vonatkozó részt alább), így mára már nem jellemző a nagy jósági tényezőjű kamrák alkalmazása.

• Longitudinális és 3 dimenziós rezonátorok. Amennyiben a rezonátor egyik dimenziója összemérhető a gerjesztett rezonanciafrekvenciához tartozó hullámhosszal, míg a másik két dimenzió ennél lényegesen kisebb, akkor longitudinális kamráról beszélünk és a gerjesztett rezonancia egy longitudinális rezonancia. Amennyiben a kamra mindhárom mérete összemérhető a hullámhosszal, akkor beszélünk 3 dimenziós kamráról, amelyben, a későbbiekben leírtak szerint sokfajta rezonancia keletkezhet.

• Helmholtz rezonátor: egy speciális akusztikus rezonátor. Bár a Helmholtz rezonátor viszonylag gyakran kerül alkalmazásra a fotoakusztikus rendszerekben [33], dolgozatomban a továbbiakban nem fogok ezzel a kamratípussal foglalkozni, ezért elsősorban csak érdekességképpen említem meg. A Helmholtz rezonátor tulajdonképpen egy térrészhez egy vékony csőtoldalékkal csatlakozó üregrezonátor. A rezonancia frekvenciáját az üreg és a csőtoldalék méretei határozzák meg. Alkalmazásával egy viszonylag keskeny frekvencia tartományban lehet felerősíteni a fotoakusztikus jelet.

• Rezonáns és nem-rezonáns kamra: egy gyakran alkalmazott, de ugyanakkor meglehetősen félrevezető fogalompár. Célszerűbb a rezonáns és nem-rezonáns üzemmód kifejezés használata, hiszen minden fotoakusztikus kamrának (illetve elsősorban akusztikus rezonátornak) van rezonanciafrekvenciája, és csak az a kérdés, hogy a fényforrás modulációs frekvenciája egybeesik-e valamely akusztikus rezonanciafrekvenciával (rezonáns üzemmód) vagy nem (nem-rezonáns üzemmód). Mint látni fogjuk, ez utóbbi esetben is keletkezhet jelentős mértékű fotoakusztikus jel. A nem-rezonáns üzemmódot elsősorban az alacsony frekvencián modulálható fényforrások (pl. feketetest-sugárzó) esetén alkalmazzák kistérfogatú fotoakusztikus kamrák használatával kombinálva. Azonban munkám során előfordult olyan mérési feladat, amikor a mért komponens koncentrációja olyan mértékben megnőtt, hogy a keletkező fotoakusztikus jel túlvezérelte volna a mérőelektronikát. Ilyen esetben fényforrás modulációjának frekvenciáját elhangoltuk mérőkamra а а rezonanciafrekvenciájáról (praktikusan jelentős mértékben megnöveltük a modulációs

frekvenciát), így csökkentve a fotoakusztikus jelet oly mértékig, hogy megszűnjön a mérőelektronika túlvezérlése).

• Akusztikus szűrők: az akusztikus rezonátorhoz kapcsolódó elemek, leggyakrabban egymáshoz kapcsolódó, eltérő átmérőjű és hosszúságú üregek, melyek akusztikus szempontból speciálisan vannak megtervezve [5, 31, 41], oly módon, hogy egyrészt gátolják a rezonátorban a lézeres gerjesztés révén akkumulálódó akusztikus energia kisugárzódását a rezonátorból, másrészt gátolják a környezeti zajok bejutását a rezonátorba. Az akusztikus szűrők részei a fotoakusztikus kamrának.

• Nyitott fotoakusztikus kamra: egy fotoakusztikus kamra bizonyos szempontból mindig nyitott, hiszen a mérendő gáznak be kell jutnia a kamrába, és onnan távoznia kell (megjegyzés: vannak olyan fotoakusztikus kamrák, amelyek olyan membránnal vannak lezárva, melyen keresztül a gáz bediffundál a kamrába). Nyitott kamrának a továbbiakban azokat a kamrákat fogom tekinteni [41-43], amelyeknél a fény be- és kivezetésére nem alkalmaznak ablakot. (Megjegyzés: természetesen előfordulhat olyan technikai megoldás is, amikor a fényforrást beleépítik a kamrába. Ezt a rendszert értelemszerűen nem lehet nyitott kamrának tekinteni.) Mivel minden optikai ablak korlátozott hullámhossz-tartományon rendelkezik jelentős (optimális esetben közel 100%) fényáteresztő-képességgel, a nyitott kamra egyik előnye az ablakkal ellátott kamrákhoz képest, hogy elméletileg tetszőleges hullámhosszúságú fényforrással kombinálva alkalmazható.

Többkamrás üzemmód. Véleményem szerint a fotoakusztikus módszer egyik • legjelentősebb előnye, hogy fotoakusztikus kamrán a lézerfény a legtöbb esetben szinte gyengítetlenül jut át, és így a fény alkalmas újabb fotoakusztikus mérések végzésére, azaz újabb fotoakusztikus kamrákat lehet az első kamra mögé beépíteni. Tapasztalataink szerint maximum 3-4 kamra egymás utáni elhelyezése célszerű, ennél több kamra esetén a távolabbi kamrákban már nagyon jelentős háttérjelet generál az addigra jellemzően erősen divergáló lézerfény. Lehetséges olyan elrendezést alkalmazni, amikor minden kamra egy-egy külön gázáramot mér (többcsatornás üzemmód), de lehetséges olyan megoldás is, amikor két kamra ugyanazt a gázt méri és a két kamra által meghatározott koncentráció átlaga adja a mért koncentrációt növelve a mérés pontosságát. Végül lehetséges, hogy az egyik kamra referenciakamraként szolgál. A referenciakamra tartalmazhat nullgázt (azaz a mérendő gázt, amelyből valamilyen eljárással eltávolításra kerül a mérendő komponens) vagy tartalmazhat egy olyan gázt, amelyben bizonyos, a mérés szempontjából fontos komponens nagy koncentrációban található. Ez utóbbi megoldásra jellemzően akkor van szükség, ha a lézer hullámhosszát kell stabilizálni (lásd később).

1.1.4. Fotoakusztikus kamrák sajátmódusai és jósági tényezői

A fotoakusztikus kamrához kapcsolódó alapfogalmak definiálása után célszerű visszatérni a fotoakusztikus kamrák sajátfrekvenciáinak, illetve a sajátfrekvencián kialakuló nyomáseloszlások meghatározására. A fotoakusztikus rezonátorban a lézerfény-elnyelés következtében fellépő hőmérsékletváltozás révén kialakuló akusztikus teret (mint általában minden akusztikus teret) a hangnyomás (p(r,t)) és a részecskesebesség (u(r,t)) megadásával írhatjuk le. A sajátmódusokat a határfeltételek szabják meg oly módon, hogy a rezonátor határfelületének minden pontjában a hangnyomás és a részecskesebesség merőleges komponensének hányadosa egyenlő a fajlagos akusztikus impedanciával (Z). Amennyiben a határfelület valamilyen szilárd anyag, akkor annak az akusztikus impedanciája végtelennek tekinthető, így a részecskesebesség kamra falára merőleges komponensének a kamra merevnek tekintett falán nullával kell egyenlőnek lennie. Mivel a részecskesebesség felírható az alábbi módon:

$$\vec{u}(\vec{r},\omega) = \frac{1}{i\omega\rho_0} \nabla p(\vec{r},\omega)$$
(1.15.)

a nyomásgradiens falra merőleges komponense eltűnik a falnál.

A továbbiakban foglalkozzunk egy hengeres rezonátorral, amely alapjának sugara R és a magassága L, és az első lépésben hanyagoljuk el a rezonátorban fellépő akusztikus veszteségeket. Az 1.14. egyenlet állóhullám megoldásai, figyelembe véve a határfeltételeket, az alábbiak szerint írhatók fel hengerkoordináta-rendszerben:

$$p_{j}(r,\phi,z,t) = P_{j}\cos(m\phi)\cos(k\pi\frac{z}{L})J_{m}(\pi\alpha_{jm})J_{m}(\pi\alpha_{mn}\frac{r}{R})e^{-i\omega_{j}t}$$
(1.16.)

ahol P_j konstans, J_m jelöli az m. Bessel függvényt, továbbá:

$$\omega_{j} = \pi c_{s} \sqrt{\left(\frac{k}{L}\right)^{2} + \left(\frac{\alpha_{mn}}{R}\right)^{2}}$$
(1.17.)

ahol *k* természetes szám, α_{mn} pedig az m-ed rendű Bessel függvény deriváltjának n-edik nullátmenete. Az olyan rezonanciák, ahol a *k* értéke különbözik 0-tól, és $\alpha_{mn} = 0$ az ún. longitudinális rezonanciák, azaz a nyomáseloszlás a z-tengely mentén változik, ellenkező esetben (azaz k=0, és $\alpha_{mn} \neq 0$) radiális (azaz a nyomáseloszlás a sugár irányában változik) illetve azimutális rezonanciákról beszélünk (lásd 1.4. ábra). Továbbá gerjeszthetők még az ún. kevert rezonanciák, ahol egyszerre több koordináta szerint is változik az akusztikus tér.



1.4. ábra. Hengerrezonátorban kialakuló rezonanciafajták. Balról jobbra: longitudinális, azimutális és radiális rezonancia.

A longitudinális rezonátorokat (melyek esetében a korábban említettek szerint a fotoakusztikus rezonátor keresztirányú méretei elhanyagolhatók a hosszirányú méretekhez képest, és a modulációs frekvencián a hullámhossz nagysága a longitudinális hossz nagyságrendjébe esik) a rezonátor-végek lezárása szerint lehet osztályozni. A rezonátor lehet mindkét végén nyitott vagy zárt, illetve egyik végén nyitott a másikon zárt. A csőben terjedő nyomáshullámok nyitott végről ellentétes, zárt végről pedig azonos fázisban verődnek vissza, így többszörös reflexió esetén állóhullám alakul ki. Mindkét végén nyitott vagy zárt csőben akkor alakul ki rezonancia, ha a cső hossza egyenlő a fél hullámhossz egész számú többszörösével. Egyik végén nyitott, másik végén zárt csőben pedig akkor lesz rezonancia, ha a cső hossza a hullámhossz negyedének páratlan egész számú többszöröse. A megfelelő rezonancia-frekvenciák az alábbi összefüggések segítségével kaphatók meg:

$$f_n = \frac{nc_s}{2(L + \Delta L)}$$
(1.18.)

$$f_{2m-1} = \frac{(2m-1)c_s}{4(L+\Delta L)}$$
(1.19.)

ahol *L* a cső hossza, f_n a mindkét végén nyitott vagy zárt, valamint f_{2m-1} , az egyik végén nyitott, másik végén zárt geometriához tartozik. A ΔL mennyiség az úgynevezett végkorrekció, amelyet nyitott végeknél hozzá kell adni a cső hosszához. Zárt végek nem igényelnek ilyen korrekciót. Fizikailag ez a korrekció azzal magyarázható, hogy a cső belsejében kialakult egydimenziós akusztikus tér és a külső háromdimenziós tér nem illeszkedik egymáshoz, így az eredetileg egydimenziós akusztikus tér a cső nyitott végén torzul, amit a végkorrekcióval lehet figyelembe venni. A végkorrekció közelítőleg a $\Delta L \cong 0.6R$ (1.20.)

összefüggéssel adható meg, ahol *R* a rezonátor sugara. Pontosabb vizsgálatok szerint a végkorrekció kis mértékben csökken a frekvencia növekedésével, ezért egy nyitott cső rezonanciafrekvenciái nem harmonikusan meghatározottak, egy kissé nyújtottak, míg egy mindkét végén zárt cső rezonanciafrekvenciái pontosan az alapfrekvencia többszörösei. Az állóhullám alakja különböző mindkét végén nyitott, illetve mindkét végén zárt csőnél: az előbbinél nyomás csomópontok, az utóbbinál nyomás duzzadóhelyek vannak a csővégeken. Az egyik gyakran használt fotoakusztikus kamratípust, az orgonasíp típusú longitudinális rezonátoron alapuló differenciális kamrát a 3. fejezetben ismertetem.

A következő lépés a fotoakusztikus kamrában fellépő akusztikus veszteségek figyelembevétele és a kamra adott rezonanciafrekvenciájához tartozó jósági tényező kiszámítása (értelemszerűen a veszteségek frekvencia-függőek és a jósági tényező rezonanciánként más és más) [44]. Az akusztikus rezonátorokban három főbb veszteség lép fel: térfogati veszteségek (azaz hangelnyelés a rezonátort kitöltő gázban), felületi veszteségek és a rezonátor falán és nyílásain kisugárzódó energiából származó veszteség [31]. A rezonátor falának *A* felületű részén kisugárzott (W_0) teljesítmény a következőképpen írható fel:

$$W_{0} = \frac{1}{Z} \cdot \int_{A} |p|^{2} dA$$
(1.21.)

ahol Z a nyílás fajlagos akusztikus impedanciája, p a felület különböző pontjaiban mérhető nyomás. A rezonátorból kisugárzott teljes teljesítményt az egyes felületrészeken kisugárzott teljesítmények összegéből kapjuk meg. A fotoakusztikus rezonátor szilárd falának fajlagos akusztikus impedanciája legalább három nagyságrenddel nagyobb, mint a levegőé, így a falra számított teljesítményveszteség elhanyagolható. A nyílásokon történő kisugárzott teljesítmény többféleképpen csökkenthető, a csökkentés lehetséges módjait a 3.6. fejezetben fogom ismertetni. A másik két veszteség, azaz a térfogati és felületi közül az utóbbi a jelentősebb. A kamra szilárd falánál a sebesség érintőleges komponensének is el kell tűnnie, a gázhőmérsékletnek pedig egyenlővé kell válnia a fal hőmérsékletével. A hangtérben azonban ezek a mennyiségek a hang frekvenciájával periodikus módon változnak. A fal mentén egy vékony határrétegben nagy sebesség- és hőmérséklet-gradiensek alakulnak ki. Ebben a térrészben a hangenergia egy része elveszik az ott fellépő súrlódás és hővezetés következtében. A súrlódási veszteség általában valamivel nagyobb, mint a hővezetés következtében fellépő veszteség. A felületi veszteségek fordítva arányosak a cső sugarával és a frekvencia négyzetgyökével.

1.1.5. A fotoakusztikus jel a modulációs frekvencia függvényében

Az előző fejezetben ismertetettek alapján most már lehetőségünk van az 1.12. egyenlet megoldására. Írjuk fel az 1.12. egyenletnek az általános esethez tartozó megoldását az alábbi alakban:

$$p(\vec{r},t) = A_0(t) + \sum_n A_n(t)p_n(\vec{r})$$
(1.22.)

Fontos még hogy a sajátmódusok ortogonálisak, illetve célszerű őket úgy felírni, hogy igaz legyen rájuk az alábbi összefüggés:

$$\int p_i^* p_j dV = V_{kamra} \delta_{ij}$$
(1.23.)

Ha a fenti sorfejtést beírjuk az 1.12. egyenletbe, majd az egyenlet mindkét oldalát megszorozzuk a j-edik módus nyomáseloszlásával és integrálunk a kamratérfogatra, akkor az alábbi kifejezést kapjuk a sorfejtés együtthatóira:

$$A_0 = \frac{(\gamma - 1) \int H(\vec{r}) dV}{i\omega V_{kamra}}$$
(1.24.)

illetve:

$$A_{j}(\omega) = -\frac{i\omega}{\omega_{j}^{2}} \frac{(\gamma - 1)/V_{kamra} \int p_{1}^{*}(\vec{r}) H(\vec{r}) dV}{\left(1 - \omega^{2} / \omega_{j}^{2}\right)}$$
(1.25.)

A kamrában fellépő veszteségeket fenomenológikus módon a jósági tényezőnek az együtthatókra vonatkozó képletbe történő beillesztésével vehetjük figyelembe:

$$A_{j}(\omega) = -\frac{i\omega}{\omega_{j}^{2}} \frac{(\gamma - 1)/V_{kamra} \int p_{j}^{*}(\vec{r}) H(\vec{r}) dV}{\left(1 - \omega^{2} / \omega_{j}^{2} - i\omega / \omega_{j} Q_{j}\right)}$$
(1.26.)

Az 1.24. képlet megadja az alacsony, rezonanciáktól távoli frekvenciákon a fotoakusztikus jelet. A térfogati integrált szétbontva a nyaláb irányára merőleges felületre vonatkozó felületi, illetve a nyaláb irányában számolt hosszmenti integrálra, akkor az előbbi integrál megadja a fényteljesítményt, az utóbbi pedig (ha a fényintenzitás csökkenése elhanyagolható a nyaláb mentén) megfelel az optikai abszorpció és a kamrahossz szorzatának. Tehát az alacsony frekvencián gerjesztett nemrezonáns kamrákban a fotoakusztikus jel fordítva arányos a kamra keresztmetszetével és a modulációs frekvenciával. Egy kisméretű, nemrezonáns kamrában alacsony modulációs frekvencián nagy fotoakusztikus jel generálható. Azonban alacsony frekvenciákon a zaj is megnő (köszönhetően a zaj, jellemzően *1/f*-es karakterisztikájának), így a jel/zaj viszony nem növelhető tetszőlegesen, és valójában nem haladja meg egy jól tervezett

rezonáns fotoakusztikus kamráét. A nemrezonáns kamrát akkor célszerű alkalmazni, ha a fényforrás nem modulálható magas frekvenciákon (pl. feketetest sugárzó).

Az 1.26. egyenlet számlálójában található integrál az ún. **átfedési integrál**, amit a következőkben F_j szimbólummal fogok jelölni (ahol a *j* index kifejezi, hogy az aktuálisan számolt átfedési integrál a j-edik rezonanciához tartozik). Az átfedési integrál szemléletes jelentése, hogy a hőgerjesztés az adott akusztikus módust mennyire hatékonyan tudja gerjeszteni. Számos esetben szimmetria-megfontolásokat lehet tenni, melyek alapján kiderül, hogy egy akusztikus módus egyáltalán nem, vagy csak kis hatékonysággal gerjeszthető. Pl. egy zárt hengerrezonátor esetén, ha a gerjesztő fény a z-tengellyel (forgástengely) párhuzamos, akkor a longitudinális módus gerjesztését szimmetria okokból kizárja az átfedési integrál. Az átfedési integrál optimális kamra konstrukció esetén kb. egységnyi értékű.

Amennyiben a fényforrást valamelyik rezonancián moduláljuk, és a rezonancia jósági tényezője kellően magas (nagyjából 10 feletti), illetve a többi rezonancia kellőképpen szeparált, akkor az 1.26. képlet az alábbi egyszerűsített alakba írható:

$$A_{j}(t) = \frac{(\gamma - 1)LF_{j}Q_{j}}{V_{kamra}\omega_{j}} \alpha W e^{i\omega t}$$
(1.27.)

A fenti képletben az egyenlőségjel utáni törtkifejezés az ún. **kamrakonstans**, amit *C* szimbólummal szoktak jelölni. Elnevezése annyiban megtévesztő, hogy a kamrakonstans értéke nem csak a kamrától, hanem a lézer modulációs frekvenciájától és a kamrát megtöltő gáz anyagi minőségétől is függ. A kamrakonstans kifejezi, hogy egységnyi bemenő fényteljesítmény mellett, és amennyiben a kamrában található gáz optikai abszorpciós együtthatója egységnyi, mekkora fotoakusztikus jel keletkezik. Vonatkozhat a keletkező akusztikus hullám amplitúdójára, vagy a mért mikrofonjelben a modulációs frekvencián fellépő elektromos jel amplitúdójára. Az előbbi esetben a mértékegysége $\frac{Pa}{m^{-1}W}$, míg az

utóbbi esetben $\frac{V}{m^{-1}W}$. Ha a mikrofonjel vonatkozásában beszélünk a kamra-konstansról, akkor értelemszerűen tartalmazza a mikrofon érzékenységét is (azaz az egységnyi amplitúdójú akusztikus hullám által keltett elektromos jelet V/Pa mértékegységben). Továbbá megjegyzendő, hogy a fotoakusztikus rendszerek jobb összehasonlíthatóságának érdekében mindenképpen célszerű az erősítés nélküli mikrofonjelet megadni.



1.1.6. Jeldetektálás, jelfeldolgozás, jel/zaj viszony

1.5. ábra. A fotoakusztikus rendszerbeli jelkeltés, jeldetektálás sematikus rajza.

egy általunk alkalmazott fotoakusztikus rendszer Az 1.5. ábrán látható elektronikájának sematikus felépítése. A rendszer alapja egy központi DSP (digital signal processing) egység, amely magas szinten programozható, jelentős memóriával rendelkezik, és így igen rugalmas működést tesz lehetővé. A DSP egység előállítja a fotoakusztikus jelkeltéshez szükséges lézer-modulációs jelalakot reprezentáló digitális jelet, amit egy digitális-analóg átalakító analóg jellé konvertál. Az analóg modulációs jellel gerjesztjük a fényforrást, amelynek fénye a fotoakusztikus kamrába jutva akusztikus hullámot kelt. A keletkező akusztikus hullámot a kamrához illesztett mikrofon (esetleg több mikrofon) detektálja, azaz elektromos jellé alakítja. (Megjegyzendő, hogy az akusztikus jel detektálására egyéb lehetőségek is vannak, pl. egy másik lézernyalábbal, az ún. próbanyalábbal, detektálhatjuk a kialakuló akusztikus teret, vagy esetleg a jelkeltés során szintén fellépő, korábban említett kritikusan csillapított hőmérséklethullámokat oly módon, hogy a nyaláb eltérülését mérjük [45-47]. Ezek a módszerek azonban szigorúan véve nem tartoznak a fotoakusztika tárgykörébe, és kívül esnek jelen dolgozat témakörén.) Az elektromos jelet egy mikrofonerősítő erősíti, majd az erősített jel egy analóg-digitális átalakítón keresztül digitális jellé alakul. A digitális jel visszajut a DSP egységbe, ahol feldolgozásra kerül, azaz megfelelő módon átlagolódik, majd az átlagolt jelből meghatározásra kerül egy olyan mennyiség, amely arányos a mérendő komponens koncentrációjával, amelyből szintén a DSP egységben,

előzetesen meghatározott kalibrációs konstansok segítségével meghatározásra kerül a mérendő komponens koncentrációja. Végül az elektronika feladata a koncentráció kijelzése, tárolása, hibajelek és beavatkozó jelek generálása. Szintén az elektronika feladata az önellenőrző, önbeállító rutinok végrehajtása, a szükséges korrekciók elvégzése.

Mivel a jelfeldolgozáshoz kapcsolódó fogalmak használata nem egységes a szakmai nyelvben, ezért az alábbiakban néhány alapfogalmat definiálok és megadom az általam használt jelentésüket:

• **Mikrofon jel:** a mikrofon kimenetén mérhető elektromos jel. A mikrofonjel jellemzően széles frekvenciatartományban tartalmaz zajokat, amelyek átlagolás és jelfeldolgozás alkalmazása nélkül a legtöbb esetben "elfedik" a modulált lézer által generált hasznos jelet. Példaként megemlíthető, hogy ha a mikrofon (célszerűen egy mikrofonerősítő által megerősített) jelét egy oszcilloszkóp bemenetére kötjük, akkor, hacsak nem nagyon nagy a fotoakusztikus jel, csak a széles sávú zajt látjuk az oszcilloszkópon, amiben a lézerfény által keltett jel "elvész".

• **Mikrofon érzékenység:** megadja, hogy mekkora elektromos jel keletkezik a mikrofon kimenetén (erősítés nélkül), ha a mikrofon membránjára egységnyi amplitúdójú akusztikus hullám esik. Az általunk alkalmazott a Knowles cég által gyártott mikrofonok (típusa: EK-3029, vagy EK-3028) érzékenysége kb. 50 mV/Pa. Az 1.6. ábrán látható, hogy az általunk alkalmazott mikrofonok érzékenysége frekvenciafüggő, legnagyobb érzékenységük a néhány kHz tartományban van, alacsony és magas frekvenciákon csökken a mikrofon érzékenysége. Ez a frekvenciafüggés is az oka annak, hogy a fotoakusztikus kamráinkat úgy tervezzük, hogy a rezonanciafrekvenciájuk a kHz tartományba essen, hiszen így egyrészt növelhető a fotoakusztikus jel, másrészt az alacsony frekvenciás zajokat már a mikrofon is szűri valamilyen mértékben.



1.6. ábra. Mikrofon érzékenységének frekvenciafüggése.

• Fotoakusztikus jel: a mikrofonjel azon komponense, amelynek frekvenciája megegyezik a lézermodulálás frekvenciájával és fázisa állandó a lézermodulálás fázisához képest. (Fontos megjegyezni, hogy a fázisállandóság feltétére is megfelelő hangsúlyt kell fordítani. Időnként előforduló hiba, hogy a fotoakusztikus mérést végző személy egy függvénygenerátorral beállítja a lézer modulációs frekvenciáját, majd a fotoakusztikus jelet úgy kísérli meg mérni, hogy a lock-in detektoron beállítia ugyanazt a frekvenciát, amely számértékben megegyezik a lézer modulációs frekvenciájával. Ez a mérés hibás, ugyanis ezzel az eljárással a gerjesztési és detektálási frekvencia szinkronizálása valójában nem történik meg, mivel a gerjesztő és a detektált jel fázisa egymástól független lesz! A helyes eljárás során ugyanazt a jelet kell használni a lézer modulálására, illetve a lock-in technikán alapuló mérés referenciájaként, vagy ha a két jel nem ugyanaz, mert pl. egy fotodióda jelét használjuk referenciaként, akkor a jelek frekvenciájának és fázisának is szigorúan meg kell egyeznie). A fotoakusztikus jel egy komplex mennyiség, amely jellemezhető vagy az amplitúdójával és fázisával (R és φ), vagy az X és Y komponensével (a kettő természetesen egymásba átszámolható). Ha a lézer valamelyik paramétere változik a gerjesztés során (pl. a frekvenciája, vagy a moduláció alsó és felső szintje, lásd a 4.2. és 4.3. fejezeteket), akkor a fotoakusztikus jelet tágabb értelemben úgy definiálhatjuk, mint a mikrofonjel azon komponense, amely a lézergerjesztés hatására létrejövő fényelnyelés révén keletkezik.

• A fotoakusztikus jel fázisa: a korábban leírtak szerint a lézerfény moduláció és a fotoakusztikus jel között változó mértékű időkésés létezik, hiszen a jelkeltés minden egyes lépése véges ideig tart. Az időkésés osztva a moduláció periódusidejével, szorozva 2π -vel adja meg a jel fázisát. Fontos hangsúlyozni, hogy fotoakusztikus jelkeltés során jelentkező időkésés nem önmagában fontos tényező (hiszen a fázis a mérési idő kezdetének változtatásával változtatható), hanem az a tény, hogy a különböző komponensek által keltett fotoakusztikus jelek különböző mértékű fáziskésést szenvedhetnek, így, ha egy adott fotoakusztikus jel keltéséhez többféle effektus is hozzájárul, előfordulhat, hogy az eredő jel függése a mérendő komponens által okozott fényelnyeléstől igen bonyolulttá válik. Jellemző példa a háttérjel és a hasznos fotoakusztikus jel eltérő fáziskésése, hiszen a kétféle jel keltési mechanizmusa különböző (gáz- illetve szilárdtest-fotoakusztikus jel nem nő, hanem csökken, miközben növeljük a mérendő komponens koncentrációját. Továbbá a később ismertetendő hullámhossz-moduláció esetén is megváltozik a jel fázisa, attól függően, hogy az abszorpciós

vonal mely részén történik a moduláció, így gázkeverékekben történő mérések esetén igen bonyolult fázisviszonyok alakulhatnak ki.

• Háttérjel: Az a fotoakusztikus jel, amely akkor keletkezik, amikor a vizsgált gázmintában a mérendő komponens koncentrációja nulla. Tipikusan a gerjesztő fénynek a kamra falán vagy ablakán (esetleg a mérőmikrofon membránján) történő elnyelődése révén keletkezik háttérjel (az ily módon keletkező fotoakusztikus jel keletkezési mechanizmusának leírásával, a jel nagyságának az anyagi paraméterektől való függésével az ún. szilárdtest fotoakusztika foglalkozik). Ugyanakkor, a későbbiekben ismertetettek szerint a háttérjel egyéb módon is létrejöhet, azaz nem csak fényelnyelődés révén, hanem pl. rossz esetben a gerjesztő jel "rászóródhat" a mikrofonjelre. Jelölése: S₀, mértékegysége [S₀]=V.

• Null-hátterű mérés: gyakran hangoztatott előnye a fotoakusztikus módszernek az a tény, hogy ha nincs mérendő komponens a vizsgált gázban, akkor a fotoakusztikus jel nulla. Valóban, ha összehasonlítjuk a fotoakusztikus mérést egy standard optika abszorpciós rendszerrel, akkor láthatjuk, hogy az utóbbi esetben, amikor azt vizsgáljuk, hogy a mintán áthaladó fény mennyit gyengül, akkor, ha a mérendő komponens nincs a mintában, egy nagy jelet kapunk, ami csökken, ha a mérendő komponens koncentrációja nő a mintában, azaz lényegében egy nagy jel kis változását kell mérni. Ebből következik, hogy míg a fotoakusztikus rendszer esetében célszerű jelerősítést alkalmazni, az optikai abszorpciós rendszernél ez nem feltétlenül van így. (Megjegyzés: szigorú értelembe véve a fotoakusztikus mérés sem nullhátteres mérés, mivel minden rendszerre jellemző a korábban ismertetett háttérjel jelenléte. Ennek ellenére a fotoakusztikának ez a tulajdonsága komoly előnyt jelent.)

• Háttérzaj: A háttérjel ingadozása. Alapvetően kétféle forrása lehet a háttérzajnak. Egyrészt származhat valódi zajeseményekből, pl. a kamra környezetéből származó zajokból, az áramlási zajból, a mikrofon zajából, másrészt okozhatják a rendszerben meglévő instabilitások, pl. a fény teljesítményének változása, vagy a fénynyaláb irányának változása (ami direktben a háttérjelet változtatja meg, és a háttérjel változása jelentkezik zajként). Ez utóbbi jelenség elsősorban hosszú idejű mérések során jelentkezik. A háttérzaj frekvenciája megegyezik a fotoakusztikus jel frekvenciájával, illetve pontosabb úgy fogalmazni, hogy a két jelenség frekvenciája olyan mértékben esik egybe, hogy az alkalmazott jelfeldolgozási módszer nem képes a fotoakusztikus jelet megkülönböztetni a háttérzajtól. Fontos látni, hogy a háttérzaj nagysága több mérési paramétertől függ, és mint minden zajt, nehéz pontosan meghatározni. A háttérzaj függ pl. az átlagolási időtől a későbbiekben ismertetettek szerint. A háttérzaj jellemzésére a háttérjel szórását (azaz az átlagértéktől való négyzetes eltérés átlagát) használjuk. Jelölése: σ , mértékegysége [σ]=V.

• A mikrofon sajátzaja: az általunk alkalmazott elektrét mikrofon kimenetén még zajmentes bemenet esetén is viszonylag jelentős zaj mérhető, ez a zaj az elektrét anyag töltéseinek termikus mozgásából ered. A mikrofon sajátzaja ennek a zajnak azon komponense, amely az alkalmazott méréstechnikával nem különböztethető meg a fotoakusztikus jeltől. Ha minden egyéb zajforrást megszüntetünk, akkor a mikrofon sajátzaja korlátozza a fotoakusztikus koncentrációmérések pontosságát.

Körnvezeti zaj: a fotoakusztikus kamra körnvezetéből, a gázkezelésből és a mérendő • származó zaj azon komponense, gázminta áramlásából amely az alkalmazott méréstechnikával nem különböztethető meg a fotoakusztikus jeltől. Tapasztalataim szerint egy jól megtervezett és megépített fotoakusztikus karában (mint pl. a 3. fejezetben ismertetett differenciális kamra) a külső környezetből bejutó zaj, extrém esetektől eltekintve, nem zavarja meg mérhetően a fotoakusztikus jelet. Hasonlóképpen, a gázáramlás által keltett zaj egy térfogati-áramlási sebesség határértékig (ami a differenciális kamra esetében kb. 0,5 liter/perc) lényegében nem növeli meg a háttérzajt (ugyanakkor a küszöböt meghaladó áramlási sebességek mellett az áramlási zaj ugrásszerűen megnő).

• Túlvezérlés: A fotoakusztikus mérések során alkalmazott mérési technikák (lock-in technika, illetve szinkronizált mintavételezés) előnye, hogy a mérési frekvenciától jelentősen különböző frekvenciákon fellépő zajok nem befolyásolják a mérés pontosságát. (Ennek köszönhető, hogy a mikrofon széles sávú zaja akár több nagyságrenddel is nagyobb lehet, mint a fotoakusztikus jel, és mégis a fotoakusztikus jelet nagy pontossággal tudjuk mérni.) Azonban megváltozik a helyzet, ha a rendszer túlvezérlésbe kerül, ekkor a rendszer elveszti lineáris karakterisztikáját, és az egyéb frekvencián fellépő zajok megváltoztathatják a fotoakusztikus jelet. A túlvezérlés a fotoakusztikus rendszer több elemében is létrejöhet, pl. az analóg digitális átalakítóra jutó jel nagysága meghaladhatja az átalakító méréstartományát, de előfordulhat olyan nagy nyomáshullám (hirtelen nyomásváltozás), ami a mikrofonban található előerősítőt, sőt esetleg magát a mikrofon membránját (mechanikailag) vezérli túl. Az előbbi esetben megoldást jelenthet a mikrofonerősítő erősítési tényezőjének csökkentése, az utóbbi esetben célszerű a mérőkamra és a hirtelen nyomásváltozást okozó gázkezelő elem (pl. membránpumpa) közé egy nagyobb térfogatú üreget elhelyezni, amely csillapítja a nyomásváltozásokat. A 3. fejezetben ismertetett differenciális kamra segítségével az első típusú túlvezérlés jó hatékonysággal megszüntethető.

• Digitalizálási zaj: a mikrofon jelét a jel digitalizálása előtt úgy célszerű erősíteni, hogy az erősített jel minél jobban lefedje az AD konverter mérési tartományát úgy, hogy

semmiképpen ne vigye azt telítésbe. Ugyanis ha a mikrofon jel csak az AD konverter mérési tartományának 0 V körüli alsó részét tölti ki, fellép egy további zajforrás (a digitalizálási zaj), ami az AD konverter véges felbontásából ered. Ezt a digitalizálási zajt el lehet kerülni pl. változtatható mikrofonerősítés alkalmazásával.

• Jel/zaj viszony: megadja, hogy egy adott fotoakusztikus jel hányszorosa a háttérzajnak. Értelemszerűen a fotoakusztikus mérések pontossága a jel/zaj viszony növelésével javítható.

• Átlagolási idő: a fotoakusztikus mérésekben használt méréstechnikák jellemzője, hogy a mérések zaja csökken a mérési idővel, mégpedig jellemzően a mérési idő négyzetgyökével. Azaz a mérések jel/zaj viszonyának növelése érdekében egy bizonyos határig célszerű növelni az átlagolási időt, azonban a négyzetgyökös függés miatt egy határon túl a mérési pontosság jelentős növelése csak igen tekintélyes mérési idő növeléssel érhető el, ami csökkentheti a rendszer válaszidejét (lásd később). Másrészt a mérési idő növelésével elérhető egy olyan határ, ahol a háttér már nem a zajok miatt változik, hanem a mérőrendszer hosszú idejű instabilitásai miatt. Ezt a mérési idő határt az ún. Allan variancia analízis módszerével lehet meghatározni.

• Jelszűrés, a mérés sávszélessége: a fotoakusztikus rendszerben a mikrofon zaja alapvetően széles sávú, míg a hasznos jel egyetlen frekvencián keletkezik. A lock-in illetve a szinkronizált mintavételezéses méréstechnika felfogható egy nagyon keskeny sávú szűrésnek is, amely a lézer modulációs frekvenciájának egy keskeny tartományán kívül kiszűri a mikrofon zaját. A sávszűrés sávszélessége fordítva arányos az átlagolási idő négyzetgyökével, azaz minél hosszabb az átlagolási idő, annál keskenyebb sávú szűrőt állítunk elő. (Megjegyzendő, hogy a lock-in illetve a szinkronizált mintavételezéses méréstechnika segítségével előállított szűrő extrém keskenysávúnak tekinthető. Gondoljuk meg, hogy az akusztikában használt terc szűrők jósági tényezője 3, míg egy 4 kHz frekvenciájú moduláció és egy másodperces integrálási idő esetén a lock-in méréssel generált szűrő jósági tényezője 4000!)

A fotoakusztikus mérések kiváló pontossága az alkalmazott speciális méréstechnikának köszönhető. Kétféle, egymáshoz sok tekintetben hasonló méréstechnika alkalmazása szokásos: a lock-in detektálás, illetve a szinkronizált mintavételezés és kiértékelés. A következőkben ismertetem a kétféle méréstechnikát.

A lock-in detektálás [48]

A fázisérzékeny lock-in detektorban a mérendő feszültség egy előerősítő után egy szűrőn keresztül jut az AC erősítőre. A lock-in detektor létrehoz egy beállítható frekvenciájú és amplitúdójú referencia jelet, amely felhasználható a lézer modulációjához, vagy egy csatornán keresztül külső jellel is szinkronizálható a detektor. A fázisérzékeny méréseknél szükségszerű, hogy ugyanabból a forrásból származzon a fázisérzékeny erősítő referenciafrekvenciája, illetve a mérni kívánt fizikai mennyiség modulálása. Az így alkalmazott fázis érzékeny detektor fotoakusztikus jel abszolút értékét és fázisát tudja kiadni.

A fázisérzékeny erősítő a bemenetére kapcsolt váltakozó feszültség (mikrofon jele) egy keskeny frekvenciatartományba (időátlagolás reciproka, 1 s esetén 1 Hz) eső komponenseinek effektív, átlagolt értékét méri. Ebben az esetben az adott frekvenciakomponens a lézer modulációs frekvenciája. A referenciafrekvencia megadása történhet egy külső jelforrás segítségével, amely általában egy függvénygenerátor, vagy a fázisérzékeny erősítő saját belső függvénygenerátorával. A fázisérzékeny méréseknél szükségszerű, hogy ugyanabból a forrásból származzon az erősítő referenciafrekvenciája és a mérni kívánt fizikai mennyiség modulálása.

Tegyük fel, hogy a mérni kívánt jelünk egy szinuszos jel, amely

$$V_{iel}\sin(\omega_{iel}t + \Theta_{iel})$$
(1.28.)

alakban írható fel, ahol V_{jel} a jel amplitúdója, ω_{jel} a szinusz körfrekvenciája és Θ_{jel} a fázisa. A fázisérzékeny erősítő összeszorozza a bemenetére kapcsolt jelet a referenciajellel, ami ugyancsak szinusz jel:

$$V_{ref}\sin(\omega_{ref}t + \Theta_{ref})$$
(1.29.)

$$V_{psd} = V_{jel} V_{ref} \sin(\omega_{jel} t + \Theta_{jel}) \sin(\omega_{ref} t + \Theta_{ref}) = \frac{1}{2} V_{jel} V_{ref} \cos([\omega_{jel} - \omega_{ref}]t + \Theta_{jel} - \Theta_{ref}) - \frac{1}{2} V_{jel} V_{ref} \cos([\omega_{jel} + \omega_{ref}]t + \Theta_{je} + \Theta_{ref}).$$
(1.30.)

Tehát a kapott jel két váltakozó feszültségű jel különbsége, egy $(\omega_{jel} - \omega_{ref})$ és egy $(\omega_{jel} + \omega_{ref})$ frekvenciájúé. Itt történik még egy csúszó időátlagolás (az aktuális mérési pont előtti, meghatározott számú mérési pontot átlagolja), ami tovább simítja a jelet. Ezután a szorzó és átlagoló egység kimeneti jelét egy alul-áteresztő szűrő megszűri (levágja), ami által a váltakozó feszültségű komponensek eltűnnek, ezáltal jel csak akkor keletkezik, amikor $\omega_{jel} = \omega_{ref}$ és a keletkező jel amplitúdója:

$$V_{psd} = \frac{1}{2} V_{jel} V_{ref} \cos(\Theta_{jel} - \Theta_{ref})$$
(1.31.)

Ez egy egyenáramú jel, ami arányos a bemenő jel amplitúdójával. Az eljárás során alkalmazott elektronikai egység angol neve (fázis-érzékeny detektor: PSD) a fenti képletre utal.

A PSD jele tehát arányos a $V_{jel} \cos \Theta$ mennyiséggel, ahol $\Theta = \Theta_{jel} - \Theta_{ref}$ a fáziskülönbség a referencia és a mért jel között. A Θ_{ref} változtatásával el lehet érni, hogy Θ =0 legyen, ekkor a jel V_{jel} -lel arányos a PSD kimenetén, de ha $\Theta = 90^{\circ}$, akkor a kimenet nulla. Az olyan fázis-érzékeny erősítőket, amelyekben csak egy PSD van, egyfázisúaknak nevezzük. A mért jel ilyenfajta fázisfüggését a következőképpen lehet kiküszöbölni: alkalmazunk egy másik PSD-t, ami 90°-kal eltolt referenciajellel szorozza meg a bementi jelet, azaz $V_{ref} \sin(\omega_{ref}t + \Theta_{ref} + 90^{\circ})$. Végrehajtva ugyanazt az alacsony frekvenciás szűrést a kapott jel:

$$V_{psd} 2 = \frac{1}{2} V_{jel} V_{ref} \sin\left(\Theta_{jel} - \Theta_{ref}\right), \text{ azaz } V_{psd} 2 \approx V_{jel} \sin\Theta.$$
(1.32.)

A referenciajel amplitúdóját úgy választják, hogy az $\frac{1}{2}V_{ref}$ tényező értéke $\frac{\sqrt{2}}{2}$ legyen, így két kimenetet kapunk:

$$X = \frac{\sqrt{2}}{2} V_{jel} \cos\Theta \text{ és } Y = \frac{\sqrt{2}}{2} V_{jel} \sin\Theta$$
(1.33.)

Ez a két mennyiség reprezentálja a fázis-érzékeny erősítő bemeneti jelét vektorként. A jel amplitúdója:

$$R = (X^{2} + Y^{2})^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{2} V_{jel} = V_{jel}^{eff}$$
(1.34.)

A fázisa:

$$\Theta = \tan^{-1} \frac{Y}{X}$$
(1.35.)

Vagyis egy fázisfüggetlen R kimenetet kapunk, ami a mért jel referenciafrekvenciával megegyező komponensének effektív értéke.

Szinkronizált mintavételezés és jelfeldolgozás [49]



A fotoakusztikus mérések során a mikrofon jelének feldolgozására és kiértékelésére a lock-in technika mellett a másik lehetőség a szinkronizált mintavételezési technika alkalmazása, melynek alapja a mikrofonjel mérésének és átlagolásának a lézer modulációjához történő szinkronizálása a megfelelő mintavételezési eljárás alkalmazásával. A lézer gerjesztése és a mért mikrofonjel mintavételezése szimultán történik, azaz a gerjesztőjelfrissítési, valamint mintavételezési frekvencia megegyezik. Azaz a DSP egyidejűleg ad ki a D/A átalakítóra egy új adatot, és olvas be az A/D átalakítóról egy új értéket. A DSP programozásával ez a gerjesztőjel frissítési és mintavételezési frekvencia változtatható. A DSP diszkrét feszültségértékekből álló n pont hosszúságú szekvenciákon keresztül definiálja a D/A átalakítón kiadott feszültséget, amely a lézer áramának modulálására használható. (A módszer alapvető előnye, hogy a D/A átalakítón kiadott gerjesztésre csaknem tetszőleges gerjesztési függvény alkalmazható, amint arra a későbbiek során több példát is mutatok.) A mért jel mintavételezése szintén n pontból álló szekvenciákba történik. A gerjesztési szekvenciák a mérés követelményeinek megfelelően többször (akár több ezerszer) megismételhetők, a gerjesztésre adott válaszszekvenciák összeátlagolhatók, mégpedig fázishelyesen, azaz minden egyes összeátlagolt pont ugyanahhoz a gerjesztési fázishoz tartozik. Célszerűen a gerjesztési szekvencia egész számú gerjesztési periódust tartalmaz. Továbbá az adatfeldolgozás (amely jellemzően a gyors Fourier-transzformáció módszerén alapul) egyszerűsítése miatt célszerű n értékét úgy választani, hogy ez az érték a 2 egész kitevős hatványa legyen. A szinkronizált mintavételezés alkalmazása esetén a mérés zaja az átlagolt szekvenciák számának négyzetgyökével arányosan csökken, azaz például 20 szekvenciát átlagolva a zaj egy mért szekvencia zajának 23%-ára, míg 255-öt átlagolva 6%-

ára csökken. Az átlagolás jel/zaj növelő hatása jól követhető az 1.8. ábrán, ahol az ábra felső grafikonján látható a lézerre adott gerjesztőáram, míg alsó részén a fotoakusztikus rendszer válasza látható 1, 20, illetve 255 mérési szekvencia átlagolása esetén. Mint az ábráról látható, a gerjesztést többször ismételve, és mindannyiszor mérve a rendszer válaszát, majd a válaszokat átlagolva a mérés zaja csökkenthető, a rendszer jel/zaj viszonya megnövelhető a fentebb megadott mértékben.



1.8. ábra. A szinkronizált mintavételezés alkalmazásának demonstrálása. Az átlagolások számának növelésével a mérés jel/zaj viszonya javul.

1.1.7. Koncentráció-meghatározás, mérési pontosság

Egy fotoakusztikus rendszert úgy lehet alkalmassá tenni gázkoncentráció-mérésre, hogy kalibráljuk, azaz meghatározzuk a fotoakusztikus jel és a mérendő gázkomponens koncentrációja közötti összefüggést. A kalibráció után a fotoakusztikus rendszer analitikai műszerként funkcionál, és mint minden analitikai műszerre, a fotoakusztikus rendszerre is célszerű néhány, a koncentrációmérő műszerekre jellemző fogalmat definiálni [50].

• Érzékenység: a kalibrációs görbe meredeksége, azaz egységnyi koncentrációváltozás hatására fellépő változás a fotoakusztikus jelben.

$$m = \frac{\Delta PA}{\Delta c}$$
(1.36.)

ahol ΔPA a fotoakusztikus jel változása, Δc a koncentrációváltozás. Mértékegysége: $[m] = \frac{mV}{ppm}$.

• Legkisebb kimutatható koncentráció: Az a koncentrációváltozás, amelynek mértéke meghaladja a háttérzajból származó látszólagos koncentrációváltozást. Képlete:

$$MDC = \frac{k\sigma}{m}$$
(1.37.)

ahol k egy szorzófaktor, σ pedig a háttérzaj (azaz a háttérjel szórása). Mivel a zaj mindig statisztikai eloszlású, ezért elméletileg akármilyen nagy értékre választjuk a k faktort, kellően hosszú ideig tartó mérés után mindig találunk olyan zajeseményt, ahol a zaj okozta látszólagos koncentrációváltozás meghaladja az MDC-t. Ha a zaj normális eloszlású és a k=3 értéket választjuk, akkor statisztikailag 100 mérésből 5 lesz olyan, amikor a zaj okozta látszólagos koncentrációváltozás meghaladja az MDC-t, ami a legtöbb esetben már elfogadható, így ezt az értéket célszerű használni. Mértékegysége: [MDC]=ppm.

• **Dinamikus tartomány:** a fotoakusztikus rendszerrel mérhető legkisebb és legnagyobb koncentráció aránya. A legkisebb koncentrációt az MDC szabja meg, míg a legnagyobb mérhető koncentráció az a koncentráció, amelynél még nem lép fel a túlvezérlés jelensége. Tapasztalataim szerint a fotoakusztikus rendszerek érzékenységgörbéjére a linearitás általában nem teljesül a teljes dinamikus tartományban.

• Mérési hiba: meg kell különböztetni a véletlen és a rendszeres hiba fogalmát. A véletlen hiba meghatározza, hogy többször megismételve a mérést, mennyire kapjuk ugyanazt az eredményt, míg a rendszeres (vagy szisztematikus) hiba meghatározza, hogy nagyszámú mérés átlaga mennyire tér el a valós koncentrációtól. Véletlen hibát elsősorban a rendszer zaja okoz, míg rendszeres hibát pl. a hibás gázminta-vétel, gázkezelés, kalibrálás stb.

• **Megismételhetőség:** megadja, hogyha egy mérést többször elvégzünk, akkor a mért koncentrációk mennyire egyeznek meg.

• Válaszidő: megadja, hogy hirtelen koncentrációváltozás esetén a mérőrendszer milyen gyorsan reagál a változásra. Többféle definíciója ismert. Az egyik definíció szerint az idő, amely a koncentrációváltozás után addig eltelik, amíg a rendszer kimenő jele el nem éri a koncentrációváltozás keltette jelváltozás 90%-át. A másik definíció szerint a koncentrációváltozás okozta jelváltozás 10 % és 90%-a között eltelt idő. Megjegyzendő, hogy az első definíció tartalmazza azt az időt is, ami alatt a megváltozott koncentrációjú minta áthalad a mintatovábbító egységen, míg a második nem. Két effektus együttes hatása szabja meg a rendszer válaszidejét: egyrészt az az idő, amíg a mintában történő

koncentrációváltozásnak megfelelő koncentrációváltozás lezajlik a fotoakusztikus mérőkamrában (azaz a koncentrációváltozás végig halad a gázkezelésen, az új koncentrációjú mintának feltölti a fotoakusztikus kamrát, továbbá mind a gázkezelésben, mind a kamrában lezajlódnak az adszorpciós/deszorpciós effektusok), másrészt a következő pontban ismertetendő, a mérés elvégzéséhez szükséges holtidő.

• Holtidő: Annak az időszakasznak a hossza, amíg a rendszer nem áll készen egy új koncentrációmérésre. A holtidőt okozhatja a jel átlagolása, a több hullámhosszon történő mérés illetve az önellenőrző, önbeállító funkciók futtatása.

• **Bemelegedési idő:** a rendszer bekapcsolása után eltelő idő, ami után a rendszer készen áll a mérésekre. A bemelegedési idő részét képezi többek között az az idő, amíg a hőmérsékletstabilizált egységek elérik az üzemi hőmérsékletet.

• Gázminta-vétel, gázkezelés: a környezeti levegőből, vagy ipari alkalmazások esetén a kontrollált gázvezetékből gázmintát kell venni, majd el kell juttatni a fotoakusztikus kamrába. Fontos, hogy a mintavétel és mintatovábbítás során minél kevésbé változzon meg a mérendő komponens koncentrációja, illetve a mérőrendszer minél rövidebb idő alatt és minél pontosabban jelezze a koncentrációváltozást. Ebből következik, hogy a gázminta-vétel és gázkezelés optimalizálása alapvető fontosságú a fotoakusztikus rendszerek működésének szempontjából, ezért számos fotoakusztikus kutatás is foglalkozott e kérdéskörrel [51-53], amelyet jelen dolgozatban terjedelmi okokból csak röviden érintek. A szakirodalomban elsősorban a jelentős adszorpcióval/deszorpcióval rendelkező gázok mint pl. vízgőz, ammónia, ózon mintavételezése során fellépő effektusokat vizsgálták, azonban saját tapasztalataim alapján megállapítható, hogy alacsony koncentrációs mérések esetén még az olyan, apoláros molekula, mint a metán is jelentős mértékben kölcsönhatásba kerül a mintatovábbító egység falával. A mérés megbízhatóságának növelése érdekében szükség lehet a gázkezelő-rendszer átalakítására oly módon, hogy alkalmas legyen rendszeres, automatikus null-gáz generálásra vagy kalibrációra. A minél rövidebb válaszidő elérése érdekében a gázkezelő rendszert az adott komponenshez optimalizált anyagból célszerű építeni. Válaszidő szempontjából gyakran előnyös a mintavevő csövek fűtése és minél nagyobb gázáramlási sebesség alkalmazása. A válaszidő megnövelése mellett az adszorpciós-deszorpciós folyamatok hamis mérési adatokat is eredményezhetnek. Hamis mért koncentráció értékeket adhat például, ha több gázkomponens is megkötődik a kamra falán. Ez a jelenség figyelhető meg pl. az ammónia és a vízgőz esetében, mivel mindkét gázkomponens erősen megkötődik szilárd felületeken. Ammóniamérés esetén ezért hirtelen koncentrációnövekedést láthatunk, ha a minta vízgőztartalma megnő, azonban ez hamis eredmény, nem a gázminta

ammóniatartalmának növekedéséről van szó, hanem arról, hogy a mintában lévő vízgőz elfoglalja a mérőkamra falán található adszorpciós kötőhelyek egy részét, ezért a korábban adszorbeálódott ammónia egy része deszorbeálódik, újra gáz fázisba kerül.

• Mérőcsatornák közötti áthallás: egy rosszul beállított fotoakusztikus rendszerben előfordulhat, hogy az egyik fotoakusztikus kamrában mért jel egy része megjelenik a másik fotoakusztikus kamra jelében. Ezt a fajta áthallást mindenképpen meg kell szüntetni, egy jól beállított rendszerben ilyen hiba nem fordulhat elő. Ugyanakkor, ha pl. egy kétkamrás fotoakusztikus rendszerben az első kamrában olyan nagy mértékű a fényelnyelés, hogy az már mérhetően (néhány százalékkal) lecsökkenti a második kamrába belépő fény teljesítményét, akkor ez a fajta áthallás egy elkerülhetetlen jelenség. Ebben az esetben a rendszert úgy kell kalibrálni, hogy amikor a második kamrában a mért jelből kiszámoljuk a koncentrációt, figyelembe kell venni az első kamra jelét is.

A fotoakusztikus rendszerrel, mint analitikai mérőeszközzel kapcsolatban meg kell jegyeznem, hogy munkám során gyakran voltam kénytelen szembesülni azzal a ténnyel, hogy a fotoakusztikus rendszerek kedvező analitikai tulajdonságai egy bizonyos szint felett csak egymás kárára javíthatók. A nagy mérési pontosság, a rövid válaszidő, a szelektivitás, egymással összefüggő, egymást befolyásoló tulajdonságok. A válaszidőt lehet csökkenteni, de ez általában a mérés pontosságát fogja csökkenteni. A szelektivitást lehet javítani több hullámhosszon történő méréssel és pl. multi-komponens analízis alkalmazásával, de ilyenkor a mérési idő nőni fog. A fejlesztési munka egyik szép kihívása a különböző paraméterek közötti alkalmazásfüggő optimum megtalálása.

Munkám során számos kalibrációs eljárást alkalmaztam. Az alábbiakban röviden bemutatok ezek közül néhányat.

Gázkeveréses kalibráció: az 1.9. ábrán látható gázkeveréses eljárás tömegáram-szabályzók használatán alapul. Fontos, hogy a tömegáram-szabályzók kalibráltak legyenek, a kalibrálásukat célszerű buborékos áramlásmérőkkel elvégezni. Továbbá fontos figyelembe venni a tömegáram-szabályzók gáztípustól függő szorzó konstansát. Lehetőség szerint egy referenciaműszert is célszerű alkalmazni az előállított koncentrációk ellenőrzésére, ugyanis tapasztalatom szerint előfordult, hogy pl. alacsony ammóniakoncentrációt nem lehetett előállítani gázkeveréses kalibrációval valószínűleg a gázkezelő-rendszer falán fellépő adszorpciós/deszorpciós jelenségek miatt, és ezt a tényt csak a referencia, vagyis nedves kémiai elvű műszerrel végzett mérések alapján konstatáltuk.

dc_197_11



1.9. ábra. Gázkeveréses kalibrációs rendszer sematikus rajza. ÁSZ: áramlásszabályozó, R: rotaméter, MP: membrán pumpa, DL: diódalézer, K: fotoakusztikus kamra, E: elektronika.



1.10. ábra. Kifagyasztásos elvű vízgőz-kalibrációs rendszer sematikus rajza, amely segítségével fotoakusztikus vízgőzmérőt kalibráltunk különböző nyomásokon. ÁSZ: áramlásszabályzó, NG: nedvességgenerátor, RM: rotaméter, VP: vákuumpumpa, NyM: nyomásmérő, Sz: tűszelep.

Kifagyasztásos vízgőz-kalibráció: ezt a rendszert szabályozott vízgőz-koncentráció előállítására fejlesztettük ki [54]. A gázpalack után található áramlásszabályzó (ÁSZ) segítségével előállított térfogatsebességgel rendelkező gázáram, mielőtt belép a nedvességgenerátorba (NG), egy gumicsövön átáramolva felnedvesedik, mivel a gumicső falán keresztül a szobalevegőben lévő vízgőz jelentős mértékben átdiffundál. A nedvességgenerátor ezt a felnedvesített gázt vagy gázkeveréket a hőcserélő segítségével különböző hőmérsékletekre hűti, amelyek mérésével a kapott gáz vízgőz-koncentrációja abszolút módon meghatározható. A hőcserélő hűtése a hőszigetelt tartály belsejében a tölcséren keresztül beöntött folyékony nitrogénnel történik. A hőcserélő hőmérsékletét egy

PT100 típusú hőmérővel mérjük. A hőcserélőben olyan járat van kialakítva, ami biztosítja, hogy a benne áramló gáz felveszi hőcserélő hőmérsékletét, és kialakul az aktuális hőmérsékleten telített vízgőz koncentrációja. A kifagyasztóban mért hőmérsékletet keverési aránnyá (koncentrációvá) számíthatjuk át a Clausius-Clapeyron egyenlet segítségével:

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{A}{T} + B \tag{1.38.}$$

ahol *p* a vízgőz parciális nyomása Pa mértékegységben, $p_0 = 1$ Pa, *T* a hőmérséklet Kelvin mértékegységben; A = -2663,5 ± 0,8 K és B = 12,537 ± 0,011 kísérletileg meghatározott állandók [55]. Az így kapott parciális nyomásból a teljes nyomás ismeretében a vízgőz keverési aránya ppm egységben meghatározható a:

$$c = \frac{p}{p_{teljes}}$$
(1.39.)

összefüggés segítségével, ahol p_{teljes} a gázminta abszolút nyomása. Az 1.10. ábrán látható kalibráló rendszerben, amely segítségével fotoakusztikus vízgőzmérőt kalibráltunk különböző nyomásokon, a nyomás egy tűszeleppel (Sz) állítható be a megfelelő értékre, és az aktuális értékét egy nyomásmérővel (NyM) mértük a kamra után, míg a gáz áramlási sebességét 300 cm³/perc értéken tartottuk egy áramlásszabályzó (ÁSz) segítségével. A folyamatos nitrogénáramlást egy vákuumpumpa (VP) biztosította. A nedvességgenerátor a kezdeti alacsony hőmérséklet elérése után – a folyékony nitrogén nedvességgenerátorba való adagolásának megszüntetésével – folyamatosan és lassan (több óra alatt) melegszik fel a környezeti hőmérsékletre, ezáltal biztosítva egy folyamatosan növekvő harmatpontú, azaz vízgőztartalmú kalibráló gázmintát. Az így előállított gázminta segítségével lehetőség van a kalibrálandó rendszer folyamatos kalibrálására.

Munkám során számos egyéb, jelen dolgozatban nem részletezett kalibrációs eljárást alkalmaztam, mint pl. a permeációs cső használata vagy a Karl-Fischer titrálás.

Végül szeretnék röviden kitérni arra a kérdésre, hogy szükséges-e a fotoakusztikus rendszer kalibrációja. Több publikációban is felvetették azt a lehetőséget, hogy a fotoakusztikus rendszer kalibrációjára valójában nincs szükség [56, 57], hiszen az 1.27. egyenlet szerint a fotoakusztikus jel jól meghatározott. Amennyiben ismerjük a lézerteljesítményt (ami egy kalibrált teljesítménymérővel mérhető), a kamra-konstans értékét (ami számolható egy megfelelő modellezőprogram segítségével; egy ilyen modellezőprogram kifejlesztésében munkám korai szakaszában én is részt vettem), a mikrofonérzékenységet (amit vagy a gyártó megad, vagy akusztikus módszerekkel meghatározható) és az abszorpciós vonalon az optikai abszorpció értékét (ami pl. a Hitran adatbázisból kiszámítható), akkor a

fotoakusztikus jel és a koncentráció közötti kapcsolat egyértelmű. Véleményem szerint, egy ilyen számolás nagyságrendi becslésként elfogadható és alkalmas arra, hogy egyszerűen ellenőrizzük, hogy a fotoakusztikus rendszer nagyjából jól működik-e, de a fenti paramétereknek van annyi bizonytalanságuk, hogy a pontos kalibrációs görbe meghatározásához a rendszer kalibrációjára van szükség.

1.2. A diódalézeres fotoakusztika alapjai

Mérhető gázkomponensek

A szobahőmérsékleten működő diódalézerek segítségével számos gázkomponens esetében lehet különböző erősségű elnyelési vonalakat gerjeszteni a közeli infravörös hullámhossztartományban, és ezeket a vonalakat optikai abszorpciós, illetve fotoakusztikus elvű koncentrációmérésekben felhasználni [58, 59]. A diódalézerek gyártási technológiájának jelenlegi fejlettségi szintjén a közeli infravörös hullámhossz-tartományon (700 nm-2,5 µm) belül szinte tetszőleges hullámhosszúságú lézert elő lehet állítani. A gyakorlatban a dióda lézerek elsősorban telekommunikációs alkalmazások céljából készülnek sorozatgyártásban (és ennek következtében viszonylag olcsón és egyenletesen magas műszaki színvonalon), melyek 1510-1605 nm hullámhossztartományban működnek. Számos az egyéb hullámhossztartományra is beszerezhetők (jellemzően jóval drágábban) diódalézerek, bár ezek fényteljesítménye általában alacsonyabb (maximum 20 mW, de jellemzően 1-2 mW), mint a telekommunikációs célú diódalézerek esetében (≈40 mW). A következő táblázatban felsorolok néhány fontosabb gázkomponenst, a komponens mérésére leginkább alkalmas közeli infravörös hullámhosszat, a hullámhosszakra vonatkozó vonalerősséget (S) és egy optimalizált fotoakusztikus rendszerrel a hullámhosszakon elérhető legkisebb kimutatható koncentrációt (MDC). (Megjegyzendő, hogy az 1.2. táblázatban nem feltétlenül a legerősebb abszorpciós vonal hullámhosszát adtam meg, hanem figyelembe vettem az adott hullámhosszon működő lézerek fényteljesítményét is, hiszen az MDC-t az optikai abszorpció és a fényteljesítmény szorzata határozza meg a fotoakusztikus mérések során.)
dc_197_11

Molekula	Hullámhossz (nm)	S (cm ⁻² mol ⁻¹ cm ⁻¹)	MDC (ppm)
CO	1573	1.6 x 10 ⁻²³	24
CO ₂	1567	2.3 x 10 ⁻²³	18
NO ₂	800	5.0 x 10 ⁻²³	9
CH ₄	1651	8.7 x 10 ⁻²²	0.4
HCl	1747	1.2 x 10 ⁻²⁰	0.05
HBr	1341	2.1 x 10 ⁻²³	24
HF	1330	1.3 x 10 ⁻²⁰	0.015
HI	1541	3.1 x 10 ⁻²²	1.2
H ₂ S	1578	1.3 x 10 ⁻²¹	0.8
NH ₃	1532	3.7×10^{-21}	0.1
H ₂ O	1365	2.1 x 10 ⁻²⁰	0.03

1.2. táblázat. Néhány gázkomponens esetén a diódalézeres fotoakusztikus elvű mérésükre ajánlott hullámhossz, a vonalerősség (S) a mérésre ajánlott hullámhosszon és a fotoakusztikus módszerrel az adott hullámhosszon elérhető legkisebb kimutatható koncentráció (MDC).

Különböző gázkomponensek esetén a közeli infravörös tartománybeli legnagyobb vonalerősség gázkomponensenként igen különböző értékű lehet. Több, környezetvédelmi szempontokból kiemelt fontosságú gázszennyező anyag, mint pl. az ózon vagy a kén-dioxid, nem rendelkezik erős elnyelési vonallal a közeli infravörös hullámhossztartományban. Ennek jellemző oka, hogy e komponensek alap rezgési sávjai távol esnek a közeli infravörös tartománytól (jellemzően a 10 µm, vagy még hosszabb hullámhosszak tartományába esnek), és így csak a sokadik rezgési vagy kombinációs felhang esik a közeli infravörös hullámhossz-tartományba. Mivel optikailag gerjesztett átmenet során alapértelmezésben a rezgési kvantumszám csak egyet változhat, a rezgési felhangok és kombinációs sávok alapértelmezésben tiltott átmenetek, és csak a potenciálgörbe nem-lineáris volta miatt engedélyezettek, de az átmenet erőssége jóval gyengébb, mint az alapátmenetekké. Általában elmondható, hogy az i-edik és az i+1-edik rezgési felhangra jellemző vonalerősség aránya 50 és 100 között változik, azaz a egyre nagyobb rezgési kvantumszám-változással járó átmenetek egyre gyengébbek. Az 1.11. ábrán látható a metanol molekula abszorpciós spektruma, amely esetében jól látható az optikai abszorpció csökkenése a hullámhossz csökkenésével.



1.11. ábra. Metanol molekula közeli infravörös és közép infravörös spektruma.

Ugyanakkor ha egy gázszennyező komponens viszonylag erős elnyelési vonallal rendelkezik a közeli-infravörös tartományban, de a fotoakusztikus módszerrel elérhető MDC jóval nagyobb, mint egyéb módszerrel, komoly megfontolások tárgyát képezi annak eldöntése, hogy érdemes-e az adott komponens mérésére alkalmas közeli infravörös hullámhossztartományon működő diódalézerekre alapozott fotoakusztikus rendszer fejlesztésére energiát fordítani. Jó példa erre a szén-dioxid, amely a közép-infravörös tartományba eső 4,3 µm körüli elnyelési vonalai nagyságrendekkel erősebbek, mint a közeli infravörösben, és így ezen a hullámhosszon alapul a nagypontosságú, optikai abszorpciós elvű mérése. Hacsak egyéb szempontok nem írják felül e megfontolást, nem érdemes az ilyen, egyéb módszerrel jól mérhető komponensek diódalézeres, fotoakusztikus mérésével foglalkozni. Munkám során fokozatosan tudatosult bennem, hogy szelektálni kell a fotoakusztikus gázdetektálási módszer szóba jöhető alkalmazásai között, és főszabályként csak azokra érdemes koncentrálni, ahol a fotoakusztikus módszer jelentős előnyökkel bír az egyéb módszerekhez képest.

A lézer fényteljesítménye

A fotoakusztikus gázdetektálás szempontjából kiemelt fontosságú, hogy minél nagyobb fényteljesítményű lézert alkalmazzunk, hiszen a fotoakusztikus jel nagysága arányos a fényteljesítménnyel. Munkám kezdetén 1-2 mW fényteljesítményű diódalézerek álltak rendelkezésemre, melyekkel még a legnagyobb pontossággal detektálható komponensek (pl.

vízgőz) esetében is csak néhányszor tíz ppm mérési pontosságot lehetett elérni [60]. Ez a pontosság a legtöbb célul kitűzött alkalmazásban nem volt elegendő, ezért különböző módokon próbáltuk az elérhető fényteljesítményt megnövelni. Többek között egy ablaknélküli fotoakusztikus kamrát elhelyeztünk egy külső rezonátoros diódalézer rezonátorába, így növelve a kamrabeli fényteljesítményt [61]. A későbbiekben megjelentek a kereskedelmi forgalomban nagvobb teljesítményű diódalézerek is, melyek alkalmazásával rendszereink mérési pontossága jelentősen javult. Jelenleg a telekommunikációban standard módon használt hullámhosszakon 40 mW, egyéb hullámhosszakon a 20 mW a jellemző diódalézer-fényteljesítmény, melynek köszönhetően jelenleg ppm alatti pontossággal lehetséges a vízgőz-koncentráció mérése [62, 63]. Munkám során egyéb eljárásokkal is kísérleteztünk a fényteljesítmény növelésére. Többek között optikai szálas erősítőt alkalmaztunk, melynek jellemzője, hogy a bemenetére kapcsolt több tíz mW-os diódalézerfényteljesítményt akár egy nagyságrenddel is megnöveli, így állítottunk elő kb. 300 mW teljesítményű fényt. A fotoakusztikus mérések pontosságát sikerült megnövelnünk ezzel az összeállítással (1.12. ábra) [64], azonban a rendszer túlságosan bonyolult és nehezen kezelhető lett, ezért néhány demonstrációs kísérlet elvégzése után nem alkalmaztuk a módszert a továbbiakban.



1.12. ábra. Lézerfény teljesítményének növelése céljából általunk megépített optikai szálas erősítő rendszer. 1: vezérlőelektronika, 2: pumpáló lézer, 3: pumpáló lézer meghajtó elektronika, 4: jellézer, 5: pumpa- és jellézer csatoló, 6: erősítő optikai szál

Módusszerkezet, hangolhatóság

A különböző közeli infravörös tartományú diódalézer-fajták közül munkám során döntő részben DFB (elosztott visszacsatolású) diódalézereket használtam a méréseimben. E

előnye, hogy egyetlen lézermódusban lézerek alapvető (azaz egy keskeny hullámhossztartományban) bocsátanak ki fényt, és a hullámhosszuk egyszerűen és folytonosan (hirtelen ugrásszerű hullámhosszváltozások, azaz az ún. módusugrások nélkül) hangolható a lézer áramának és/vagy hőmérsékletének változtatásával. Tipikus hangolási paraméterei egy DFB diódalézernek: 0,1 nm/°C illetve 0,01 nm/mA. A lézer durvahangolását általában a hőmérséklettel végezzük, figyelembe véve, hogy a lézer hőmérsékletét kb. 20 °C tartományban lehet hangolni. Az így átfogott 2 nm hullámhossz-tartományt összehasonlítva kis molekulák elnyelési vonalainak jellemző félérték-szélességével (pl. vízgőz 1370 nm hullámhosszon található elnyelési vonalára: kb. 0,02 nm) megállapítható, hogy egy ilyen lézerrel komoly spektroszkópiai méréseket, illetve multi-komponens analízist lehet végezni. A hőmérséklethangolást a legtöbbször a lézerházba, a lézer aktív anyagához lehetőleg minél közelebb beépített Peltier elem, termisztor és egy PID szabályzó elektronika segítségével végezzük. (A Peltier elem egy olyan félvezető elem, amely két oldala között hőmérsékletkülönbség állítható elő, oly módon, hogy a hőmérsékletkülönbség nagysága arányos az elemre adott árammal, és előjele változtatható az áram irányának megváltoztatásával. A termisztor egy kisméretű egység, amely ellenállása érzékenyen változik a hőmérséklet függvényében. A PID szabályzás lényege, hogy az elektronika a Peltier elemre adott áram nagyságát a PID algoritmus segítségével állítja elő: az algoritmus segítségével a hőmérséklet gyorsan és pontosan beállítható.) Munkám során nyilvánvalóvá vált, hogy a lézerházba beépített hőmérsékletszabályozás nem elegendő a lézer hőmérsékletének stabilizálásához, ezért a lézerház hőmérsékletét egy további stabilizáló kör segítségével szükséges stabilizálni. Ennek a jelenségnek feltételezhető oka, hogy a beépített termisztor nem pontosan a lézer aktív (azaz fénykibocsátó) anyagának hőmérsékletét méri, csak annak közelében mér, és így a termisztor és az aktív anyag között hőmérsékletkülönbség alakul ki, amelynek nagysága függ a környezeti hőmérséklettől. Megjegyzendő, hogy ezt a problémát laboratóriumi körülmények között nem észleltük, csak a terepre kitelepített rendszerben, ahol a környezeti hőmérséklet lényegesen szélsőségesebben változott, mint a laboratóriumban.

Lézerház, lézertokozat

Munkám során különböző lézerházba épített DFB dióda lézereket használtam. A leginkább stabilnak, legkönnyebben kezelhetőnek az ún. butterfly package-be integrált, optikai szálba csatolt DFB dióda lézer bizonyult, annak ellenére, hogy a tokozaton belüli optikai szálba csatolás során a fényteljesítmény egy része (kb. 40%-a) elvész. Az 1.13. ábrán látható egy ilyen tokozatú lézer, az optikai szál vége a csatlakozóval és egy lencse, amely az

optikai szál végén található csatlakozóhoz egyszerűen csatlakoztatható, és alkalmas a lézer fény jó hatásfokú bejuttatására a fotoakusztikus kamrába. Az optikai szálba csatolás előnye, hogy a fényút nem állítódik el, bár arra vigyázni kell, hogy a szálat ne hajlítsuk meg túl kis sugár mentén, mert ez fényteljesítmény csökkenéshez vezet.



1.13. ábra. Butterfly tokozású DFB diódalézer, optikai szál csatlakozóval és lencse.

A lézer modulációja

А diódalézer pontos hullámhossz-hangolása stabilizálása, továbbá és а fényteljesítmény maximalizálása mellett alapvető fontosságú a lézer fényének modulálása a fotoakusztikus jel előállításának céljából. Egy lehetséges megoldás a lézerfény modulációra a mechanikus szaggató (chopper) alkalmazása. A mechanikus szaggatón átjutó fény spektrális vonalalakja, vonalszélessége ugyanolyan marad, mint a modulálatlan esetben. Azonban a mechanikus szaggató egy forgó alkatrész, azaz rövid működési idő után tönkremehet, továbbá a tárcsa forgatása során keletkező áramlási, akusztikus zaj miatt nem igazán alkalmas az 1 kHz feletti frekvenciákon történő fénymodulálásra, holott a fotoakusztikus méréseket tapasztalatom szerint a néhány kHz tartományban érdemes végezni. Szerencsére a DFB dióda lézerek esetén a lézer hullámhossza egyszerűen és kellően nagy frekvenciával modulálható a lézer áramának változtatásával egy minimális és egy maximális áramszint közötti periodikus váltással. Kétféle modulációt szokás megkülönböztetni: az amplitúdó- és a hullámhosszmodulációt. Az amplitúdómoduláció lényege, hogy a lézert gyakorlatilag periodikus módon ki- és bekapcsoljuk, míg a hullámhossz-moduláció során csak annyi áramváltozást végzünk, hogy a lézer hullámhossza felváltva a mérendő elnyelési vonal maximumára, illetve annak oldalára essen, azaz periodikus módon változzon a fényelnyelés mértéke, és így keletkezzen a fotoakusztikus jel. (Megjegyzés: az amplitúdómoduláció teljesítménymodulációnak is nevezhető, mivel ebben az esetben az a moduláció célja, hogy megváltozzon a fényteljesítmény, a hullámhossz-moduláció kifejezés találó, hiszen itt ténylegesen a lézer hullámhosszának modulációja a cél.) Valójában a kétféle moduláció nem különböztethető meg élesen. Az amplitúdó moduláció gyakorlati megvalósítása során nem célszerű a lézert

teljesen kikapcsolni, azaz nulla áramot adni a lézerre. A minimális áramot amplitúdómoduláció esetén inkább úgy célszerű megválasztani, hogy az éppen meghaladja a lézer küszöbáramát (azaz azt az áramot, ahol a lézerműködés létrejön), mivel ebben az esetben a fény teljesítménye az alacsony modulációs szinten gyakorlatilag nulla, de a lézerműködéshez szükséges populációinverzió mégis fennmarad, azaz a magas áramszintre kapcsolás után nem kell a populációinverziónak felépülnie. A hullámhossz-moduláció során a véges (nem nulla) hatására fellép egy teljesítményváltozás áramváltozás (ez az ún. maradék teljesítményváltozás, angolul residual amplitude modulation /RAM/) is. A munkánk során alkalmazott modulációkat több szempontot figyelembe véve optimalizáltuk, és legtöbbször ténylegesen az amplitúdó és a hullámhossz-moduláció egyfajta keverékét használtuk (lásd később).

A moduláció során a lézerre adott áram időbeli alakja jellemzően lehet szinuszos vagy négyszög. A szinuszos moduláció az alább alakban írható fel:

$$I(t) = I_{DC} + I_{AC} \cdot \sin(2\pi f_{m} t)$$
(1.40.)

míg a négyszög-moduláció az alábbi képlettel írható fel:

$$I(t) = \begin{cases} I_{DC} + I_{AC} & ha \ \frac{2k}{2}T < t \le \frac{2k+1}{2}T \\ I_{DC} - I_{AC} & ha \ \frac{2k+1}{2}T < t \le \frac{2k+2}{2}T \end{cases}$$
(1.41.)

Érdemes bevezetni a modulációs mélység fogalmát:

$$m = \frac{I_{AC}}{I_{AC} + I_{DC}}$$
(1.42.)

ahol $I_{AC}+I_{DC}$ célszerűen a gyártó által megadott maximális áram, amely mellett a lézer hosszú távon megbízhatóan üzemeltethető.

Emissziós vonalszélesség

Szintén jellemző paramétere egy lézernek a kibocsátott fény spektrális (hullámhossz szerinti) eloszlása. Egy modulálatlan DFB lézer által kibocsátott fény hullámhossz szerinti teljesítmény-eloszlása jól leírható egyetlen emissziós vonallal (módus), azaz egy központi hullámhosszal és egy vonalszélességgel (félérték-szélességgel). A modulálatlan DFB lézer emissziós vonalának félérték-szélesség jóval kisebb, mint a mérendő gázkomponensek jellemző abszorpciós vonalai, nemcsak atmoszférikus, de még csökkentett nyomáson is. Ezzel

szemben a moduláció hatására a lézer vonalalakja jelentősen megváltozik. (Kivételt képeznek e kijelentés alól a külső rezonátoros diódalézerek, ahol a lézer vonalszélessége elhanyagolható mértékben nő meg az árammoduláció hatására) Az 1.14. ábra jól szemlélteti az amplitúdóilletve a hullámhossz-moduláció hatását a lézer emissziós vonalára. Az amplitúdó moduláció hatására a vonal jelentős mértékben kiszélesedik, míg a másik moduláció hatására jellemzően két hullámhosszon ellentétes fázisban bocsát ki fényt a lézer [62]. A kiszélesedés oka elsősorban a lézer hőtehetetlensége.



1.14. ábra. Lézer emissziós spektruma amplitúdómoduláció (zöld folytonos vonal) és hullámhosszmoduláció (kék szaggatott vonal) esetén, összehasonlítva egy vízgőz elnyelési vonal szélességével különböző nyomásokon.

A fotoakusztikus spektrum

A modulált lézer hullámhosszát változtatva felvehetjük a mérendő komponens fotoakusztikus spektrumát. Ha a lézer emissziós vonalának szélessége elhanyagolható az abszorpciós vonal szélességéhez képest, akkor a fotoakusztikus spektrum alakja lényegében megegyezik a vizsgált molekula abszorpciós spektrumával, amit pl. a HITRAN adatbázis [58] (www.hitran.com) segítségével lehet meghatározni. Az 1.15. ábrán látható a vízgőz fotoakusztikus és adatbázis alapján számolt abszorpciós spektruma [65]. A fotoakusztikus spektrumot egy külső rezonátoros diódalézer segítségével vettük fel [66], amelynek emissziós vonala még a moduláció mellett is sokkal keskenyebb a molekula abszorpciós vonalánál. Megjegyzendő, hogy az abszorpciós vonalak egymáshoz képesti nagysága eltér a két ábrán, ami annak tudható be, hogy a lézer teljesítménye változott a hangolás során, továbbá egy

helyen a fotoakusztikus spektrum torzul, itt a hangolási mechanika egyenletes, folyamatos működése szakad meg átmenetileg.



1.15. ábra. Vízgőz optikai abszorpciós spektrumának részlete a Hitran adatbázis alapján (fölső oldalt), illetve vízgőz külső rezonátoros diódalézerrel felvett fotoakusztikus spektruma (alsó ábra).

Ugyanakkor, ha a lézer emissziós vonala kiszélesedik, akkor a fotoakusztikus spektrum alakja kisebb-nagyobb mértékben el fog térni az abszorpciós spektrum alakjától, amint az 1.16. ábrán látható, ahol amplitúdó modulált DFB diódalézer hangolásával vettük fel vízgőz spektrumát. A kiszélesedés mértéke függ a modulációs mélységtől, illetve a

fotoakusztikus mérések segítségével lehetséges az abszorpciós vonalalak meghatározása [67, 68].



1.16. ábra. Vízgőz elnyelési vonalai atmoszférikus nyomáson, illetve a fotoakusztikus jel, miközben az amplitúdó modulált diódalézert áthangoljuk a vízgőz elnyelési vonalain. Az ábrán jól látható, hogy a fotoakusztikus jel félérték-szélessége nagyobb az elnyelési vonal szélességénél.



1.17. ábra. Vízgőz abszorpciós vonala különböző nyomásokon, illetve egy lézer modulációs beállítás, amely optimális az alacsony nyomáson, míg magas nyomáson nem elegendő a modulációs mélység.

Az, hogy a lézer moduláció alatti kiszélesedése milyen mértékben befolyásolja a fotoakusztikus mérést, függ a mérendő komponens elnyelési vonalának alakjától. Ezt

szemléltetem az 1.17. ábrán, ahol nyilakkal jelöltem a vízgőz elnyelési vonalának szélességét atmoszférikus, illetve redukált nyomáson. Látható, hogy atmoszférikus mérések esetén az amplitúdómoduláció mellett a lézer úgy hangolható, hogy a fényteljesítmény döntő része elnyelődjön a vízgőz által, alacsonyabb nyomáson azonban a modulált fény jelentős része nem hasznosul, azaz nem kelt fotoakusztikus jelet. Ezért, amint a későbbiekben látható lesz, alacsony nyomáson végzett mérések esetében mindig előnyben részesítettem a hullámhossz-moduláció alkalmazását.

A hullámhossz modulációval felvett fotoakusztikus spektrumban, amint azt az 1.18. ábrán láthatjuk, az eredeti abszorpciós vonalak időnként nehezen azonosíthatóak, ami annak a következménye, hogy tulajdonképpen az abszorpciós vonal deriváltját mérjük. A jelenség szemléletes magyarázata, hogy két esetben keletkezik jelentős fotoakusztikus jel, egyrészt amikor a vonal szélétől hangolunk a maximumra, másrészt a vonal másik oldalán, amikor a maximumról hangolunk a vonal szélére. E két beállítás mellett mért fotoakusztikus jel ellentétes fázisú.



1.18. ábra. Abszorpciós vonal hullámhossz-modulációval felvett fotoakusztikus spektruma.

A háttérjel fotoakusztikus spektruma a lézer keskeny hangolási tartományán egy egyenes vonal, a jel nagysága lassan csökken a hőmérséklettel (a csökkenés oka, hogy a lézerteljesítmény csökken a hőmérséklettel). Hasonló, nem karakterisztikus fotoakusztikus spektrumot generálnak a nagymolekulák is. Az 1.19 ábrán látható, hogyan lesz egyre inkább jellegtelen a szén-hidrogének spektruma a molekulában található atomok számának növekedésével. Általánosságban elmondható, hogy az amplitúdómodulált lézerrel a fotoakusztikus mérések háttere jóval nagyobb, mint a hullámhosszmodulált lézerrel. Ezért a

lézer moduláció kiválasztás során nemcsak a mérendő komponens, hanem a háttérjelet és a kereszteffektust okozó komponensek jelét is figyelembe kell venni (lásd később).



1.19. ábra. Szénhidrogének spektruma a közeli infravörös tartományban. Vékony piros vonal: metán, közepesen vastag zöld vonal: etán, vastag kék vonal: propán.

Optimális abszorpciós vonal kiválasztása

A fotoakusztikus gázdetektálás során általában célunk a fotoakusztikus jel maximalizálása, mivel így lehet javítani a mérés jel/zaj viszonyán, azaz csökkenteni a legkisebb kimutatható koncentrációt. A fotoakusztikus jel maximálásához az első lépésben értelemszerűen igyekszünk olyan elnyelési vonalat kiválasztani, ahol az optikai abszorpció maximális. (Megjegyzendő, hogy ezt az ökölszabályt számos egyéb tényező befolyásolja. Egyrészt ha összetett gázban mérünk, mint pl. földgáz, akkor lehetséges, hogy hiába nagy az optikai abszorpció egy adott vonalon, a többi komponens erős vagy gyorsan változó optikai abszorpciója miatt mégsem azt a vonalat választjuk). Másrészt befolyásolhatja a választásunkat a molekuláris relaxáció is, azaz két közel egyforma erősségű vonal közül azt célszerű választani, amelyik esetén nem vagy kisebb mértékben lép fel a molekuláris relaxáció, mivel ez a jelenség egyrészt csökkenti a fotoakusztikus jelet, másrészt a változó fázis miatt megnehezíti a jel kiértékelését. Tapasztalatom szerint legalább 20 nm hullámhosszkülönbség esetén várható eltérő mértékű relaxációs jelenség fellépése.)

Lézer-modulációs paraméterek optimalizálása

Az abszorpciós vonal kiválasztása után a következő lépésben a fotoakusztikus jelet a lézermodulációs paraméterek optimalizálásával lehet maximalizálni. Általánosságban a lézer hőmérséklete, az áram modulált és modulálatlan komponense határozza meg a hullámhosszat, ezért a továbbiakban e három mennyiséget fogom lézermodulációs paramétereknek nevezni [69]. Amplitúdó moduláció esetén az optimális áram értékek lényegében adottak, hiszen az I_{DC} és az I_{AC} értékét úgy célszerű beállítani, hogy az összegük egyezzen meg a lézerre adható maximális árammal, míg a különbségük praktikusan legyen egyenlő a lézer küszöbáramával (vagy csak kismértékben haladja azt meg). Azaz amplitúdó moduláció esetén a lézerhőmérséklet az egyetlen szabad paraméter, aminek optimumát úgy határozzuk meg, hogy a lézer hőmérsékletét kis lépésekben változtatva felvesszük a mérendő komponens fotoakusztikus spektrumát, és a maximális fotoakusztikus jelhez tartozó hőmérséklet lesz az optimális hőmérséklet. Hullámhossz-moduláció esetén azonban egy bonyolultabb eljárást kell alkalmazni, erre az esetre az általam javasolt eljárás a következő: célszerű az $I_{DC} + I_{AC} = I_{max}$ feltételt megtartani, majd egy rögzített IDC és IAC értékpár mellett felvenni a fotoakusztikus jelet a hőmérséklet függvényében, és a maximális fotoakusztikus jelhez tartozó modulációs paramétereket rögzíteni. Ezt az eljárást megismételve különböző IDC, IAC és hőmérséklet értékek mellett a kapott maximális fotoakusztikus jel valamely modulációs paraméter (jellemzően a modulációs amplitúdó) függvényeként ábrázolható, és az ábrából az optimális modulációs paraméterek meghatározhatók (legtöbbször célszerűen azon értékek, ahol a fotoakusztikus jel a maximális). Az 1.20. ábrán látható egy ilyen optimalizálás eredménye. A kapott görbe alakját egyszerű értelmezni, hiszen várható, hogy akkor lesz optimális a moduláció, azaz maximális a fotoakusztikus jel, ha a moduláció révén a lézer hullámhossza az abszorpció maximumáról az abszorpciós vonal széléig hangolódik le, az ennél nagyobb mértékű moduláció esetén jelcsökkenés várható, hiszen a lézer emisszió kiszélesedik (a moduláció kezd amplitúdómodulációba átváltozni), és a teljesítmény egy része nem hasznosul a fotoakusztikus jelkeltésben. Ugyanakkor a háttérjel (illetve a széles, háttérjelszerű fotoakusztikus jelet keltő nagy atomszámú komponensek jele) is nő a modulációs mélység növelésével, amint az 1.21. ábrán látható [70]. Ezért egyrészt az optimalizálási eljárás során elegendően nagy gázkoncentrációt kell használni, hogy a háttér ne zavarja meg a mérést, másrészt az optimális moduláció kiválasztása során nemcsak a mérendő komponens, hanem a háttér és a kereszteffektust okozó komponensek jelét is figyelembe kell venni, mivel az elnyelési vonalak is szélesednek a moduláció amplitúdójának növelésével, így a mérés

szelektivitása is csökkenhet. A későbbiekben további példákat adok a moduláció optimalizálásra.



1.20. ábra. Lézermodulációs paraméterek optimalizálása során felvett görbe. Az optimális modulációs amplitúdó kb. 3,5 mA.



1.21. ábra. Háttérjel nagysága a modulációs mélység függvényében.

Értelemszerűen az összes fotoakusztikus spektrumfelvétel és optimalizálási eljárás során célszerű a lézert olyan frekvencián modulálni, hogy az megegyezzen a fotoakusztikus kamra rezonancia frekvenciájával. Itt meg kell jegyeznem azt a nagyon fontos körülményt, hogy a modulációs frekvencia változásával kismértékben ugyan, de változik a lézer hullámhossza. Ahhoz, hogy ezt az effektust, amely pontos mérések esetén komoly problémát okozhat, elkerüljük, a spektrumfelvételek, és az optimalizálási eljárások során törekedni kell arra, hogy a gázösszetétel ne nagyon térjen el a végső alkalmazás során várható gázösszetételtől.

2. Célkitűzések

Munkám általános célja a fotoakusztikus mérési módszer továbbfejlesztése, a gyakorlati alkalmazhatóságot elősegítő eljárások módszerek kidolgozása volt.

Ezen belül célul tűztem ki újfajta fotoakusztikus kamrák kifejlesztését, a meglévő kamrakonstrukciók továbbfejlesztését, melyek segítségével a fotoakusztikus rendszerek kedvező tulajdonságain lehet tovább javítani az alábbiak szerint.

• Az általunk korábban használt longitudinális kamrakonstrukció továbbfejlesztése, alkalmassá tétele folyamatos gázáramlás mellett történő mérésekre, a külső zajok által okozott túlvezérlések hatásának csökkentése.

• Az általunk kifejlesztett longitudinális, differenciális kamra továbbfejlesztése oly módon, hogy alkalmas legyen impulzusszerű koncentrációváltozások mérésére.

• Magas hőmérsékletre fűthető fotoakusztikus kamra tervezése és megépítése, amelynek segítségével pl. szilárd anyag felületéről termo-deszorpcióval eltávolított anyagok koncentrációja mérhető.

• A fotoakusztikus kamra rezonanciafrekvenciájának és érzékenységének hőmérsékletés nyomásfüggésének vizsgálata.

• Egy teljesen nyitott fotoakusztikus kamra tervezése, amelyen keresztül a mérendő gáz akadály nélkül átáramolhat, ezáltal a kamra nagyon gyors válaszidővel rendelkezik, miközben nyitottsága ellenére a kamra, egy zárt kamrához képest nem válik jelentős mértékben érzékenyebbé a környezeti zajokra, ezáltal a nyitott kamra alkalmas a zárt kamrával összemérhető pontosságú mérések végzésére.

Célul tűztem ki módszerek, eljárások kidolgozását, melyek segítségével egy fotoakusztikus rendszer működési paraméterei javíthatók, a fotoakusztikus rendszer működése megbízhatóbbá válik az alábbiak szerint:

• Egy olyan módszer kidolgozása, amelynek segítségével gyorsan és pontosan követhető a mérések során használt lézer hullámhosszának esetleges változása és a hullámhosszváltozás gyorsan és automatikus módon korrigálható.

• Egy olyan módszer kidolgozása, amelynek segítségével gyorsan és pontosan követhető egy fotoakusztikus kamra rezonanciafrekvenciájának változása, amely pl. a gázösszetétel-változásból adódik.

51

• Módszer kifejlesztése, amelynek segítségével a fotoakusztikus rendszerben alkalmazott lézer modulációs paraméterei gyorsan változtathatók, optimalizálhatók a mért gáz nyomásának függvényében, a mérési pontosság növelésének céljából.

• Molekuláris relaxáció effektus fellépése esetén eljárás kidolgozása az effektus hatásának csökkentésére, illetve a mért jel kiértékelésére.

• Összetett gázelegyekben végzett fotoakusztikus mérések során fellépő spektrális interferencia kezelésére alkalmas mérési és számolási eljárások kidolgozása.

• Olyan esetekben, amikor a mérés megbízhatósága másként nem biztosítható, null-gáz (azaz a mérendő gázhoz hasonló összetételű, de a mérendő komponenst nem tartalmazó gáz) előállítására alkalmas eljárások és rendszeregységek kifejlesztése, és a null-gáz használatával a fotoakusztikus mérések megbízhatóságának növelése.

• A fotoakusztikus rendszerekben az önellenőrző, önkorrigáló eljárások gyakoriságának, sorrendiségének optimalizálása.

A fotoakusztikus módszer új kutatási és alkalmazási területeken történő alkalmazása az alábbiak szerint:

• Az atmoszféra vízgőztartalmát mérő, repülőgépre telepített fotoakusztikus rendszer fejlesztése, működésének optimalizálása.

• Polimer membránok, fóliák gázáteresztő-képességét mérő fotoakusztikus rendszer fejlesztése.

• Több-hullámhosszon működő, az aeroszolok hullámhossz-függő optikai abszorpciójának meghatározására alkalmas fotoakusztikus rendszer fejlesztése.

Végül célul tűztem ki a fotoakusztikus és az optikai abszorpciós módszer összehasonlítását, illetve olyan alkalmazások keresését, ahol a fotoakusztikus módszer versenyképes alternatívája az optikai abszorpciós elvű módszernek.

52

3. Fotoakusztikus kamrák tulajdonságainak vizsgálata, újfajta fotoakusztikus kamrák fejlesztése

3.1. Bevezetés

A fotoakusztikus rendszer tulajdonságait, gyakorlati alkalmazhatóságát a rendszerben alkalmazott fotoakusztikus kamra (vagy kamrák) tulajdonságai alapvető mértékben határozzák meg. A szakirodalom tanulmányozásával megállapítható, hogy napjainkra általános célú alkalmazásokra széles körben elfogadottá váltak a longitudinális rezonátorú kamrák, kiszorítva a korábban favorizált, ám számos hátrányos tulajdonsággal rendelkező (többek között a longitudinális kamránál kevésbé érzékeny) nagy jósági tényezőjű 3 dimenziós rezonátorokat [41, 71-73]. A longitudinális rezonátorú kamrák közül munkám során legtöbbször az általunk kifejlesztett ún. longitudinális differenciális kamra konstrukciót alkalmaztam, melyet nagy jel/zaj viszony, viszonylag gyors válaszidő és a külső zajokkal szembeni nagyfokú immunitás jellemez [32]. Ezt a kamratípust a 3.2. fejezetben részletesen bemutatom. Mivel a kamra tulajdonságainak pontos ismerete elengedhetetlenül szükséges a megbízható mérésekhez a 3.3. fejezetben rátérek azon vizsgálatok eredményeinek ismertetésére, melyek során a fotoakusztikus kamra érzékenységének hőmérséklet- illetve nyomásfüggését vizsgáltam. A 3.4. fejezetben a longitudinális rezonátorú kamra egy magas (az adott alkalmazás során 220 °C) hőmérsékleten működőképes változatát, míg a 3.5. fejezetben egy csökkentett válaszidejű változatát mutatom be, amely alkalmas kis mennyiségű gázban, impulzusszerű koncentráció-változások mérésére, és amely sikeresen került alkalmazásra pl. prekoncentrációs mintavételezésen alapuló ammóniamérésekben. A 3.6. fejezetben egy speciális 3 dimenziós rezonátorú kamrát mutatok be, amely két oldalán teljesen nyitott, de, a megfelelő rezonancia gerjesztésével, illetve differenciális mérési módszer alkalmazásával, a külső zajokkal szemben nagyfokú immunitást mutat. Bemutatom azokat a méréseket, melyek igazolják, hogy a mintavételezés teljes hiányának köszönhetően ezzel a kamrával nagy időfelbontású méréseket lehet végezni. Végül a teljesség kedvéért 3.7. fejezetben röviden bemutatom azt a 3 dimenziós rezonátorú kamrakonstrukciót, melyet munkám kezdetén alkalmaztam.

3.2. A longitudinális, differenciális fotoakusztikus kamra

Az első, általunk még a 90-es években alkalmazott longitudinális fotoakusztikus kamra viszonylag nagy érzékenysége mellett sem bizonyult alkalmasnak folyamatos

gázáramlás mellett történő mérésekre, mivel már egy alacsony térfogat sebességű gázáramlás is túlságosan nagy akusztikus zajt keltett, ezért a fotoakusztikus mérések időtartalmára a gázáramlást le kellett állítani [60]. Ezzel a leállított gázáramlásos üzemmóddal bizonyos komponensek esetében (pl. metán, szén-hidrogén) megfelelő pontosságú méréseket lehet végezni, ugyanakkor, pl. vízgőzmérések során a kamra falára adszorbeálódott vízgőzmolekulák folyamatosan deszorbeálódtak a megállított gázáramba, és így egy folyamatosan növekvő, bizonytalan vízgőz-koncentrációt hoztak létre a kamrában. Ez a jelenség meggátolta a nagypontosságú vízgőzmérések elvégzését a régi típusú longitudinális kamrával. A probléma kiküszöbölésére a továbbiakban az ún. differenciális (kétrezonátoros) kamrát alkalmaztuk [32]. Az alábbiakban ismertetem e kamra geometriáját, működését és tulajdonságait.

A kamra sematikus rajza illetve fényképe a 3.1. illetve 3.2. ábrán látható. A kamrában két darab egyforma geometriájú, egymással párhuzamosan elhelyezett csőszakasz található. A lézerfény a kamra egyik oldalán, egy kvarcüvegből készült, antireflexiós réteggel bevont ablakon keresztül lép a kamrába, áthalad az egyik csőszakaszon, amelyben fotoakusztikus jelet kelt, és a másik ablakon keresztül távozik. Mindkét csőszakaszban egy-egy mikrofon kerül elhelyezésre, melyek jelét egy differenciális erősítővel mérjük, amely a mikrofonok jelének különbségét erősíti és juttatja a mérőelektronika központi részébe, ahol a további jelfeldolgozás történik (lock-in detektálás vagy szinkronizált mintavételezés) a korábban ismertetettek szerint. A mikrofonok jelének differenciális mérésének következtében a környezeti zajok (azaz a külső forrásból származó zajok vagy a gázáramlás által keltett zaj), melyek lényegében azonos fázisban gerjesztik a rezonátorokban található mikrofonokat, kivonódnak, miközben a fotoakusztikus jel, mivel az csak az egyik rezonátorban keletkezik, lényegében nem változik a differenciális mérés során.



3.1. ábra: Egy longitudinális differenciális fotoakusztikus kamra sematikus rajza.



3.2. ábra. Longitudinális differenciális fotoakusztikus kamra fényképe.

A kamrában az első longitudinális módus gerjeszthető legnagyobb hatékonysággal, melynek frekvenciáját az 1.19. egyenlet alapján a következő képlet adja meg:

$$\mathbf{f}_0 = \frac{\mathbf{c}_s}{2(\mathbf{L} + \Delta \mathbf{L})} \tag{3.1.}$$

ahol ΔL az 1.26. képlet szerinti végkorrekció. Az első longitudinális módus gerjesztése során a kialakult állóhullám hullámhossza a rezonátor hosszának kb. kétszerese. A hossztengelyre

merőleges irányban az akusztikus tér a rezonátoron belül lényegében nem változik. A rezonancia jósági tényezője ~10. A mérőmikrofonok a rezonátorcsövek közepébe fúrt lyukakban helyezkednek el, ahol az első longitudinális módusnak maximuma van. A kamrán keresztül a mérés során folyamatos gázáramlás tartható fenn. A maximális térfogatáram sebesség, amely mellett a mérés zaja még nem nő meg jelentősen, kb. 0,5 liter/perc, ahogy az a 3.3. ábrán látható.



3.3. ábra. A longitudinális differenciális kamrában mért háttérzaj a gázáramlás sebességének függvényében.

A longitudinális differenciális kamra a rezonátor mellett a gázáramlás keltette zaj és a környezeti zaj csökkentését szolgáló akusztikus szűrőket is tartalmaz. Az alkalmazott akusztikus szűrő két, egyforma hosszú csőszakaszból áll, amelyek átmérője között többszörös legalább tízszeres különbség van. Az ilyen szűrő hatékonyan csökkenti a zajt az

$$f = \frac{c_s}{4 \cdot (L_{sz} + \Delta L)}$$
(3.2.)

frekvencia környezetében, ahol L_{sz} a szűrőt alkotó csövek hossza (m), azaz nagyjából azon a frekvencián, amelyhez tartozó hullámhossz a szűrőt alkotó csövek hosszának négyszerese, ezért az ilyen akusztikus szűrőket $\lambda/4$ -es szűrőnek is nevezik. Megfelelő tervezés mellett, azaz ha a szűrő csőszakasz hossza a longitudinális rezonátor hosszának kb. fele, teljesül, hogy az akusztikus szűrő a kamra rezonancia frekvenciájának közelébe eső zajokat szűrje ki.

A differenciális longitudinális kamra rezonátorának hosszát úgy választottuk meg, hogy a kamra rezonanciafrekvenciája az 5 és a 6 kHz közé essen, mivel, ahogy az 1.6. ábrán

látható, ebben a tartományban maximális az alkalmazott mikrofon érzékenysége, és ebben a frekvenciatartományban a környezeti akusztikus zajok spektrális teljesítménysűrűsége viszonylag alacsony. További előnye az erre a frekvenciatartományra tervezett kamráknak a viszonylag kis térfogat és az ebből adódó rövid válaszidő. A 3.4. ábrán látható kísérlet során a függőleges szaggatott egyenessel jelölt időpontokban hirtelen kb. 1000 ppm vízgőz-koncentrációváltozást idéztünk elő a longitudinális differenciális kamra bemenetén 200 cm³/perc áramlási sebesség mellett és vizsgáltuk a rendszer válaszát. A rendszer válaszideje kb. 20 másodpercnek adódott.



3.4. ábra. Longitudinális, differenciális fotoakusztikus kamra válasza hirtelen koncentrációváltozásra. A függőleges szaggatott vonalak jelzik a koncentrációváltozások időpontját.

A differenciális üzemmód igen fontos előnye, hogy jelentős mértékben megnöveli a rendszer védettségét a külső zajok által okozott túlvezérlésekkel szemben.

A 3.1. táblázatban összefoglalom a longitudinális differenciális kamra legfontosabb jellemző paramétereit.

Belső térfogat	25 cm^3	
Rezonátor térfogat	$0,5 \mathrm{cm}^3$	
Válaszidő	Kb. 20 másodperc (200 cm3/perc áramlási	
	sebesség esetén (függ a mért komponenstől	
Kamrakonstans	200 V/cm-1/W	
Jellemző zaj	200 nV (3 másodperces átlagolás mellett)	

3.1. táblázat. Az általunk használt longitudinális, differenciális kamra jellemző tulajdonságai.

3.3. A fotoakusztikus kamra rezonanciafrekvenciájának és érzékenységének hőmérséklet- és nyomásfüggése

A fotoakusztikus kamra rezonanciafrekvenciájának és érzékenységének hőmérsékletfüggése akkor vált számunkra jelentős, vizsgálandó problémává, amikor a fotoakusztikus rendszereinket terepi körülmények között kezdtük el alkalmazni, ahol a rendszerek a laboratóriuminál jóval nagyobb hőmérsékletingadozásnak vannak kitéve.

A fotoakusztikus kamra rezonanciafrekvenciája döntő mértékben a hangsebességen keresztül függ a hőmérséklettől, a hőtágulás okozta méretváltozás következtében fellépő rezonanciafrekvencia-változás elhanyagolható. A hangsebesség hőmérsékletfüggésére a következő képlet érvényes:

$$\frac{\mathbf{c}_{\mathrm{s}}}{\mathbf{c}_{0}} = \sqrt{\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_{0}}} \tag{3.3.}$$

ahol a sebesség m/s, a hőmérséklet K mértékegységben adandó meg, c_0 = 331,3 m/sec, T_0 =0 °C. A terepi mérési körülmények között jellemző működési hőmérséklettartományra (-20 +40 °C) a 3.3. egyenlet a következő képlettel közelíthető:

$$c_{s}(T) = 331,3\frac{m}{sec} + T \times 0,606\frac{m}{sec {}^{o}C}$$
 (3.4.)

A 3.4 és a 3.1. egyenlet alapján meghatározható az általunk alkalmazott longitudinális differenciális kamra rezonanciafrekvenciájának hőmérsékletfüggése [74]:

$$f(T) = f(T = 0^{\circ}C) + T \times 7,7 \frac{Hz}{^{\circ}C}$$
(3.5.)

A rezonanciafrekvencia 3.5. képlet szerinti hőmérsékletfüggését kísérletileg igazoltuk.

A hőmérsékletváltozás hatására akkor is tapasztalhatunk fotoakusztikus jelváltozást, ha a mérés során gondoskodunk arról, hogy a lézer modulációs frekvenciája folyamatosan megegyezzen a kamra rezonanciafrekvenciájával, és a mintavételezett gázban a mérendő komponens koncentrációja állandó. Ennek több oka is lehet. Egyrészt előfordulhat, hogy állandó belépő koncentráció mellett is változik a mérendő komponens koncentrációja a fotoakusztikus kamrában, ami elsődlegesen a rendszer gázkezelésében fellépő, erősen hőmérsékletfüggő adszorpciós/deszorpciós effektusok következménye. Amennyiben a mérendő komponens koncentrációja a fotoakusztikus kamrában állandó, még mindig tapasztalhatunk fotoakusztikus jelváltozást a hőmérsékletváltozás hatására. Kísérletileg bebizonyítottuk, hogy ebben az esetben a fotoakusztikus jel hőmérsékletfüggése a mikrofonérzékenység hőmérsékletfüggéséből adódik. Egy longitudinális differenciális

kamrára, amelyben a mérendő komponens koncentrációja állandó volt, kimértük a fotoakusztikus jel hőmérsékletfüggését, és az alábbi összefüggést találtuk:

$$PA(T) = PA(T = 25^{\circ}C) + (25 - T) \times 0.014 \frac{ppm}{^{\circ}C}$$
(3.6.)

A 3.6. összefüggés alkalmazhatóságát igazoló kísérletben egy fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer kamrájának hőmérsékletét változtattuk kontrollált módon, miközben a vízgőz-koncentrációt egy referenciaműszerrel (tükrös harmatpont-mérő) is mértük. A kísérlet eredménye a 3.5. ábrán látható: a 3.6. szerinti korrekció alkalmazása nélkül a fotoakusztikus módszerrel mért vízgőz-koncentráció jelentősen eltér a tükrös harmatpontmérő által mérttől, míg a korrekció alkalmazása után a két rendszer által mért vízgőz-koncentráció jó közelítéssel megegyezik.



3.5. ábra. A fotoakusztikus rendszerrel mért vízgőz-koncentráció hőmérsékletkorrekció nélkül (vékony fekete szaggatott vonal), hőmérsékletkorrekcióval (vékony piros folytonos vonal), illetve a tükrös harmatpontmérővel mért vízgőz-koncentráció (vastag kék vonal).

E kísérletek elvégzése után az állandó hőmérsékleten működő kamrák alkalmazására törekedtem. Egy megfelelően hőszigetelt fotoakusztikus kamra hőmérséklete kb. 0,2 °C pontossággal állandó értéken tartható egy szabályozott fűtőrendszer, egy PT100-as hőmérő és egy szabályozó elektronika alkalmazásával. A kamra hőmérsékletét célszerű minél alacsonyabb értéken tartani, mivel a 3.6. képlet szerint a mikrofonérzékenység fordítva arányos a hőmérséklettel. Azt, hogy milyen értéken stabilizáljuk a kamra hőmérsékletét, megszabja egyrészt a környezeti hőmérséklet változási tartománya (értelemszerűen nem lehet

egy csak fűtésre alkalmas rendszerrel a kamra hőmérsékletét alacsonyabb értéken stabilizálni, mint a legmagasabb előforduló környezeti hőmérséklet), másrészt az, hogy mekkora a mérendő gázban a kondenzálódó komponensek koncentrációja (a kamra hőmérsékletén nem érheti el vagy haladhatja meg a mérendő komponens koncentrációja az adott hőmérsékletre jellemző telítési koncentrációt). A mikrofon hőmérsékletének növelésének határt szab a gyártó által megadott maximális mikrofonhőmérséklet, amit túllépve a mikrofon károsodhat. Az általunk használt kamrára ez az érték 63 °C. Amennyiben a kondenzáció elkerülése miatt magasabb hőmérsékletre kell fűteni a kamrát, akkor a mikrofont megfelelő módon el kell választani a kamratesttől, amire egy megoldást a 3.5. fejezetben mutatok be.

A fotoakusztikus jel nagyságát a gázminta hőmérséklete mellett a nyomása is jelentős mértékben befolyásolja. A fotoakusztikus jel nyomásfüggése elsősorban a repülőgépes vízgőzmérő rendszer fejlesztése során jelentett igen komoly kihívást méréstechnikai szempontból [69], mivel ebben az alkalmazásban a mért gáz (atmoszférikus levegő) nyomása széles tartományban és gyorsan változik a talajszinten jellemző kb. 1000 mbar és a repülési magasságban uralkodó 200 mbar között. Munkám során megvizsgáltam a fotoakusztikus jel nyomásfüggésének okait, és megállapítottam, hogy a fenti nyomásfüggés az alábbi effektusok következménye:

• A mérendő komponens elnyelési vonalának alakja (elsősorban a vonal szélessége) jelentős nyomásfüggéssel bír. Az 1.17. ábrán látható, hogy egy olyan moduláció (amit az ábrán a vízszintes nyíl reprezentál), amely alacsony nyomáson teljes mértékben áthangolja a lézer hullámhosszát az elnyelési vonal maximumáról a vonal széléig, magasabb nyomáson nem biztosít elegendő mértékű modulációt.

• A kamra jósági tényezője is változik a nyomás függvényében.

• Végül a mikrofon érzékenysége is erősen nyomásfüggő, amit a későbbiekben ismertetett módon határoztam meg.

Az alábbiakban bebizonyítom, hogy a fotoakusztikus jel nyomásfüggését döntő részben valóban e három effektus okozza.

A fotoakusztikus rendszer nyomásfüggő érzékenységét (ami a vizsgált anyag egységnyi koncentrációja által generált jel) a következő egyenlet formájában írhatjuk fel:

$$s(p) = \frac{PA(p)}{c} = M(p) \times \frac{(\gamma - 1)}{A \times \Delta f(p) \times 2\pi} \times \frac{2}{T_D} \int_{-T_D/2}^{T_D/2} P(t) \cdot \alpha(p, t) \cdot \cos(2\pi f_D t) dt \quad (3.7.)$$

ahol s(p) a fotoakusztikus rendszer érzékenysége, PA(p) a mért mikrofon jel, c a fényelnyelő molekulák koncentrációja, M(p) a mikrofon érzékenysége, A a fotoakusztikus rezonátor

keresztmetszeti felülete, $\Delta f(p)$ a rezonancia félérték-szélessége, P(t) a pillanatnyi fényteljesítmény, $\alpha(p,t)$ a pillanatnyi optikai abszorpció, f_D a lézer modulációs frekvencia, T_D a lézer modulációs frekvencia reciproka, azaz a modulációs periódusidő.

A továbbiakban a fotoakusztikus jel nyomásfüggésében célszerű szétválasztani azokat a járulékokat, amelyek a vizsgált gázkomponens (jelen esetben vízgőz) optikai abszorpciójának, illetve amelyek a fotoakusztikus kamra akusztikus tulajdonságainak nyomásfüggéséből származnak. A 3.7. képlet szerint ez utóbbi járulék a mikrofon nyomásfüggő érzékenységének és az akusztikus rezonancia félérték-szélességének hányadosaként írható le, és a továbbiakban a fotoakusztikus jel akusztikus érzékenységének (*AS*) neveztem el, amely értelemszerűen nyomásfüggő:

$$AS(p) = \frac{M(p)}{\Delta f(p)}$$
(3.8.)

Az akusztikus érzékenység meghatározására első lépésben megmértem a rezonanciagörbe félérték-szélességének nyomásfüggését és a 3.6. ábrán látható függést kaptam. A félérték-szélesség nyomásfüggésének oka az akusztikus veszteségi mechanizmusok nyomásfüggése.



3.6. ábra. A rezonanciagörbe félérték-szélességének nyomásfüggése.

A mikrofonérzékenység nyomásfüggésének meghatározására egy újabb mikrofont építettünk a fotoakusztikus kamrába, melyet az egyik rezonátorcsőben helyeztünk el a cső végétől negyed csőhossz távolságra. Ezt a mikrofont, amelynek az M érzékenysége feltételezésünk szerint megegyezik a mérőmikrofon érzékenységével, hangszóróként

működtettem, azaz a kamra rezonanciafrekvenciáján szinuszos jellel gerjesztettem. A mérőmikrofon jele *(MMJ)* feltételezésem szerint a 3.9. összefüggéssel írható le:

$$MMJ(p) = M(p) \times M(p) \times Q(p) = M(p) \times M(p) \times \frac{f_r}{\Delta f(p)}$$
(3.9.)

ahol feltételezzük, hogy a két azonos típusú mikrofon ugyanazzal a nyomásfüggő M érzékenységgel rendelkezik, amely független attól, hogy a mikrofont hangforrásként vagy detektorként használjuk (ez az ún. akusztikai reciprocitás elve) és Q a rezonátor jósági tényezője. A 3.9. képlet szemléletes jelentése, hogy annál nagyobb akusztikus jelet mérünk a mikrofonos gerjesztés esetében, minél érzékenyebb a mérőmikrofon, a gerjesztő mikrofon egységnyi elektromos gerjesztésre minél nagyobb akusztikus jelet generál (amit szintén a mikrofonérzékenységgel lehet kifejezni), illetve minél nagyobb a rendszer jósági tényezője (amit a 3.9. képletben értelemszerűen csak egyszer, a detektáláshoz kapcsolódóan kell figyelembe venni). A mérőmikrofon jelét a nyomás függvényében megmérve, illetve a félérték-szélesség 3.4. ábra szerinti nyomásfüggését felhasználva a 3.9. képlet segítségével az M mikrofonérzékenység, majd a 3.8. képlet segítségével az AS akusztikus érzékenység meghatározható. A 3.7. ábrán látható e két mennyiség a nyomás függvényében úgy, hogy minden mérési pont az 1000 mbar nyomáson mért értékkel normált.



3.7. ábra. Az 1000 mbar nyomáson mért értékkel normál mikrofonérzékenység (fekete négyzet) és a 3.8. képlet szerinti akusztikus érzékenység (piros háromszög) a nyomás függvényében.

Ha a fotoakusztikus rendszer érzékenységének nyomásfüggését valóban a fentebb felsorolt három effektus okozza, akkor egy olyan lézermoduláció alkalmazása esetén, amellyel az optikai abszorpció nyomásfüggése elhanyagolható, a 3.7. egyenlet nyomásfüggése teljes mértékben leírható lesz az akusztikus érzékenység nyomásfüggésével.

Ez az eset legalábbis közelítően megvalósítható egy olyan moduláció alkalmazásával, ahol a lézermodulációs paraméterek minden esetben az adott nyomásra optimalizáltak, azaz praktikusan a lézeráram modulált komponensét minden nyomáson hozzáigazítjuk az abszorpciós vonal szélességéhez. Ilyen, nyomásonként változó modulációs paraméterekkel megmértem а fotoakusztikus rendszer érzékenységét, és mérés eredményét а összehasonlítottam az akusztikus érzékenység nyomásfüggésével oly módon, hogy minden nyomásra pontpárokat képeztem a fotoakusztikus, illetve a normált akusztikus érzékenységekből. Ezeket a pontpárokat ábrázolva (3.8. ábra) látható a két érzékenység közötti lineáris összefüggés, amely bizonyítja, hogy a fotoakusztikus rendszer nyomásfüggése ténylegesen az fentebb felsorolt effektusok következménye.



3.8. ábra: A fotoakusztikus érzékenység a normált akusztikus érzékenység függvényében különböző nyomásokon (a csökkenő érzékenységek jellemzően csökkenő nyomásokhoz tartoznak). A fotoakusztikus érzékenységet minden nyomásra külön-külön optimalizált modulációs paraméterekkel határoztam meg.

3.4. Magas hőmérsékletű mérésekre alkalmas fotoakusztikus kamra

Németországi munkám során témavezetője voltam egy PhD munkának, melynek célja egy olyan fotoakusztikus rendszer kifejlesztése volt, amely alkalmas fafelületekre felhordott festékrétegekben található gombaölő hatású pentaklór-fenol (PCP, CAS: 87-88-5) koncentrációjának mérésére [75,76]. A múlt század ötvenes-hatvanas éveiben nagy számban építettek olyan házakat Németországban, melyekben a faanyagot ezzel a szerrel kezelték, és mivel a PCP elégetése során rendkívül toxikus gázok keletkezhetnek, a bontott faanyag PCP tartalmának mérése, és a magas koncentrációjú minták speciális ártalmatlanítása szükségessé vált. Az általunk kifejlesztett mérőrendszerben a fafelületről történő mintavételezés az ún. termo-deszorpciós módszerrel történik, azaz a fotoakusztikus rendszer része egy halogén lámpa, amely a fafelületet megvilágítva azt kb. 200 °C hőmérsékletre fűti. Az eltávozó gázokat és gőzöket egy vákuumpumpa segítségével egy fotoakusztikus kamrába juttatta a rendszer, amely a megfelelő hullámhosszú (1,44 µm) lézer alkalmazásával alkalmas a PCP koncentráció meghatározására. Mivel a PCP gőznyomása rendkívül alacsony, ezért annak megakadályozására, hogy a minta valamely komponense kondenzálódjon a mérőkamrában, emelt hőmérsékletű kamrát (kb. 220 °C) kellett alkalmazni. Az általunk használt mikrofon azonban csak kb. 60 °C hőmérsékletig működőképes, ezért a mikrofont el kellett választani a fűtött kamrától. E célból egy vékony (1/8" külső átmérőjű), 200 mm hosszúságú rézcsövet illesztettem a mikrofon és a fotoakusztikus kamra rezonátora közé. Továbbá a kamrát a lehető legkompaktabbá kellett tenni, elkerülendő a hidegpontok kialakulását a gázkezelésben, különösen a rezonátor előtt. A 3.9. ábrán látható az általam megtervezett kamrakonstrukció. A kamra hengeres alakú réztömbben került kialakításra, a henger körül fűtőköpenyt alkalmaztam. A kamra ablakait besüllyesztettem a kamratestbe, így biztosítva azok fűtöttségét. Optimalizáltam a rendszer különböző elemeit, azaz meghatároztam az akusztikus szűrők legkisebb méretét, amellyel még a megfelelő szűrőhatás biztosítható, illetve a mikrofont elválasztó csőszakasz hosszát, amely kellő távolságot biztosít a mikrofon és a kamratest között, azaz még huzamosabb működés esetén sem melegszik a mikrofon a kritikus 60 °C hőmérséklet fölé, ugyanakkor a kamrával végzett mérések jel/zaj viszonya közelíti a differenciális longitudinális kamrával végzett mérésekét. A végleges konstrukcióban a bemutatott kamrával magas hőmérsékleten végzett mérések jel/zaj viszonya kb. a fele a differenciális longitudinális kamrával szobahőmérsékleten végzett mérésekének.

dc_197_11



3.9. ábra. A termo-deszorpciós mintavevő egység és a 220 °C hőmérsékletig működőképes kiemelt mikrofonos fotoakusztikus kamra sematikus rajza. Az ábrán a következő rövidítéseket alkalmaztam. TDH: termo-deszorpciós fej, QG:, HL halogén lámpa, CT: összekötő csőszakasz, LB: fénynyaláb, W: ablak, AF: akusztikus szűrő, CR: központi rezonátor, ST': elválasztó csőszakasz, HB: fűtőköpeny, EM: elektrét mikrofon.



3.10. ábra. Magas hőmérsékleten üzemeltetett fotoakusztikus kamrával és termo-deszorpciós mintavételezéssel mért fotoakusztikus jel, fafelületre különböző mennyiségben felhordott PCP szennyezés esetén. (Fekete négyzet: 7,7 mg, piros kör: 3,9 mg, zöld háromszög: 2,3 mg, kék üres kör: 0,5 mg, fekete vonal: háttérjel.)

Az összeépített rendszert fafelületre különböző mennyiségben felhordott PCP tartalmú festékek mérésével teszteltük. A mérések során mért fotoakusztikus jel az idő függvényében a 3.10. ábrán látható. Valódi, házbontásból származó famintákon is végeztünk méréseket, melyekben referenciamódszerként GC-MS (gázkromatográf – tömeg-spektrométer) detektort alkalmaztunk. Mindkét esetben a mért fotoakusztikus jel (pontosabban a görbe alatti terület) széles tartományban lineáris módon függött a fafelületre felvitt PCP koncentrációjától és a legkisebb kimutatható felületi PCP koncentráció kb. 10 μ g/cm² értéknek adódott, ami lényegesen alacsonyabb, mint a tipikus mértékben szennyezett minták esetében mért koncentráció értékek.

3.5. Rövidített válaszidejű longitudinális kamra

Az általam a legtöbb mérésben alkalmazott longitudinális differenciális kamra válaszideje kb. 20 másodperc, konkrét értéke többek között függ a mért komponens adszorpciós/deszorpciós tulajdonságaitól, a kamra hőmérsékletétől és a gázáramlási sebességtől. Míg a legtöbb alkalmazás során ez a válaszidő elegendően rövidnek bizonyult, néhány alkalmazás során felmerült a válaszidő rövidítésének igénye. Különösen az olyan alkalmazásokban fontos a válaszidő csökkentése, ahol a mérendő komponens egy lassú gázáramban impulzusszerűen érkezik a fotoakusztikus kamrába [77-79].

Az egyik ilyen alkalmazásban a fotoakusztikus kamra elé egy gázkromatográf oszlopot helyezünk el növelve a fotoakusztikus mérés szelektivitását. A gázkromatográf oszlopán a gázminta komponensei különböző idő alatt haladnak keresztül. A szétvált komponenseket ezután a fotoakusztikus kamrában megnövelt szelektivitással lehet detektálni. A gázkromatográfiás szétválasztás megnövelheti például a szénhidrogének fotoakusztikus mérésének szelektivitását. Mivel a közeli infravörös tartományban a szénhidrogének lényegében ugyanazon a hullámhossztartományon nyelnek el (az 1.19. ábrán látható módon az 1,68 µm hullámhossz környékén), és mivel minél nagyobb atomszámú egy szénhidrogén molekula, annál kevésbé karakterisztikus az elnyelési spektruma, ezért a szénhidrogén komponenseket (elsősorban a nagy atomszámú komponenseket) nehéz egymástól megkülönböztetni a fotoakusztikus módszer segítségével. A gázkromatográfiás oszlopon szétváló szénhidrogén komponensek különböző időkéséssel érkeznek a fotoakusztikus kamrába, ahol a fotoakusztikus jelben időben többé-kevésbé elkülönülő csúcsokat generálnak. Az időkésésből azonosítható az aktuálisan mért komponens, míg a csúcs alatti terület arányos a komponens koncentrációjával. A fotoakusztikus kamra válaszidejének csökkentése egy

66

ilyen alkalmazás során azért fontos, hogy a különböző komponensek fotoakusztikus jele egymástól minél jobban elkülönüljön, megkönnyítve mind a komponensek azonosítását, mind a koncentrációmérést.

A longitudinális, differenciális kamrában a rezonátor viszonylag kisméretű, ugyanakkor a gázmintának a rezonátorba történő belépés előtt át kell haladnia a viszonylag nagy térfogatú és felületű akusztikus szűrőkön, ahol az adszorpciós/deszorpciós effektusok hatására a koncentráció megváltozhat, és a koncentráció-impulzus kiszélesedhet. Ezért célszerűnek látszott a fotoakusztikus kamra konstrukciójának megváltoztatása a 3.11. ábrának megfelelően. Longitudinális, de nem differenciális kamra konstrukciót alkalmaztam (mivel az alacsony gázáramlás nem okoz jelentős akusztikus zajt és ezen alkalmazás során a külső zajok hatása sem jelentős), amelyben a mérendő komponens nem az akusztikus szűrőn keresztül, hanem közvetlenül, egy ~1 mm átmérőjű lyukon keresztül kerül bevezetésre a fotoakusztikus kamra rezonátorába.



3.11. ábra: A rövidített válaszidejű longitudinális fotoakusztikus kamra sematikus rajza. A: rezonátor, B: mérőmikrofon, C: lézerfény, D: ablak, E: λ/4 akusztikus szűrő, F: gáz be- és kivezető nyílások.

Mérésekkel bizonyítottuk, hogy ez a módosítás jelentősen csökkenti a kamra válaszidejét és a komponensekhez tartozó csúcsok jóval élesebbé és így jobban elkülöníthetővé váltak (3.12. és 3.13. ábra).



3.12. ábra. Metán fotoakusztikus gázkromatográfiás mérése a hagyományos (fekete szaggatott vonal) és a csökkentett válaszidejű (piros folytonos vonal) fotoakusztikus kamrával.



3.13. ábra. Metán, etán és propán fotoakusztikus gázkromatográfiás mérése a hagyományos (fekete szaggatott vonal) és a csökkentett válaszidejű (piros folytonos vonal) fotoakusztikus kamrával.

Egy másik alkalmazás, ahol célszerűnek bizonyult a longitudinális kamra válaszidejének rövidítése, a mintadúsítással történő ammóniamérés volt [77-79]. Ezen alkalmazás során nagymennyiségű gázmintából kinyert és a dúsító abszorberben felhalmozódott ammóniát a prekoncentrációs cső felfűtése után folyamatos gázáramlással juttatjuk a mérőkamrába. A dúsító adszorber fűtésével kapott gázminta mindössze néhány 10

cm³ térfogatú, és ammóniatartalma viszonylag magas, néhány ppm. A méréshez ezt a gázmintát a lehető legkisebb veszteséggel kell a fotoakusztikus kamrába juttatni, amit elsősorban az adszorpciós-deszorpciós folyamatok nehezítenek. Ezért bizonyult célszerűnek a gázkromatográfiás mérésekhez alkalmazott fotoakusztikus kamra használata e mérések során.

3.6. Nyitott fotoakusztikus kamra

A hagyományos optikai abszorpciós spektroszkópiai mérési módszer talán legfigyelemreméltóbb tulajdonsága, hogy alkalmas mintavételezés nélküli mérések végzésére is [80, 81]. Ilyen alkalmazások során a szabad térben elhelyeznek egy fényforrást, és attól bizonyos távolságra egy detektort. Ha a fényforrás hullámhosszát ráhangolják a mérendő komponens elnyelési vonalára, a detektor által mért jelből, a fényút hosszából, a Beer-Lambert törvényt figyelembe véve, kiszámítható a fényút mentén a mérendő komponens átlagos koncentrációja. Ezt az ún. "open-path" (nyitott fényutas) mérési elrendezést alkalmazzák pl. a talaj és a légkör közötti gázkicserélődési folyamatok nyomkövetésére, ahol a kicserélődés turbulens áramlás révén rövid időskálán történik, és ezért gyors, mintavételezés nélküli mérésekre van szükség. Az ilyen alkalmazások során elvárás a mérőrendszerrel szemben, hogy a rendszer válaszideje hirtelen koncentrációváltozások esetén legyen kevesebb, mint 100 milliszekundum, továbbá a rendszerrel másodpercenként legalább 10 mérést lehessen végezni, ami a nyitott utas optikai abszorpciós spektroszkópia segítségével megvalósítható.

Szemben a nyitottutas optikai abszorpciós rendszerrel, a fotoakusztikus módszeren alapuló mérőrendszerek tipikusan mintavételezésen alapulnak, ami kizárja az ilyen rendszerek alkalmazását pl. a fent említett gyors fluxusmérésekben, mivel a mintavételezés, mintatovábbítás megengedhetetlen mértékben megnöveli a rendszer válaszidejét. Értelemszerűen egy nyitott, mintavételezés nélküli fotoakusztikus kamra esetében a mintatovábbító egység koncentrációmódosító és méréskésleltető hatásai nem lépnének fel, és egy ilyen rendszer alkalmas lehet pl. fluxusmérések végzésére. Ugyanakkor egy ilyen kamra esetében gondoskodni kell arról, hogy a külső zajok a lehető legkevésbé zavarják meg a fotoakusztikus mérést, illetve a lézerfény elnyelődés által keltett akusztikus energia minél kevésbé sugárzódjon ki a rezonátorból. Az általam javasolt kamrakonstrukcióban a fenti problémákat úgy kezeltem, hogy olyan akusztikus rezonanciára optimalizáltam a rendszer működését, amelynek a rezonátor szabad térbe nyíló két végén nyomás-minimuma (csomópontja) van. A külső zajok zavaró hatásának csökkentésére pedig a differenciális

69

mérés elvét alkalmaztam, azaz a rezonátorban elhelyeztem két mikrofont oly módon, hogy a lézerrel gerjesztett fotoakusztikus jelet a két mikrofon ellentétes fázissal érzékelte, így a mikrofonok jelének differenciális mérése során a fotoakusztikus gerjesztésből származó jelek erősítették egymást, miközben a külső zajok, amelyek közel azonos fázisban estek a két mikrofonra részben vagy egészben kioltódtak.

Az általam javasolt fotoakusztikus kamra egy mindkét végén nyitott hengerrezonátor [43]. Mivel a külső zajok elnyomása egy ilyen zajkitett rendszerben kritikus fontosságú, ezért a kamra geometriáját úgy optimalizáltam, hogy a gerjesztendő módus rezonanciafrekvenciája kb. 10 kHz legyen, így – a környezeti zajokra jellemző 1/f-es frekvenciafüggés következtében – a rendszer kevésbé zajkitett, mint az általában általam alkalmazott 5-6 kHz-es frekvenciatartományban. A gerjesztett rezonancia a kamra (0,2,1) módusa, azaz a második azimutális és első longitudinális módus kevert módusa (3.14.ábra). E módusnak egyrészt nyomáscsomópontja van a rezonátor végein, így minimalizálva a szabad végeken kisugárzott akusztikus energiát, másrészt az alkalmazott második azimutális módus jellege lehetővé teszi a differenciális mérés alkalmazását, mivel a kamra palástján 90° fokban elhelyezett mikrofonok által érzékelt fotoakusztikus jel fázisában 180°-os különbség van. Továbbá a 3.14. ábrán látható, hogy a kamra tervezése során figyelembe vettem az ún. átfedési integrállal kapcsolatban leírtakat: a rezonátoron keresztbe haladó lézer mindvégig azonos fázisban gerjeszti az azimutális módust, így maximalizálva az átfedési integrált.

(a)



(b)



3.14. ábra. A nyitott fotoakusztikus rezonátorban kialakuló (0,2,1) módusra jellemző (a) hosszirányú (longitudinális) és (b) keresztmetszeti (azimutális) nyomáseloszlás. Az (a) ábrán a vastag szaggatott vonal jelöli a lézernyaláb útvonalát. A (b) ábrán vékony szaggatott vonal jelöli az akusztikus nyomáscsomópontokat, a "+" és "–" jelek a relatív fázisviszonyokat jelölik.

A fentiekben ismertetett tervezés alapján elkészített kamra fényképe a 3.15. ábrán látható.



3.15. ábra. A nyitott fotoakusztikus kamra fényképe.

A differenciális mérés hatékonyságának bizonyítására felvettem és a 3.16. ábrán bemutatom a két mikrofonnal külön-külön mért jelek frekvencia spektrumát (piros és fekete görbék), illetve a két mikrofon differenciális működtetése során mért jel frekvencia

spektrumát (kék görbe). Látható, hogy amíg a fotoakusztikus jel (a 3.16. ábrán a 10 kHz feletti éles csúcs) a differenciális üzemmód hatására nem csökken (bár, itt nem részletezett okokból a várttal ellentétben nem is nő), a zaj szempontjából kritikus 1000-6000 Hz között tartományon átlagosan egy nagyságrenddel kisebb a differenciális mérés zaja az egymikrofonos mérésekéhez képest, megakadályozva a mérés során a lock-in erősítő túlvezérlődését.



3.16. ábra. A mikrofonok jeleinek spektrális intenzitásának eloszlása a frekvencia függvényében kétmikrofonos, differenciális (kék színű görbe) és egymikrofonos mérési elrendezésben (fekete és piros színű görbék).

A rendszer kalibrációja során bebizonyosodott, hogy a kamrakonstans értéke megfelel az 1.27. egyenlettel megadott összefüggésnek, és a kamra a kamrakonstans kisebb értékétől eltekintve a zárt kamrákra jellemző jel/zaj viszonnyal bír. (Megjegyzés: a kamrakonstans azért kisebb, mert a rezonátor átmérő lényegesen nagyobb, mint a longitudinális differenciális kamra esetében.)

A továbbiakban az általam kifejlesztett fotoakusztikus rendszerrel vízgőzméréseket végeztem, oly módon, hogy a rendszert összehasonlítottam egy LI-840 típusú (LI-COR Biosciences Inc.), optikai abszorpciós elven működő, szén-dioxid és vízgőz folyamatos mérésére alkalmas mérőberendezéssel. A referenciaműszer, amely akár terepi körülmények között, széles koncentrációtartományban, rövid válaszidővel működtethető, kiválóan alkalmas a nyitott kamrás fotoakusztikus rendszer dinamikus tulajdonságainak vizsgálatára. A referenciaműszer mintavételező egységét közvetlenül a nyitott fotoakusztikus kamra mellett
helyeztük el. Adott periódusidővel forgó ventilátor légáramába helyeztük a két műszert, valamint a ventilátor és a kamra közé szobahőmérsékletű vízzel töltött edényt tettünk. A mérések eredménye a 3.17. ábrán látható. A két műszer által mért, dinamikusan változó koncentrációk között jó egyezést tapasztaltunk, ami igazolja a nyitott kamra alkalmazhatóságát.



3.17. ábra. Gyors vízgőz-koncentráció mérés a nyitott fotoakusztikus kamrával (fekete folytonos vonal kör alakú szimbólumokkal: fotoakusztikus rendszer, piros folytonos vonal négyzet alakú szimbólumokkal: referenciarendszer).

3.7. Egyéb a fotoakusztikus kamrák fejlesztéséhez kapcsolódó eredményeim

Dolgozatomban terjedelmi okokból nem áll módomban részletesen ismertetni valamennyi, a fotoakusztikus kamrákhoz, illetve a fotoakusztikus jelkeltés modellezéséhez kapcsolódó munkámat. Ezért jelen fejezetben röviden összefoglalom ez irányú munkám egyéb eredményeit:

• Egy nagy jósági tényezőjű azimutális fotoakusztikus kamrához speciális akusztikus szűrők tervezésében, tesztelésében és alkalmazásában vettem részt (3.18. ábra) [41]. A szűrők a gázáramlás szempontjából nyitottak, azaz a szűrők végén nincsenek optikai ablakok, így a kamra környezetéből a gáz a szűrőkön keresztül bejuttatható a kamra belsejébe. Mivel a szűrők biztosítják a kamra nagy akusztikus impedanciájú lezárását, így a kamrában a fotoakusztikus jelenség révén keltett akusztikus hullámok nem távoznak a kamrából, illetve a külső akusztikus zajok nem jutnak be a kamrába, ezáltal biztosítva a kamrával elvégzett

fotoakusztikus mérések kiváló jel/zaj viszonyát. Az optikai ablakok hiányának köszönhetően a kamra gyakorlatilag tetszőleges fényforrással használható, míg egy optikai ablakokkal ellátott kamra az ablak anyagának korlátozott hullámhossz-tartományú áteresztőképessége miatt jellemzően csak egyfajta fényforrással használható. E kamrát sikeresen alkalmaztuk pl. CO₂ lézeres fotoakusztikus mérésekben.



3.18. ábra. Nyitott, akusztikus szűrőkkel ellátott fotoakusztikus kamra.

• Részt vettem egy elektronika és egy mérési módszer kidolgozásában, amelynek segítségével a lézermodulációs frekvencia folyamatosan az előző pontban említett azimutális kamra nagy jósági tényezőjű rezonanciafrekvenciáján volt tartható [41].

• Az előbb említett azimutális kamrát egy lézerrezonátor belsejében elhelyezve a kamra ablakai nem okoznak optikai veszteséget, illetve nem változtatják meg a fény terjedési irányát, ezért a kamra kiválóan alkalmas optikai rezonátoron belüli, azaz ún. "intra-cavity" üzemmódra. Mivel a külső rezonátoros lézerekben a rezonátoron belüli fényteljesítmény jelentősen meghaladhatja az abból kilépő teljesítményt, ezért egy Littrow típusú lézerbe, amelyben a rezonátor fizikai hossza megközelítette az 1 métert, egy nyitott (ablaknélküli) fotoakusztikus kamrát helyeztünk el, és vizsgáltuk a vízgőzkimutatás lehetőségét. A 3.19. ábrán látható a megépített intra-cavity fotoakusztikus rendszer. Problémaként jelentkezett, hogy a lézert nem lehetett a vízgőzvonalak maximumára hangolni, mert ott túlságosan megnőtt a lézerrezonátor vesztesége. Ez a probléma természetesen nem az alkalmazott alapötletből, azaz a nyitott kamra intra-cavity működéséből származik, azaz az általam javasolt elrendezés alkalmas lehet egyéb gázok mérésére, bár meg kell jegyezni, hogy a külső

rezonátoros diódalézer esetében a teljesítménynövekedés a rezonátoron belüli üzemmód hatására nem túl jelentős (mivel a rezonátor alacsony jósági tényezőjű) [61].



3.19. ábra. Optikai rezonátorba elhelyezett ablaknélküli fotoakusztikus kamrán alapuló vízgőzmérő rendszer. RM: reflexiómentes bevonat.

• Részt vettem egy olyan kamratervező program kidolgozásában és elkészítésében, amely alkalmas a fotoakusztikus kamrában a fényelnyelődés hatására keletkező jel, a kamra ablakán fellépő fényelnyelődés hatására keletkező háttérjel, illetve a kamrába a környezetből bejutó zaj hatására keletkező háttérzaj modellezésére. A modellezés az akusztikus-elektronikus tápvonal analógián alapul, alkalmas egy, illetve háromdimenziós kamrák modellezésére is. Munkám során gyakran használtam e programot kamratervezés céljából.

• Modellt fejlesztettem ki a szilárd, réteges szerkezetű anyagokban történő fényelnyelődés hatására fellépő termikus és akusztikus hullámok modellezésére az ún. fototermoelasztikus mátrix bevezetésével [83,84]. E modell alkalmas többek között a

fotoakusztikus kamra ablakában keletkező fotoakusztikus háttérjel részletes vizsgálatára, de a modell anyagvizsgálati módszerek modellezésére is használható [85].

4. A fotoakusztikus rendszerek megbízhatóságát növelő speciális eljárások, módszerek

4.1. Bevezetés

Ahhoz, hogy egy fotoakusztikus rendszer alkalmas legyen a mérendő komponens vagy komponensek koncentrációjának megbízható mérésére, számos szempontból optimalizáltnak kell lennie. Működése közben folyamatosan biztosítani kell a lézer hullámhosszának az előre meghatározott értéken (értékeken) tartását, illetve a lézer modulációs frekvenciájának egybeesését a kamra rezonanciafrekvenciájával (néhány speciális esettől eltekintve). E két feladatra általam kifejlesztett gyors és pontos eljárásokat ismertetek a 4.2. illetve 4.3. fejezetekben. Amennyiben a mérendő gáz nyomása változik a kamrában, ezt a változást figyelembe kell venni a koncentrációszámolás során, illetve amennyiben egyetlen lézermodulációs paraméter-beállítással a mérés érzékenysége bizonyos nyomásokon megengedhetetlen mértékben lecsökken, a nyomás függvényében különböző modulációs paramétereket kell alkalmazni. Egy olyan eljárást ismertetek a 4.4. fejezetben, amellyel nyomásfüggő modulációs paraméterek alkalmazásával a rendszer érzékenysége a teljes mérési nyomástartományban megnövelhető. A dolgozat 1.1.1. fejezetében ismertetett 1.9. egyenlet szerint a gerjesztett molekula ütközéses relaxációja az alapállapotba a legtöbb esetben jóval rövidebb idő alatt lejátszódik, mint a fény moduláció periódusideje. Azonban előfordulnak olyan esetek, amikor a relaxáció összemérhető idejű a moduláció periódus idejével, és fellép a molekuláris relaxáció jelensége. Ebben az esetben az effektust megfelelő módon figyelembe kell venni a koncentrációszámítás során, illetve szükség és lehetőség szerint meg kell változtatni a gázkeverék összetételét oly módon, hogy a relaxációs effektus megszűnjön. A szén-dioxid 1,43 µm hullámhosszon történő mérését mutatom be az adott szempontok szerint a 4.5. fejezetben. Összetett gázok esetén, amennyiben a mérés hullámhosszán több komponens is elnyel, a fotoakusztikus méréseket szükség szerint több hullámhosszon kell elvégezni, illetve a mérési feladat bonyolultságától függően multi-komponens eljárásokat kell alkalmazni, amint azt a 4.6. fejezetben tárgyalom. Bizonyos esetekben a spektrális interferencia annyira megbonyolítja a mérést, hogy a megbízható koncentrációmérés csak úgy végezhető el, ha a mérés során ismétlődően null-gázt állítunk elő. A 4.7. fejezetben ismertetem azokat a méréseinket, ahol ennek az eljárásnak az alkalmazására volt szükség.

Végül a 4.8. fejezetben tárgyalom, hogy hogyan kell egy komplett fotoakusztikus rendszer működését felépíteni, miközben az itt felsorolt eljárásokból akár többet is megvalósítunk a rendszer működtetése során.

4.2. Lézer-hullámhossz stabilizálás

A diódalézerek alkalmazása során zavaró problémaként jelentkezett a fényforrások hullámhosszának lassú változása, az ún. öregedési effektus, amelynek eredményeként ugyanazon lézermodulációs paraméterek használata mellett a lézer hullámhossza folyamatosan változik. (Fontos megjegyezni, hogy ez az effektus akkor is fellép, ha a lézer talphőmérséklete stabilizált, azaz az effektus nem a környezet hőmérsékletének változásához, hanem valószínűleg a diódalézer anyagában lejátszódó irreverzibilis folyamatokhoz köthető.) Tapasztalataink szerint egy vízgőz mérésére kifejlesztett (tehát nem telekommunikációs célú), optikai szálba csatolt, butterfly tokozatú lézer hullámhossza rossz esetben néhány ezred nanométerrel hangolódik el egyetlen hét alatt. Ez látszólag kis változás, azonban elegendő ahhoz, hogy a lézer jelentős mértékben lehangolódjon a vízgőzvonalról. Megjegyzendő, hogy telekommunikációs célra gyártott lézerek esetén az öregedési effektus általában ennél lényegesen kisebb. Értelemszerűen a fotoakusztikus rendszer megbízható működéséhez elengedhetetlen ennek a látszólagos koncentrációváltozást okozó effektusnak a kiküszöbölése. A hullámhossz-stabilizálás két lépésben történik. Az első lépésben meg kell határozni, hogy mennyit változott a hullámhossz, míg a második lépésben olyan korrekciót kell végrehajtani a lézer modulációs paraméterein, amelynek eredményeként a lézer ismét a célul kitűzött hullámhosszon fog emittálni. A hullámhossz-meghatározáshoz elméletileg lehetséges hullámhossz-szelektív etalonokat, pl. nagy jósági tényezőjű Fabry-Perot interferométert, optikai rácsos vagy prizmás monokromátort, Lyot-szűrők sorozatát, valamint ezekhez hasonló egyéb passzív eszközöket használni. (Megjegyzés: munkám kezdeti szakaszában a laboratóriumi fotoakusztikus rendszereink állandó és nagyon hasznos részét képezte egy pásztázó Fabry-Perot interferométer, amelynek segítségével a lézer módusszerkezetét, folyamatos hangolhatóságát és a hullámhosszának esetleges változásait is detektálni lehetett [65]. Sajnos ez az eszköz csak laboratóriumi körülmények között alkalmazható, mivel meglehetősen drága és az áteresztőképességének hullámhosszfüggése erősen hőmérsékletfüggő.) Mivel azonban az ilyen eszközök által szolgáltatott referenciahullámhossz időben változhat, ezeket az eszközöket igen precíz kivitelben, magas szinten hőmérsékletstabilizált és rezgésmentesített módon kell megépíteni, így alkalmazásuk

77

jelentősen bonyolítaná a fotoakusztikus gázmérő rendszert. A fenti bonyolult passzív etalonok alternatívájaként felmerül molekulák abszorpciós vonalainak referencia-hullámhosszként való felhasználása, mivel az elnyelési vonalak hullámhosszfüggése időben állandó. A hullámhossz stabilizálására egy lehetséges megoldás egy abszorpciós vonal fotoakusztikus spektrumának felvétele, majd a spektrum egy karakterisztikus pontjához (pl. abszorpció maximum, esetleg a derivált görbe maximuma) tatozó lézer modulációs paraméterek meghatározása, és ezen értékek összevetése korábban felvett referenciaértékekkel, és végül szükség szerint az alkalmazott lézer modulációs paraméterek változtatása a referenciaértékek változásának megfelelően. A referenciavonal lehet pl. a mérendő komponens elnyelési vonala. Azonban abban az esetben ha a fotoakusztikus mérések célja a mérendő komponens alacsony koncentrációkban történő kimutatása, amikor is a mérendő komponens spektruma szinte beleolvad a zajba, célszerű egy második fotoakusztikus kamrát, az ún. referenciakamrát alkalmazni. A referenciakamrában a mérendő komponens nagy koncentrációban található, így az elnyelési vonalak nagy pontossággal kimérhetők. Ha a mérőkamrába bevezetett gáz tartalmaz olyan komponenst, amelyik kellően erős elnyelési vonalakkal bír az alkalmazott lézer hangolási tartományában akkor lehetséges ennek a vonalnak a használata is. (Megjegyzés: előnyös, ha a használt elnyelési vonal spektroszkópiai értelemben közel található a mérés eredeti hullámhosszához, mivel a hőmérséklettel történő hangolás egy időigényes folyamat, különösen, ha nagy hőmérséklettartományt kell áthangolni, és a hőmérséklethangolás a mérés hasznos, azaz jel/zaj viszonyt javító átlagolási idejét csökkenti).

A referencia- vagy a mérőkamrában található gázkomponens abszorpciós vonalának felvétele történhet a spektrum hullámhosszról hullámhosszra történő nagypontosságú felvételével. Ez azonban egy időigényes mérés, ráadásul felmerül annak a veszélye, hogy a mérés közben megváltozik a mért komponens koncentrációja, amely teljesen meghamisíthatja a mérést. Ezért az alábbiakban ismertetett, általam "ramp" gerjesztésnek nevezett eljárást dolgoztam ki az abszorpciós spektrum gyors felvételére, illetve egy referencia-hullámhosszpont gyors meghatározására [49]. A módszer nemcsak gyors, hanem érzéketlen a mért abszorpciós vonalhoz tartozó gázkomponens koncentrációjának megváltozására.

Az általam javasolt eljárás során, miközben a lézer hőmérsékletét állandó értéken tartja az elektronika, a lézer áramát a következő módon változtatja:

$$i(t) = i_0 + i_1 t + i_2 \sin(2\pi f t) \quad 0 < t < T$$
(4.1.)

ahol T a gerjesztő jel keltésének teljes ideje. A 4.1. egyenlettel megadott gerjesztés egy lassú áramhangolás és egy moduláció összege. A mérés jel/zaj viszonyának növelése érdekében a

gerjesztést többször célszerű megismételni, és a rendszer válaszát a szinkronizált mintavételezés technikáját kihasználva összeátlagolni, ahogy a 4.1. ábrán látható.



4.1. ábra. A lézer hullámhosszának gyors meghatározására szolgáló ún. "ramp" gerjesztés (felső sor) és az áthangolt abszorpciós vonal fotoakusztikus válasza (alsó sor). Az ábra különböző oszlopai a gerjesztés megismétlésének és a válasz átlagolásának eredményeként létrejött jel/zaj viszony javulást demonstrálják (minden oszlop tetején látható a mérések megismétlésének száma).

A 4.1. ábra alsó sorában látható, hogy a fotoakusztikus rendszer válasza a 4.1. egyenlet szerinti gerjesztés esetén a lézer áramának szinuszos modulációja által keltett szinuszos jel és a derivált abszorpciós görbe konvolúciója, így a rendszer válaszának burkolója a derivált abszorpciós görbe abszolút értéke. Ez a burkoló látható a 4.2. ábrán, amit úgy származtattam a 4.1. ábrán látható időjelből, hogy kiválasztottam minden modulációs periódusból a maximális fotoakusztikus jelet, és e jeleket ábrázoltam a jelhez tartozó periódusszám függvényében.

dc_197_11



4.2. ábra. A "ramp" gerjesztés révén létrejött fotoakusztikus jel burkolója (vastag vonal), amiből a lézer hullámhosszára jellemző karakterisztikus hullámhossz értékek meghatározhatók.

Ezután kiválasztottam a burkoló egy jól definiált pontját, melyet a továbbiakban referenciaáramként, azaz referencia-hullámhosszként használhatok. Egy ilyen hullámhossz referenciapont lehetne a burkoló görbe maximumához tartozó áram. Ez azonban nem teljesen megfelelő a lézer hullámhosszának stabilizálásához, ugyanis a mérési zaj és a csúcs közelében lassan változó fotoakusztikus jel miatt ez a pont csak meglehetősen nagy áram-, azaz hullámhosszbeli bizonytalansággal határozható meg. Ehelyett egy olyan referenciapontot használtam, mely nagy megbízhatósággal határozható meg: ez a burkoló maximumának feléhez tartozó olyan pont, amely a maximum és a két csúcs közötti minimum pont között van (a 4.2. ábrán RP jelöli). A mérés során a referencia-pont meghatározás után a lézer hullámhossza az optimális értékre hangolható az áram modulálatlan részének egy megfelelő értékkel való eltolása segítségével (ezt az eltolást a 4.2. ábrán Offset-tel jelöltem). Ezen eltolás értékét a kalibráció során lehet meghatározni, mint a referenciapont és az optimális áram különbségét. Ezután a mérés ezt az árameltolást a folyamatosan meghatározott referenciaponthoz tartozó áramhoz hozzáadva a lézer hullámhossza az optimális értékre hangolható. Az általam javasolt eljárás a diódalézer hullámhosszának stabilitását kb. ötszörösére javította ahhoz képest, ha csak a lassú véges felbontású hőmérséklethangolásos spektrumfelvételt és kiértékelést alkalmaznánk, miközben a mérési idő is jelentősen lecsökkent.

A "ramp" technika alkalmazásának hatékonyságát kísérletileg is bizonyítottuk úgy, hogy hirtelen és erőteljes külső hőmérsékletváltozást idéztünk elő egy diódalézer tartó fej környezetében egy, a lézertől viszonylag távol elhelyezett hőlégfúvó bekapcsolásával (megjegyzés: a diódalézer-tokozat talpán nem alkalmaztunk hőmérsékletstabilizálást). Ez a behatás időlegesen elhangolta dióda tényleges hőmérsékletét, а amit а hőmérsékletszabályozás csak lassan tudott követni. A mérés során a fotoakusztikus jelet felváltva mértem úgy, hogy egyszer alkalmaztam a most bevezetett hullámhossz-stabilizáló eljárást, egyszer nem. Az 4.3. ábráról látható, hogy a hullámhossz rögzítése nélkül történt mérésben (vékony szaggatott vonal) a hirtelen hőmérsékletváltozás nagy hibát okozott a tükrös harmatpontmérővel mért vízgőz-koncentrációhoz képest (vastag folytonos vonal), ami lényegében eltűnik, ha a lézer hullámhosszát az eljárás segítségével folyamatosan az optimális értéken tartjuk (vékony folytonos vonal). Miután a hőlégfúvót kikapcsoltam, a szabályzó elektronika stabilizálta a diódalézer-fej hőmérsékletét, és a mért vízgőz-koncentráció fokozatosan visszatért a helyes értékre a ramp szabályzás nélküli esetben is.



4.3. ábra. Fotoakusztikus rendszerrel mért vízgőz-koncentráció mérések, amely során a rendszer felváltva ramp alapú lézer hullámhossz stabilizálással (vékony folytonos vonal) illetve anélkül (vékony szaggatott vonal) működött. A mérés során az "BE" jelzésű időpontban egy hőlégfúvó került bekapcsolásra, amit a "KI" jelzésű időpontban kikapcsoltunk. A vízgőz-koncentrációt tükrös harmatpontmérővel mértük és az ábrán vastag folytonos vonal jelöli.

A kifejlesztett módszert számos alkalmazásban rutinszerűen használjuk, amennyiben kellően nagy fotoakusztikus jelet keltő koncentrációban található a ramp eljárásra alkalmazott komponens a mérendő mintában.

4.3. Rezonanciafrekvencia gyors meghatározására szolgáló módszerek

A korábban elmondottak szerint a fotoakusztikus mérések során gondoskodni kell arról, hogy a lézer modulációs frekvenciája folyamatosan megegyezzen a kamra rezonanciafrekvenciájával, különben látszólagos csökkenés léphet fel a mért koncentrációban. Amennyiben a kamra hőmérsékletét fix értéken tartjuk, a rezonanciafrekvencia-változás a gázösszetétel változásából ered.

A rezonanciafrekvencia követésére többféle módszer alkalmazható. Ha az összetételváltozások lassan (több tíz perces időskálán) játszódnak le, viszonylag időigényes rezonanciakövetési módszereket is lehet alkalmazni, pl. egy megadott frekvencia tartományban kellő pontossággal frekvenciáról frekvenciára kimérni a rezonancia görbét, majd a kapott görbe maximumára állítani a lézer modulációs frekvenciáját. Ha azonban az összetétel-változások gyorsak, akkor a rezonanciakövetési módszernek is gyorsnak kell lennie. Egy ilyen gyors rezonanciakövetési módszert fejlesztettem ki és mutatok be.

Az általam javasolt megoldás lényege, hogy a DA konverter segítségével egy gyorsan változó frekvenciájú gerjesztést adunk a lézerre, és ezzel lényegében egyetlen gerjesztési szekvenciával felvehetjük a teljes rezonanciagörbét [86, 87]. Ez az eljárás pl. a teremakusztikában is használatos, és "chirp" gerjesztésnek nevezik. Amennyiben a jel/zaj viszony megköveteli, a gerjesztést többször meg lehet ismételni és alkalmazni a szinkronizált mintavételezés technikáját. Ha a gerjesztés szinuszos, akkor az időbeli alakját, a következő képlet írja le:

 $i(t) = i_0 + A \times \sin(2 \times \pi \times (f + \Delta f \times t) \times t) \qquad 0 \le t \le T$ (4.2.)

ahol f_0 a moduláció kezdőfrekvenciája, Δf pedig a moduláció frekvenciájának időbeli változásáért felelős tag. Négyszög-gerjesztés időbeli alakja a 4.4. ábrán látható.

dc_197_11



4.4. ábra. Rezonanciafrekvencia felvétele során alkalmazott "chirp" gerjesztés.

Ezt a gerjesztést alkalmazva a fotoakusztikus kamra válasza (ha történik abszorpció, és keletkezik fotoakusztikus jel) a kamra rezonanciagörbéjének és egy szinusz függvénynek a konvolúciója (4.5. ábra).



4.5. ábra. A fotoakusztikus kamra válaszjele a chirp gerjesztésre 255-szörös átlagolás után.

A mért jelen gyors Fourier-transzformációt (FFT-t) alkalmazva és a kapott spektrumot a gerjesztés Fourier-transzformáltjával normálva megkapható a fotoakusztikus kamra rezonancia-görbéje.

A chirp gerjesztésen alapuló rezonanciakeresés nemcsak a rezonancia frekvencia meghatározására alkalmas, hanem a jel nagyságából a megfelelő számolási eljárást

alkalmazva a mért komponens koncentrációját is meg lehet határozni. Az erre a célra alkalmazható módszereket terjedelmi okokból nem mutatom be.

4.4. Nyomásfüggő lézermodulációs paraméterek

Munkám során különböző modulációs módszerek, illetve modulációs paraméterek alkalmazhatóságát vizsgáltuk a repülőgépes vízgőzmérések vonatkozásában. Első lépésben amplitúdómodulációt alkalmaztunk, azonban az 1.14. ábra alapján látható, hogy a nyomás csökkenésével az amplitúdómoduláció hatására kiszélesedett lézeremissziós vonal szélessége jelentős mértékben meghaladja az abszorpciós vonal szélességét, ezáltal a fényteljesítmény egy része veszendőbe megy, nem kelt fotoakusztikus jelet. Így várható, hogy alacsony nyomáson (ahol a legérzékenyebbnek kellene lennie a rendszernek, mivel alacsony a légköri vízgőz-koncentráció) az érzékenység lecsökken. A 4.6. ábra szerinti méréseink igazolják ezt a feltevést.



4.6. ábra. Amplitúdómodulált lézeren alapuló fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer érzékenysége a nyomás függvényében.

A vízgőzmérő rendszer alacsony nyomású érzékenységének javítása céljából áttértem a hullámhossz-moduláció alkalmazására. Felmerül a kérdés, hogy a hullámhosszmodulációhoz alkalmazott modulációs paramétereket milyen gáznyomáson érdemes optimalizálni. Mivel az alkalmazás során jellemzően a földfelszíntől legtávolabb a legkisebb vízgőz-koncentráció értéke, ahol a nyomás kb. 200 mbar, ezért célszerű a lézer modulációs

paramétereit ezen a gáznyomáson optimalizálni mivel ezen a nyomáson van a legnagyobb érzékenységre szükség. Azonban az alacsony nyomásra optimalizált rendszer magasabb nyomásokon már kevésbé lesz érzékeny, mivel a viszonylag kismértékű áram-moduláció, ami az alacsony nyomáson keskeny abszorpciós vonal esetén elegendő ahhoz, hogy a lézer hullámhosszát a vonal maximumáról a vonal széléig hangolja, magasabb nyomáson, szélesebb vonal esetén, már nem jelent kellő mértékű modulációt. Valóban, a 4.7. ábrán látható, hogy a 200 mbar nyomásra optimalizált lézer modulációs paraméterekkel működtetett rendszer érzékenysége a nyomást növelve egy határig nő (a növekedés oka, a 3.3. fejezetben részletezett akusztikus érzékenység nyomásfüggő változása), majd erőteljesen csökken (a vonalkiszélesedés következtében).



4.7. ábra. A 200 mbar nyomáson optimalizált hullámhosszmodulált lézert alkalmazó fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer érzékenysége a nyomás függvényében.

Abból a célból, hogy növeljem a rendszer érzékenységét a mérések teljes nyomástartományában, megvizsgáltam egy olyan eljárás alkalmazhatóságának lehetőségét, amellyel a repülőgépen történő üzemelés során a gáznyomás folyamatos mérése történik, és a rendszer elektronikája a mért nyomás függvényében automatikus módon megváltoztatja a lézer modulációs paramétereit [69]. Elméletileg az optimális megoldás (amivel maximális érzékenységet lehetne elérni minden nyomáson) az lenne, ha a nyomás függvényében a lézer hőmérsékletét és áramát is folyamatos változtatná a rendszer, azaz minden nyomáson teljes mértékben optimalizált modulációs paraméterek kerülnének felhasználásra. Azonban, míg az áramhangolás a fotoakusztikus mérési idővel összehasonlítva egy gyors folyamat, a hőmérséklethangolás, a lézer hőmérsékletének stabilizálódása a lézer hőtehetetlenségéből

adódóan jóval időigényesebb folyamat. Mivel a hőmérséklet-változtatás túlságosan lassítja a mérést, ezért azt a megoldást választottam, hogy a rendszer a működése során csak a lézeráram paramétereit változtatta a rendszer a nyomás függvényében, míg a lézer hőmérsékletét fix értéken tartotta. Ezt az eljárást ROLMPAN (részben optimalizált lézer modulációs paraméterek az aktuális nyomásra) eljárásnak neveztem el. Mérések segítségével összehasonlítottam ezt az eljárást azzal az eljárással, amikor a 200 mbar nyomáson optimalizált lézer modulációs paramétereket alkalmazunk a teljes nyomás tartományra. Ezt a beállítást a TOLMP200-nek (teljesen optimalizált lézer modulációs paraméterek 200 mbar nyomásra) neveztem el. A ROLMPAN során a lézer hőmérsékletét a TOLMP200 beállítás során alkalmazott értéken tartottam, és csak az áram modulált és modulálatlan részét optimalizáltam különböző nyomáson. A ROLMPAN eljárás során a modulációs amplitúdóra és a lézer áramának modulálatlan részére a nyomás függvényében a következő kifejezések adódtak:

$$I_{AC}(mA) = 0,5432mA + 0,017 \frac{mA}{mbar} \cdot p(mbar)$$
 (4.3.)

$$I_{DC}(mA) = 79,2mA - 0,01 \frac{mA}{mbar} \cdot p(mbar)$$
 (4.4.)

Az áramok lineáris nyomásfüggése nyilvánvaló módon következik az abszorpciós vonal félérték-szélességének nyomástól való lineáris függéséből.

A két eljárás alkalmazásával különböző nyomásokon elvégeztem a rendszer kalibrálását. Összehasonlítottam az érzékenységeket, amelyek az 4.8. ábrán láthatóak. A ROLMPAN eljárás körülbelül 20 %-kal megnövelte az érzékenységet a teljes nyomás tartományon a TOLMP200 eljárással kapott értékekhez képest.

dc_197_11



4.8. ábra: Fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer érzékenysége különböző, a szövegben ismertetett lézermodulációs eljárások alkalmazásával. TOLMP200 (teli négyzet) és a ROLMPAN (üres karika).

Szimulációs méréseket végeztünk, ahol állandó értéken tartottuk a vízgőzkoncentrációt, miközben változtattuk a nyomást (4.9. ábra).

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a kalibráció és a szimulált mérések bebizonyították a nyomásfüggő lézermodulációs paraméterek használatának létjogosultságát. A gyakorlati alkalmazás során vizsgálni kell, hogy egyrészt szükség van-e a magasabb nyomásokon a megnövelt érzékenységre, másrészt a mérőelektronika rendelkezik-e az eljárás alkalmazásához szükséges nagyobb számítási kapacitással.

dc_197_11



4.9. ábra: Nyomásfüggő lézer paraméterek használatával végzett teszt mérés eredménye. Az előállított nyomásváltozások a felső ábrán vastag fekete vonallal, a CARIBIC projektben egy repülés során mért nyomásváltozás pedig vékony fekete vonallal jelölve. A középső részben a lézer áram paramétereinek a nyomásfüggvényében beállított értékeit láthatjuk, zölddel jelölve a modulálatlan, pirossal a modulált lézer áram értékét. Az ábra alsó harmada a fotoakusztikus jelből számolt vízgőz-koncentrációt mutatja.

4.5. Molekuláris relaxáció hatása a fotoakusztikus jelre

Régóta ismert tény, hogy a fotoakusztikus méréseket a molekuláris relaxáció jelensége jelentősen befolyásolhatja [88]. A közeli infravörös tartományban elvégzett fotoakusztikus mérésekben is számos esetben mutatták ki a relaxáció hatását [89-92]. Munkám során megvizsgáltuk a szén-dioxid diódalézeres, fotoakusztikus mérésének lehetőségét, és célul tűztük ki az elérhető legkisebb kimutatható koncentráció meghatározását. A szén-dioxid koncentráció diódalézeres fotoakusztikus elvű mérésére az 1430 nm hullámhossztartomány ideálisnak látszott, hiszen a közeli infravörös tartományban található szén-dioxid elnyelési

vonalak itt a legerősebbek (nem számítva a jelenleg még nehezen elérhető 2 µm hullámhossztartományt). Azonban az első mérések után, amiket egy 1430 nm hullámhosszon működő külső rezonátoros diódalézeren alapuló fotoakusztikus rendszerrel végeztünk, azt tapasztaltuk, hogy száraz argon vivőgázban kb. egy nagyságrenddel lehet érzékenyebben mérni a szén-dioxidot, mint száraz nitrogén vivőgázban [93]. Mivel a fotoakusztikus szakirodalomban jól ismert a 10 um hullámhossz környékén végzett fotoakusztikus elvű CO₂ mérések során fellépő relaxációs effektus [88], felmerült a lehetőség, hogy hasonló effektus lép fel az általunk végzett mérések során is. A relaxációs effektus bizonyítására vízgőzt adtunk a szén-dioxidot tartalmazó nitrogén vivőgázhoz, és vizsgáltuk a rendszer érzékenységének változását, mivel a vízgőz közismerten kiválóan alkalmas a relaxációs folyamatok felgyorsítására. Várakozásainknak megfelelően jelentős érzékenység-növekedést tapasztaltunk, ami igazolja a relaxációs effektus jelenlétét. A felnedvesített gázban végzett szén-dioxid koncentráció mérések pontosságát azonban jelentősen csökkentette az a tény, hogy a 4.10. ábrán látható módon a vízgőz elnyelési vonalakkal rendelkezik a szén-dioxid mérés hullámhossz-tartományában, és mivel a nitrogén nedvesítés során a vízgőzkoncentrációt nem lehetett kellően stabil értéken tartani, a vízgőz spektrális interferenciáját a szén-dioxid méréssel figyelembe kell venni. A következő fejezetben ismertetni fogom a probléma kezelésére általam javasolt multi-komponens analízis eljárást, ami lehetővé teszi a szén-dioxid mérését felnedvesített nitrogéngázban.



4.10. ábra. Vízgőz (kék szaggatott vonal) és szén-dioxid (fekete folytonos vonal) spektruma a mérés hullámhosszán. A nyilakkal jelölt λ_1 és λ_2 hullámhosszakon mért fotoakusztikus jelek szolgáltak a következő fejezetben ismertetendő kiértékelő analízis alapjául.

A 4.11. ábrán látható a különböző vivőgázok esetén végzett kalibrációs méréseink eredménye. Jól látható, hogy a vízgőz hozzáadása egy nagyságrenddel megnöveli a kalibrációs görbe meredekségét nitrogén vivőgázban, azaz a vízgőz hatására a molekuláris relaxáció megszűnik.



4.11. ábra. Szén-dioxid 1,43 μm hullámhosszon történő fotoakusztikus mérése során meghatározott kalibrációs egyenesek különböző vivőgázok esetén. Piros háromszög: argon vivőgáz, fekete kör: száraz nitrogén vivőgáz, kék négyzet: vizesített nitrogén vivőgáz.

Méréseink egy további eredményeként megállapítottuk, hogy nedvesített nitrogénben a szén-dioxid koncentráció mérésére nemcsak a fotoakusztikus jel amplitúdója, hanem a fázisa is alkalmas, és a fázis mérésével közel ugyanakkora mérési pontosságot lehet elérni, mint a következő fejezetben ismertetett amplitúdón alapuló kiértékeléssel. A 4.12. ábrán látható, hogy az ábrán jelölt két hullámhosszon jelentős fáziskülönbség van a mért jelek között. Az első hullámhosszon a jel fázisa a vízgőz által keltett fotoakusztikus jelből származik, míg a másik hullámhosszon a szén-dioxid jelenlétének hatására változik a vízgőzjel fázisa. A két hullámhosszon mért fázis különbsége közel állandó vízgőzkoncentráció esetén arányos a szén-dioxid koncentrációval.

dc_197_11



4.12. ábra. Felnedvesített nitrogénben mért fotoakusztikus jel fázisa a hullámhossz függvényében (fekete négyzetek), a szén-dioxid fotoakusztikus spektruma a referenciakamrában (kék szaggatott vonal) illetve a két hullámhossz (λ_1 és λ_2) ahol a fáziskülönbség arányos a szén-dioxid koncentrációval.

A relaxációs effektus a közeli infravörös tartományban gyakori jelenség, amely sok esetben jelentősen megnehezíti a fotoakusztikus mérések értelmezését, kiértékelését. A 4.1. táblázatban felsorolom az általunk a munkánk során megismert fontosabb relaxációs hatásokat.

Hullámhossz (nm)	Komponens	Relaxációt okozó komponens
1371	H ₂ O	O_2
1391	CH_4	CO_2
1391	CH_4	N_2
1430	CO_2	N_2
1575	CO_2	N_2
1650	CH ₄	O_2

4.1. táblázat. Relaxációs effektusok a közeli infravörös tartományban.

4.6. Multikomponens analízis

A fotoakusztikus jel *n* elnyelő komponens esetén a következő egyenlettel írható le [1]:

$$S = P \cdot M \cdot (C \cdot \sum_{i=1}^{n} \eta_i \cdot \alpha_i \cdot c_i + A_b)$$
(4.5.)

ahol *S* a fotoakusztikus jel (V), azaz a mikrofonon mért feszültségjel Fourier transzformáltjának amplitúdója a modulációs frekvencián, *P* a fényforrás teljesítménye (W), *M* a mikrofon érzékenysége (V·Pa⁻¹), *C* fotoakusztikus kamrára jellemző kamrakonstans

(Pa·cm·W⁻¹), η_i a fotoakusztikus jelkeltés hatásfoka, α_i az adott komponensnek a fényforrás hullámhosszára vonatkozó moláris abszorpciós együtthatója (cm⁻¹·mol⁻¹·dm³), c_i az adott komponens koncentrációja (*mol·dm*⁻³), A_b pedig a nem gáz halmazállapotú elnyelő komponensek által keltett háttérjel nagyságát határozza meg (Pa·W⁻¹). Ahhoz, hogy meghatározzuk a komponensek koncentrációját a fotoakusztikus méréseket általában több hullámhosszon kell elvégezni.

A közeli infravörös hullámhossz-tartományban meglehetősen gyakori a spektrális interferencia, mivel számos molekula rendelkezik e tartományban rezgési felhangokkal és kombinációs sávokkal. Példaként felhozható a metángáz, amelynek közeli infravörös, FT-IR rendszerrel felvett abszorpciós spektruma a 4.13. ábrán látható.



4.13. ábra. Metán közeli infravörös abszorpciós spektruma.

Külön nehézséget jelenthet, ha a mérendő gázban a komponensek nagyon eltérő koncentrációban vannak jelen. Ha pl. földgázban (azaz első közelítésben metánban) akarunk kén-hidrogént mérni, akkor látszólag könnyű helyzetben vagyunk, hiszen a kén-hidrogén mérésére az 1,57-1,6 µm tartomány a legalkalmasabb, amelyen a 4.13. ábra szerint nincs metán kereszteffektus. Azonban egy tipikus földgázmintában a metánkoncentráció közel egymilliószor nagyobb, mint a kénhidrogén-koncentráció, és ha a fenti mérési tartományt részletesen megvizsgáljuk (4.14. ábra), láthatjuk, hogy valójában számolnunk kell metán kereszteffektussal.

dc_197_11



4.14. ábra. A metán abszorpciós spektruma a kénhidrogén méréshez optimális közeli infravörös tartományon.

A továbbiakban még számos példát láthatunk arra, hogy a nagyon eltérő vonalerősségek ellenére az eltérő koncentrációk miatt sok esetben figyelembe kell venni a mért gáz főkomponenseinek gyenge elnyelési vonalait.

A 4.5. egyenlet szerinti kereszteffektusok kiküszöbölésére alkalmazott legegyszerűbb eljárás során a változó háttérjel hatását szüntetjük meg úgy, hogy az abszorpciós vonalon, illetve a vonal mellett végzett mérés különbségével tesszük arányossá a mért koncentrációt. Ezt az eljárást alkalmaztuk pl. levegőben történő vízgőzmérések során [94].

Egy hasonló eljárás során a hullámhossz modulációval felvett derivált abszorpciós spektrum (1.18. ábra) két csúcsán mért, ellentétes fázisú fotoakusztikus jel különbségével arányosítjuk a mért komponens koncentrációját. Erre az eljárásra egy jó példa az ammónia 1531 nm hullámhosszon történő mérése [95]. A levegőben található szén-dioxid és vízgőz, bár gyenge elnyelési vonalakkal rendelkeznek, de nagy koncentrációjukból adódóan, kereszteffektust okoznak az ammóniamérésre kiválasztott hullámhosszon. Ilyen esetben több hullámhosszon végzett mérést kell alkalmazni. A lézer modulációs paramétereit optimalizálva a kiválasztott ammónia abszorpciós vonalon a 4.15. ábrát kaptuk, amely alapján látható, hogy kétféle lézermodulációs áram jöhet szóba az alkalmazás során kb. 12 illetve 40 mA áramnál. Az előbbi egy kicsivel kevésbé érzékeny mérést tesz lehetővé, ugyanakkor várható, hogy a mérések szelektivitása a kisebb modulációs árammal jobb lesz.

dc_197_11



4.15. ábra. Ammónia 1531,8 nm hullámhosszúságú abszorpciós vonalán végzett lézermodulációs paraméteroptimalizálás eredménye. Az ammóniamérésre szóba jövő két áram-moduláció értéke kb. 12 illetve 40 mA.

Négyféle mérési módszert dolgoztunk ki az ammónia fotoakusztikus elvű mérésére az 1531,8 nm hullámhosszon. Ezeket a módszereket összehasonlítottuk, az összehasonlítás eredménye a 4.2. táblázatban látható. A módszerek: egy (a derivált spektrum csúcsán), illetve két-hullámhosszon (a derivált spektrum két ellentétes fázisú csúcsán) történő mérés kisebb (12 mA) és a nagyobb (40 mA) modulációs mélységgel. Az összehasonlítás eredményeként megállapítottuk, hogy a két hullámhosszon kisebb modulációs amplitúdóval történő mérés a leginkább célravezető, mivel ezzel a módszerrel ugyan kicsivel nagyobb a kimutatható legkisebb koncentráció, mint a nagyobb moduláció esetén, ugyanakkor e módszer lényegesen kevésbé érzékeny a vízgőz-koncentráció változásra, mint a többi módszer. További ammóniamérések során ezt a mérési módszert alkalmaztuk.

dc_197_11

	Egy hullámhosszon történő mérés (I _{AC1} , I _{DC1} , T _{OPT1})	Egy hullámhosszon történő mérés (I _{AC2} , I _{DC2} , T _{OPT2})	Két hullámhosszon történő mérés (I _{AC1} , I _{DC1} , T _{OPT1} , T _{NEG1})	Két hullámhosszon történő mérés (I _{AC2} , I _{DC2} , T _{OPT2} , T _{NEG2})
Háttérjel [nV]	600	2800	280	420
Ammóniára vonatkozóérzékenység	1,12	1,45	2,26	2,94
Legkisebb mérhető ammónia koncentráció [ppb]	94	72	53	41
Legkisebb mérhető ammónia koncentráció (10 másodperces mérési időre normált) [ppb]	133	102	75	58
1.15% H₂O jellel megegyező ammónia koncentráció [ppb]	120	174	21	78

4.2. táblázat. Ammóniakoncentráció mérőrendszer működési paramétereinek összehasonlítása különböző lézermodulációs paraméterek alkalmazása mellett.

Szintén egy viszonylag egyszerű eljárást alkalmaztunk a 4.5. fejezetben ismertetett, nitrogéngázban és 1,43 µm hullámhosszon fellépő CO₂–H₂O kereszteffektus kezelésére [93]. A 4.10. ábrán látható két hullámhosszra az alábbi összefüggést írtuk fel:

$$C(\lambda_2) = J(\lambda_2) - J(\lambda_1) \frac{V(\lambda_2)}{V(\lambda_1)}$$
(4.6.)

ahol $C(\lambda_2)$ a szén-dioxid koncentrációval arányos jel a λ_2 hullámhosszon, $J(\lambda_2)$ és $J(\lambda_1)$ a mért jel a két hullámhosszon, $V(\lambda_2)$ és $V(\lambda_1)$ a mért jel a két hullámhosszon, amelyet akkor határozunk meg, amikor csak vízgőz van a szén-dioxidmentes nitrogéngázban. A 4.6. egyenlet alkalmazásával pontos szén-dioxid-koncentráció méréseket lehetett végezni változó vízgőz-koncentráció mellett nitrogéngázban. Fontos megjegyezni, hogy a 4.6. képletben szereplő *J* mennyiségek komplexek, és ezt a számolás során figyelembe kell venni, azaz a komplex mennyiségekre érvényes számolási műveleteket kell elvégezni.

Munkám során kísérletet tettem egy hagyományos multi-komponens analízis alkalmazására fotoakusztikus mérésekben [96]. Felvettem a földgázt alkotó főbb komponensek spektrumát, és a legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva kísérletet tettem azon koncentrációk meghatározására, amely mellett az egyedi spektrumokból összeállított szintetikus földgázspektrum a leginkább megközelíti a valódi földgáz spektrumát. A 4.16. ábra szerint az így előállított szintetikus spektrum jól megközelíti a valódi spektrumot, azonban részletesebb analízist elvégezve látható, hogy az egyezés nem tökéletes (4.17. ábra). Ennek oka, hogy minden komponens spektrumát a komponenst 100% koncentrációban tartalmazó mintában vettem fel, a komponensre jellemző, különböző rezonanciafrekvenciával megegyező modulációs frekvenciák mellett. A különböző modulációs frekvenciák használata

mellett azonban a spektrumok kis mértékben elcsúsznak egymáshoz képest hullámhosszban, ami lehetetlenné teszi a multikomponens-analízis kellően pontos elvégzését.



4.16. ábra. Földgáz és földgázkomponensek fotoakusztikus spektruma valamint a földgázkomponensek spektrumából a legkisebb négyzetek módszerével előállított szintetikus spektrum.



4.17. ábra. A földgázkomponensek mért fotoakusztikus jeleiből számolt és földgáz mért fotoakusztikus spektruma közötti eltérés.

Végezetül szeretném megemlíteni, hogy számos egyéb, itt nem felsorolt és részben általam, illetve a fotoakusztikus csoport tagjai által végzett munkában került kidolgozásra valamilyen multikomponens analízisen alapuló módszer [97, 98].

4.7. Nullgáz-generálás alkalmazása fotoakusztikus rendszerekben

Null-gáz, azaz mérendő komponensmentes gáz előállítása legalább két szempontból hasznos a fotoakusztikus mérésekben. Egyrészt előfordulhat, hogy nem áll rendelkezésünkre olyan multikomponens módszer, amellyel a mérendő összetevő spektrálisan elkülöníthető a mintában jelenlévő és szintén változó koncentrációjú egy vagy több egyéb komponensektől. Ilyenkor, ha megmérjük az eredeti gázmintát, illetve a null-gázt, amelynek összetétele legalábbis a spektrális interferenciát okozó komponensek vonatkozásában megegyezik az eredeti mintáéval, akkor a két mérés különbsége megadhatja a mérendő komponens koncentrációját. Ráadásul ennek a megoldásnak előnye, hogy nem kell több különböző hullámhosszon elvégezni a mérést, azaz a rendszer válaszideje csökkenthető. Másrészt a nullgáz generálás alapja vagy része lehet a fotoakusztikus rendszer működése során időről időre elvégzendő kalibrációjának, önellenőrzésének (validálásának), amelynek során meggyőződhetünk a műszer telepítése előtt beállított kalibrációs konstansok érvényességéről, és szükség esetén módosíthatjuk a konstansokat. Ha feltételezzük, hogy a rendszer kalibrációs görbéje egyenes, akkor a görbe két pontjának megadásával meg lehet határozni a kalibrációs egyenest. Ezek a pontok lehetnek pl. a nulla továbbá egy tetszőleges koncentrációhoz tartozó fotoakusztikus jel. Ha rendelkezésre áll egy kalibráló gázkeverék, amely ismert koncentrációban tartalmazza a mérendő komponenst, akkor ezzel a gázkeverékkel egy pont már meghatározható a kalibrációs egyenesen, míg a másik pont pl. úgy határozható meg, hogy a kalibráló gázt átvezetjük a null-gáz előállító egységen, azaz meghatározzuk a nulla koncentrációhoz tartozó fotoakusztikus jelet. Az alábbiakban néhány példát ismertetek az általam alkalmazott null-gáz előállítási módszerekre és ezek alkalmazására a fotoakusztikus rendszerekben.

Kén-hidrogén [98]: a null-gáz előállítás szükségessége a Mol Nyrt. Üllési Gázüzemébe telepített kétcsatornás (azaz a kénhidrogén-mentesítő egységbe bemenő és az onnan távozó) földgáz kén-hidrogén tartalmát mérő fotoakusztikus műszer helyszíni tesztelése során vált számunkra nyilvánvalóvá. Mivel a mért földgázminta számos különböző kútból származott, melyeket az üzem igényei szerint vagy be- vagy kikapcsoltak, és mivel e kutak összetétele erősen különböző volt, olyan összetétel-változások jelentkeztek a mérendő gázban, amit nem tudott az alkalmazni tervezett multikomponens analízis kezelni. Ezért a

97

4.18 ábra szerint a gázkezelő rendszerbe beépítettünk egy tartóedényt, amelybe kénhidrogénmentesítő vegyszert töltöttünk. Továbbá a gázkezelő rendszerbe egy mágneszelepet is beépítettünk amelyet a műszer elektronikája vezérelt. A mágnesszelep periodikus módon változtatta, hogy a mérőkamrába az eredeti vagy a kén-hidrogén mentesített gáz jusson be.



4.18. ábra. Gázkezelés, amely tartalmazza a kén-hidrogénmentesítőből kialakított null-gáz előállítást.

A 4.19. ábrán látható a kén-hidrogént tartalmazó és a kén-hidrogénmentesített gáz spektruma közötti különbség. Látható, hogy a kén-hidrogénmentesítő vegyszeren átjutó földgáz spektruma a mérés hullámhosszán kis mértékben megváltozik (ugyanis a vegyszer egyéb komponenseket, jellemzően szén-dioxidot is elnyel), azért a differenciális üzemmód mellett is szükségesnek bizonyult a többhullámhosszú mérés. A null-gáz méréssel kombinált több hullámhosszon elvégzett mérések eredményeként sikerült a földgázban történő kén-hidrogénmérés pontosságával gyakorlatilag elérni az elméleti határt, azaz a szintetikus levegőben (vagy nitrogénben) történő kén-hidrogén mérés pontosságát. (Megjegyzés: értelemszerűen a többhullámhosszú mérés során az a mérési idő, amikor a lézert hangoljuk, illetve amikor az egyéb komponensek hatását meghatározzuk különböző, nem a mérendő komponens koncentrációjának mérésére szolgáló hullámhosszakon, elvész a mérés szempontjából, tehát az egységnyi idő alatt elérhető mérési pontosság a spektrális interferencia miatt mindenképpen csökken.)

dc_197_11



4.19. ábra. Földgáz (piros folytonos vonal), illetve a kén-hidrogénmentesítő vegyszer alkalmazásával generált null-gáz (fekete szaggatott vonal) fotoakusztikus spektruma, illetve a két spektrum különbsége (kék, pontozott vonal).

Ózon [99]: A Nd:YAG lézer segítségével előállított 266 nm hullámhosszon végzett ózonmérés során szintén fontos az ózonmentes null-gáz előállítása, mivel e lézer használata közben nincs lehetőség a hullámhosszat hangolni, illetve a lézer terjedési iránya a frekvenciakonverziós optikai elemeken való áthaladás során különböző okokból viszonylag könnyen megváltozhat, ami a háttérjel változásához vezethet. Ezért a fotoakusztikus rendszer gázkezelésének bemenő ágát ketté osztottuk, és az egyik ágat egy aktív szénszűrős patronnal láttuk el (4.20. ábra). A kénhidrogénes null-gáz előállítással szembeni alapvető különbség, hogy ebben a rendszerben két fotoakusztikus mérőkamrát alkalmaztunk, amelyeket úgy helyeztünk el, hogy a fény egymás után mind a két kamrán áthaladjon, és a gázkezelésbe vezérelhető mágnes-szelepeket építettünk be oly módon, hogy az egyik kamra mindig az ózonkoncentrációt mérje, miközben a másik háttérjelet mér. A két kamra szerepét periodikus módon váltogatta az elektronika, és az aktuálisan ózont is mérő kamra jeléből mindig levonásra került az előző mérési ciklusban abban a kamrában mért háttérjel. Így, szemben a kénhidrogén-mérő rendszerrel, az ózonmérés során nincs holtidő, azaz olyan időszak, amikor nem történik kén-hidrogénmérés. (Megjegyzés: jelenleg már a kén-hidrogénmérés is hasonló elv szerint történik.)

dc_197_11



4.20. ábra. Ózon mérése során alkalmazott gázkezelő rendszer. AC: aktív szenet tartalmazó patron, F: aeroszol szűrő (mindkét gázágban, mivel az aeroszolok spektrális interferenciát okoznak), MV: mágnesszelep, CF1 és CF2: a mágnes-szelepek állásának megfelelő gázáramlási irányok, PAC1 és PAC2: fotoakusztikus mérőkamrák, R: rotaméterek, P: pumpa, Pe: gerjesztőfény, D: diafragma.

Ammónia: a korábban ismertetett 1531 nm hullámhosszon végzett ammónia mérések kezdeti szakaszában várhatónak látszott, hogy a mérés hullámhossztartományában a levegőben található vízgőz és széndioxid interferenciaként fog jelentkezni. Ezért erőfeszítéseket tettünk e komponensek hatásának csökkentésére ammóniamentes null-gáz előállításával. E célra referencia-gázágat építettünk a rendszerbe, amelyben foszforpentoxiddal megtöltött mintatartót helyeztünk el. A referenciaág valóban alkalmasnak bizonyult null-gáz előállítására, azonban a későbbiek során sikerült olyan mérési eljárást kidolgoznunk, amellyel nem volt szükség a null-gáz alkalmazására.

Összefoglalva: a null-gáz előállítása egy hatékony eszköz a fotoakusztikus rendszer működési paramétereinek javítására; a módszer alkalmazhatóságát mindig a konkrét mérési feladat ismeretében célszerű megvizsgálni.

4.8. A fotoakusztikus rendszerek működés közbeni önellenőrzése

Az a fotoakusztikus rendszer, amelyik megbízhatóan, pontosan működik laboratóriumi körülmények között, könnyen csődöt mondhat ipari vagy terepi környezetben, hacsak nincs felfegyverezve olyan önellenőrző, önkorrigáló módszerekkel, amelyek folyamatosan biztosítják, hogy a rendszer az optimális működési paraméterekkel üzemeljen, illetve jelzést

ad a felhasználónak, ha a rendszer működési paraméterei nem megfelelőek, és ezért kezelői beavatkozásra van szükség. A 4. fejezetben eddig ismertetettek szerint a fotoakusztikus rendszerbe számos eljárást lehet beépíteni az optimális működés érdekben. Általában elmondható, hogy minél stabilabb egy rendszer, annál kevesebb önellenőrző funkciót kell alkalmazni működése során, illetve lehetőség szerint kerülni kell, hogy a rendszer önellenőrzéséhez plusz elemeket kelljen beépíteni a rendszerbe, ami egyrészt megdrágítják a rendszert, másrészt újabb meghibásodási lehetőségeket hordoznak. Egy negatív példaként felhozható az 1.2 ábrán látható, CO₂ lézeren alapuló fotoakusztikus rendszer, amelynek megbízható működéséhez, mint már korábban leírtam, egy kamionnyi eszközre és magas fokon képzett kezelőszemélyzetre volt szükség.

Az általunk alkalmazott fotoakusztikus rendszerek egyik komoly előnye, hogy a megbízható működésükhöz viszonylag kevés és egyszerűen kivitelezhető, kiegészítő egységeket nem megkövetelő eljárás alkalmazása szükséges. A 4.3. táblázatban összefoglalom az általunk alkalmazott eljárásokat, főbb előnyeiket és hátrányaikat.

Feladat	Önellenőrző módszer	Jellemzők
Rezonanciafrekvencia	Chirp gerjesztés	Változó gázösszetétel esetén.
folytonos követése.	alkalmazása.	±20 Hz pontosság (elegendő az általunk
		alkalmazott longitudinális kamra esetén).
		Kb. 20 másodperc futási idő (lényegesen
		gyorsabb, mint a lépésenkénti rezonancia
		felvétel).
Háttérjel változás hatás	Háttérjel mérés plusz	Állandó gázösszetétel esetén is szükséges.
kiküszöbölése.	egy hullámhosszon.	Mérési időt megnöveli.
Mérendő komponens-	Null gáz generálás.	Összetett gázok (spektrális interferencia) esetén.
mentes gáz előállítása.		Megnöveli a rendszer összetettségét.
		Hibalehetőséget visz a rendszer működésébe.
A lézer hullámhossz-	Ramp gerjesztés	A kamra meghibásodásának érzékelése (Továbbá
változásának	alkalmazása.	a mérési pontosság növekedése).
kiküszöbölése.		
A mérőkamra	Két kamra	Kiküszöböli a legvalószínűbb meghibásodás
érzékenységváltozásának	alkalmazása.	észlelésének elmaradását.
észlelése.		Megnöveli a rendszer összetettségét.
A kamrába jutó	Referencia kamra	Egy a tapasztalataim szerint viszonylag ritkán
lézerteljesítmény	alkalmazása.	előforduló hibát küszöböl ki.
változásának észlelése.		Megnöveli a rendszer összetettségét.

4.3. táblázat. A fotoakusztikus rendszereinkben alkalmazott önellenőrző eljárások, azok előnyei és hátrányai.

Fontos megjegyezni, hogy az itt felsorolt önellenőrző lépések rendszerbe integrálása során ügyelni kell arra, hogy a lépések végrehajtása alatt a rendszer általában nem képes a koncentráció kijelzésre (amit az 1.1.7. fejezetben holtidőként definiáltunk), azaz törekedni kell az önellenőrző funkciók ismétlődési gyakoriságának csökkentésére, illetve a funkciók

futtatási idejét is csökkenteni kell. Ezért pl. a 4.2. és 4.3. fejezetben ismertetett eljárásokat lehetőleg nagy fotoakusztikus jelek mellett (azaz pl. erős elnyelési vonalon) kell elvégezni, mivel ilyenkor az átlagolási idő csökkenthető.

5. Alkalmazások

5.1. Bevezetés

Munkám eredményeként a fotoakusztikus rendszereink számos alkalmazásában kerültek felhasználásra. Az alábbiakban néhány olyan alkalmazást ismertetek, melyekkel kapcsolatban azt gondolom, hogy a fotoakusztikus mérőrendszereink különböző okok miatt igen előnyösen alkalmazhatók. Az 5.2. fejezetben bemutatom a fotoakusztikus vízgőzmérést, ezen belül elsősorban a repülőgépre telepített atmoszférikus vízgőz-koncentrációt mérő fotoakusztikus rendszerünkre koncentrálva. Ezen alkalmazáshoz elsősorban a rövid válaszidő és a széles dinamikus tartomány miatt illeszkedik kiválóan a fotoakusztikus méréstechnika, hiszen a repülőgép nagy sebességgel halad át a különböző vízgőz-tartalmú légrétegeken, és a mért koncentráció a földfelszíni 30-40000 ppm koncentrációtól a repülési magasságon jellemző 4-6 ppm koncentrációig változik. Az 5.3. fejezetben röviden ismertetem a műanyag és gumi membránok gázáteresztő-képességének mérésére vonatkozó munkánk kezdeteit. Ezen alkalmazás során szintén fontos szerepet játszik a fotoakusztikus módszer széles dinamikus tartománya, hiszen gyakran van igény a teljes gázáteresztési folyamat mérésére, illetve a nagy gázáteresztő-képességgel rendelkező minták esetén fontos a módszer rövid válaszideje, a mérőkamra kis térfogata. Szintén fontos a módszer flexibilitása, a mért minta fizikai alakja és gázáteresztő-képességbeli tulajdonságaihoz illeszkedve sokféle mérési elrendezést lehet egyszerűen megvalósítani. Az aeroszolok fotoakusztikus mérése régóta kiemelt figyelmet kap az aeroszol kutatásban, hiszen a fotoakusztikus módszerrel egyedülálló módon az aeroszolok, tudományos szempontból kiemelkedő fontosságú, fényelnyelő-képessége vizsgálható. Az általunk alkalmazott és a dolgozat 5.4. fejezetében ismertetett mérési módszer specialitása az egyedülállóan széles hullámhossz-tartományban történő mérések, melyek segítségével az egyéb fotoakusztikus módszerekhez képes lényegesen több információt kaphatunk a mért aeroszolokról.

A fotoakusztikus és az optikai abszorpciós spektroszkópiai módszerek napjainkban komoly versengésben vannak egymással az alkalmazás számos területén. Példaként említhető, hogy a repülőgépes vízgőzmérési kampányok során leginkább e két módszert tesztelik, de a földgáziparban is jelen van mind a két módszer. Munkám során végig szembesültem azzal a

102

kérdéssel, hogy hogyan viszonyulnak e két módszer tulajdonságai egymáshoz. Erre a kérdésre próbálok válaszolni a dolgozat 5.5. fejezetében. Végül az 5.6. fejezetben röviden felsorolom a fotoakusztikus rendszereink egyéb, e dolgozatban részletesen nem ismertetett alkalmazásait.

5.2. Repülőgépre telepíthető, az atmoszféra vízgőztartalmát mérő rendszer

A Szegedi Tudományegyetemen végzett fotoakusztikus kutatásaink során végig nagy hangsúlyt fektettünk a vízgőzmérésre, egyrészt a földgáz vízgőztartalmának mérésére, másrészt a repülőgépre telepíthető, az atmoszféra vízgőz-tartalmát mérő műszerek fejlesztésére. Munkánk kezdetén elsősorban külső rezonátoros diódalézereket használtunk fényforrásként. A megfelelően megépített és üzemeltetett külső rezonátoros diódalézerek egyetlen, keskeny módusban bocsátanak ki fényt, a kibocsátott fény széles, akár 30 nm-t meghaladó hullámhossztartományban hangolható. Ez minden más lézerdiódáénál szélesebb, több abszorpciós vonalat átfedő tartomány, amely lehetőséget nyújt e tartományban a legnagyobb abszorpcióval rendelkező vonal kiválasztására, továbbá a gázkomponens szelektív kimutatására. Ugyanakkor a külső rezonátoros diódalézerek gyakorlati alkalmazása speciális technikai megoldásokat követel a rezonátor stabilitását illetően. Az alábbiakban nem részletezett megoldásokat alkalmazva többféle nagy stabilitású külső rezonátoros lézert építettünk és teszteltünk. Mivel a fotoakusztikus kutatócsoport által megépített első, diódalézeren alapuló vízgőzkoncentráció-mérő berendezésének érzékenysége 28 nV/ppm, detektálási küszöbe pedig 13 ppm volt, és ezek a paraméterek nem elegendőek a repülőgépes alkalmazásokhoz, a rendszer érzékenységét növelni kellett. Munkánk következő szakaszában a külső rezonátoros lézer továbbfejlesztésével sikerült ugyan a kimenő teljesítményt és a hangolhatóságot megnövelni, ami az előző rendszerekhez képest nagyobb érzékenységet eredményezett, de a repülőgépre telepített mérőberendezés fényforrásának a mechanikai rezgésekkel szemben ellenállónak kell lenni, ami, tekintve a külső rezonátoros lézerek beállításának pontosságigényét, megnehezíti alkalmazásukat ezen berendezésekben. Mivel időközben megjelentek a kereskedelmi forgalomban elosztott visszacsatolású (DFB) lézerdiódák, amelyek keskeny sávszélessége, folytonos hullámhossz-hangolhatósága és viszonylag nagy fényteljesítménye már igen kedvező egy spektroszkópiai elvet alkalmazó detektálás számára, munkám további szakaszában elsősorban a DFB diódalézerek alkalmazására koncentráltam. A kiválasztott lézer, egy 1370 nm-en működő NEL gyártmányú 10 mW teljesítményű diódalézer, mellyel a vízgőzmolekula $(1,0,1)2_{0,2} \leftarrow (0,0,0)1_{0,1}$ kombinációs átmenetéhez tartozó, 1,9×10⁻²⁰ cm/molekula vonalerősségű elnyelési vonala gerjeszthető.

Munkánk első szakaszában megvizsgáltuk az amplitúdó-, illetve a hullámhosszmodulált lézerek alkalmazhatóságát vízgőzmérésre különböző nyomások mellett. A korábban elmondottak szerint az amplitúdómodulált rendszer érzékenysége atmoszférikus nyomáson nagyobb, mint a hullámhossz modulált rendszeré, alacsonyabb nyomáson azonban a reláció megfordul. Eredményeink világossá tették, hogy a gáznyomást mérni kell, és a fotoakusztikus jelből történő koncentrációszámítás során figyelembe kell venni. Az amplitúdómodulált lézer esetén zárt formulát tudtunk adni a fotoakusztikus rendszer nyomásfüggő érzékenységre:

$$\mathbf{c} = \left(\frac{7413}{p} + 3,58\right) \mathbf{PA} - 11,025 \tag{5.1.}$$

ahol *c* a vízgőz-koncentráció, *p* a nyomás és *PA* a fotoakusztikus jel. Hullámhosszmodulált lézer esetén nem adható ilyen összefüggés, de a rendszer elektronikájában táblázatos formában tárolásra kerülnek a nyomásfüggő érzékenység és tengelymetszet paraméterek, amelyek segítségével a koncentráció meghatározható. A köztes, a táblázatban nem megadott nyomások esetén interpolációt alkalmaztunk. A vízgőzmérésekre kifejlesztett fotoakusztikus rendszereinket és a mérési és számolási módszereket folyamatosan ellenőriztük szimulált atmoszférikus mérésekkel.

Az optikai szálba csatolt diódalézeres fényforráson alapuló fotoakusztikus rendszerünk már alkalmasnak bizonyult repülőgépre történő telepítésre. A repülőgépes vízgőzmérő rendszerekkel több sikeres mérési kampányban vettünk részt, továbbá komoly esélye van annak, hogy az általunk kifejlesztett fotoakusztikus módszer széles körben elterjedjen a repülőgépes vízgőzmérések céljára.

Talán a legjelentősebb eredménye az itt bemutatott munkámnak, hogy a CARIBIC projekt keretében egy utasszállító repülőgépre került telepítésre egy fotoakusztikus vízgőzmérő rendszerünk [100]. A rendszerben két fotoakusztikus kamra található, mivel a CARIBIC projekt keretében a repülőgép külső burkolatára erősített mintavevőnek két bemenete van, az egyik a repülés irányába néz, a másik arra merőlegesen. Az első mintavevőbe a repülés közben bejutnak a levegő gáznemű alkotóin (köztük a vízgőzön) kívül a levegőben található eső és jégcseppek is, míg a másik mintavevőbe csak a gáznemű komponensek jutnak be. Így az első mintavevő a levegő teljes víztartalmát, míg a másik a vízgőztartalmát mintavételezi. Megjegyzendő, hogy az első mintavevőben a víz- és jégcseppek feldúsulnak, azaz koncentrációjuk a mintában a mintavételezett levegőhöz képest nagyobb, aminek oka, hogy a mintavételezés nem izokinetikus. Ezért numerikus modellezések segítségével a feldúsulást korrigálni kellett. A két mintavételezett levegőáram

egy-egy fotoakusztikus kamrába jut, és így a fotoakusztikus rendszer egyszerre mér vízgőzt és teljes víztartalmat. A fotoakusztikus rendszer része egy műszerkonténernek (5.1. ábra), amely számos műszert és mintavevő egységet tartalmaz a légszennyező komponensek, illetve az aeroszolok mérésére. A konténert jellemzően havonta egy alkalommal installálják az utasszállító repülőgépre. A fotoakusztikus rendszer által mért vízgőz- és teljes vízkoncentrációk elsősorban referenciaadatok, a feldolgozás során az egyéb komponensekre vonatkozó adatok kiértékelésekor vizsgálják, hogy milyen változások történnek a műszerünk által mért koncentrációkban. Például, ha a teljes víz-és a vízgőz-koncentráció eltér egymástól, az jelzi, hogy a repülőgép felhőn halad keresztül. Az 5.2. ábrán az általunk kifejlesztett rendszerrel mért jellemző mérési eredmények láthatók.



5.1. ábra. A CARIBIC műszerkonténer, piros téglalappal jelölve az általunk fejlesztett fotoakusztikus vízgőz- és teljes víztartalom-mérő rendszer.



CARIBIC flight LH-158 Manila - Guangzhou 06 July 2006



5.2. ábra. A CARIBIC projektben üzemelő repülőgépes vízgőzmérő rendszerünk jellemző mérési eredményei. Fekete folytonos vonal: a fotoakusztikus rendszer által mért vízgőzkoncentráció, kék szaggatott vonal: a fotoakusztikus rendszer által mért teljes víz (vízgőz+folyadékcseppek+jégrészecskék) koncentráció, piros vonal: referencia műszer (tükrös harmatpontmérő) által mért teljes vízkoncentráció, zöld satírozott terület: a fotoakusztikus rendszer által mért koncentrációkból számolt felhő koncentráció.

A CARIBIC projekten kívül részt veszünk pl. az EUFAR projektben is, melynek célja az európai kutatórepülőgép-hálózat kutatási feladatainak összehangolása. E projekten belül

egy alprojektben veszünk részt, melynek célja a különböző elven működő vízgőzmérők összehasonlítása.

5.3. Membránok gázáteresztő-képességének mérése fotoakusztikus módszerrel

A műanyag, illetve gumi membránok, fóliák gázáteresztő-képessége sok esetben igen fontos anyagi jellemző. Például az élelmiszerek védőgázas csomagolása esetén az élelmiszer eltarthatóságát limitálhatja a védőgáz fokozatos kidiffundálása a csomagolásból, illetve a flexibilis gumitömlők olajipari felhasználása során a gázáteresztő-képesség értékét úgy kell a lehető legalacsonyabb értéken tartani, hogy közben a gumitömlőnek lehetőség szerint minimális súlyúnak, ugyanakkor kellően rugalmasnak kell lennie, miközben a felhasználás sok esetben extrém nagy nyomáson és magas hőmérsékleten történik. Sok esetben ráadásul elvárásként megfogalmazódik, hogy a gázáteresztő-képesség értékének gázspecifikusnak kell lennie, bizonyos gázokat a polimer ne engedjen át, míg más gázok esetén a gázáteresztőképesség értéke akár több nagyságrenddel is nagyobb legyen. A fentiek alapján egyértelmű, hogy a gázáteresztő-képesség mérésekkel szemben igen komoly követelmények léteznek, melyeket a jelenleg széles körben alkalmazott mérőműszerek sok esetben nem, vagy csak korlátozott mértékben képesek teljesíteni.

A gázáteresztő-képesség mérések alapeleme a diffúziós cella, melyben a mérendő minta a zárt teret szivárgásmentesen két részre osztja: az ún. puffer- illetve mérőtérre. Ha a két térrész között nyomás-, illetve koncentrációkülönbséget hozunk létre, majd mérjük a mérőtérben megjelenő molekulák mennyiségét és ábrázoljuk a mérőtérbeli koncentrációt az idő függvényében, a vizsgált minta diffúziós paraméterei meghatározhatóak.

Munkám során tudatosult bennem, hogy a fotoakusztikus módszer alapvető előnyei következtében optimális módon alkalmazható e célra, oly módon, hogy a mintán átdiffundáló molekulák mérése a mérőtérben fotoakusztikus elven történik. Ily módon a fotoakusztikus detektálás számos előnye kihasználható: a fotoakusztikus módszer széles dinamikus tartománya lehetővé teszi, hogy a teljes gázáteresztési folyamatot nyomon kövessük, a kezdeti ppm koncentrációktól akár a folyamat végéig, amikor is a minta mindkét oldalán 50% a koncentráció. Nagy gázáteresztő-képességgel rendelkező minták esetén fontos előny lehet a fotoakusztikus módszer rövid válaszideje. Továbbá a fotoakusztikus kamra kis térfogatának köszönhetően az átdiffundáló molekulák érzékenyebben detektálhatók, mivel nagyobb koncentrációváltozást hoznak létre. Az általam javasolt mérési elrendezés első változata az

107

5.3. ábrán látható [101-102]. A fotoakusztikus gázáteresztő-képességmérő rendszerünk négy fő részből áll: a fotoakusztikus cella, az úgynevezett diffúziós cella a membrán pumpával, a fényforrás és az elektronika. A mérés során a mérendő mintát a diffúziós cellába helyezzük, oly módon, hogy a minta hermetikusan elválasztja egymástól a két zárt gázteret, melyek közül a mintatérben a mérendő komponenst kezdetben nagy, míg a mérőtérben kezdetben nulla koncentrációban tartalmazza. A mérés során a mintán keresztül megtörténik a koncentrációk kiegyenlítődése, vagyis a mintatérből a mérendő molekulák a mintán keresztül átdiffundálnak a mérőtérbe. Ez utóbbi egy membránpumpán keresztül zárt áramlási kört alkot a fotoakusztikus kamrával. Ily módon az átdiffundált gáz mennyisége a rendszer megbontása nélkül folyamatosan mérhető.



5.3. ábra: a fotoakusztikus gázáteresztőképesség-mérő berendezés sematikus ábrája. Az 1. illetve 2. inzertben látható négyállású csap segítségével első lépésben (2. csap-állás) a teljes gáztér átöblíthető nitrogénnel, míg az 1. csapállás mellett a diffúziós kamra mintaterét feltöltjük a mérendő gázkomponenssel, míg a felső gázkörben biztosítjuk a szakaszos gázáramlást és koncentráció-kiegyenlítődést.

Tipikus diffúziós görbék láthatóak az 5.4. ábrán különböző gumimintákra. Mindegyik görbének két jellemző tartománya van: egy korai szakasz, amikor a diffundáló anyag még nem jelenik meg a membrán mérőtér felőli oldalán, illetve egy rövid átmeneti szakasz utáni egyenletes anyagáramlásról tanúskodó egyenes, amelyen időben lineárisan emelkedik a mérőtérben a diffundáló anyag koncentrációja. A teljes diffúziós folyamatnak van egy kései – itt nem mutatott – tartománya is, amikor a görbe meredeksége folyamatosan csökken a minta- és mérőtérbeli koncentráció kiegyenlítődése miatt. Az általunk alkalmazott detektálási módszerek kiváló jel/zaj viszonya és széles dinamikus tartománya lehetővé teszi egy újfajta mérési kiértékelés alkalmazását, amely a mért koncentrációfüggés korai szakaszára történő numerikus függvényillesztésen alapul.
dc_197_11



5.4. ábra. Fotoakusztikus módszerrel felvett diffúziós görbék különböző vastagságú és anyagú mintákra.

A későbbiekben az itt ismertetett mérési elrendezés mellett számos további egyéb elrendezést is kidolgoztunk. Továbbá alkalmassá tettük a rendszert magas nyomáson és emelt hőmérsékleten történő mérésekre is (az ún. fototermális detektálási módszer alkalmazásával). A mintabefogó egység megfelelő kialakításával nemcsak sík lapok, hanem tömlők mérésére is alkalmassá tettük a mérőrendszerünket.

5.4. Aeroszolmérő többhullámhosszú fotoakusztikus rendszerek

Széles körben ismert tény, hogy a fotoakusztikus mérési módszer egyik legígéretesebb alkalmazási területe a levegőben található szilárd részecskék, az aeroszolok mérése [29, 103-109], ugyanis a fotoakusztikus módszer gyakorlatilag érzéketlen a fényszórás jelenségére, és csak az elnyelt fény mennyiségére érzékeny [29]. Míg a fényszórás inkább az aeroszol részecske méretére, és alakjára jellemző és így kevésbé alkalmas az aeroszolok forrásának beazonosítására, a fényelnyelés mértékéből, illetve az optikai abszorpció hullámhossz függéséből az aeroszol kémia összetételére, illetve esetlegesen kibocsátási forrására is következtetni lehet. Ráadásul figyelemreméltó módon minél inkább fényelnyelő egy aeroszol részecske, jellemzően annál jelentősebb egészségkárosító hatással rendelkezik, azaz a fotoakusztikus módszerrel a legfontosabb aeroszolokat tudjuk vizsgálni. A fotoakusztika alkalmazása az aeroszolok mérésében a fentieknek megfelelően már huzamosabb ideje

vizsgálatok tárgyát képezi. Mindezidáig azonban hátráltatta a módszer elfogadását az a tény, hogy az aeroszolok fényelnyelésének hullámhosszfüggése keskeny hullámhossztartományban mérve egyáltalán nem karakterisztikus, azaz jellegében nem tér el a különböző aeroszolfajták esetén. Példaként gondoljuk meg, hogy egy vízgőzvonalon áthangolva a diódalézert, a vízgőzt ujjlenyomatszerűen azonosítani lehet, tehát a mérést végző szükség esetén bármikor meggyőződhet arról, hogy a mért fotoakusztikus jelet valóban a vízgőz kelti. Ezzel szemben az aeroszolok fényelnyelése pl. a látható hullámhossz-tartományban akár több 10 nm szélességben mérve hullámhossz-függetlennek látszik, ezért ugyanazt a fotoakusztikus jelet keltheti egy erősen vagy egy gyengén fényelnyelő aeroszol-komponens, ha az előbbi alacsony, míg az utóbbi magas koncentrációban van jelen a mérendő gázmintában. Ezzel magyarázható, hogy több kutatócsoport is foglalkozott a több-hullámhosszú fotoakusztikus rendszerek kifejlesztésével. Azonban a mi csoportunk által elkezdett rendszerfejlesztés egyedi alapgondolata az volt, hogy alkalmazzunk egy 1064 nm hullámhosszúságú Nd:YAG lézert, és annak felharmonikusait aeroszolmérésre. Az első ilyen rendszerben három hullámhosszat alkalmaztunk: az alap-harmonikus 1064 nm-t, a frekvencia kétszerezett 532 nm-t és a frekvencia négyszerezett 266 nm-t [104]. Azonban az első mérések bebizonyították, hogy az 533 és a 266 nm hullámhossz spektroszkópiai értelemben túlságosan távol vannak egymástól, e két hullámhossz között a fényelnyelés jellege karakterisztikusan megváltozik, azaz a pontosabb aeroszol mérésekhez hiányzik egy köztes hullámhossz a két hullámhossz között. Logikusan adódott a Nd:YAG frekvencia háromszorozott hullámhosszának (355 nm) alkalmazása [105]. Az általunk kifejlesztett és megépített négy hullámhosszú aeroszolmérő rendszer fényképe az 5.5. ábrán látható. E mérések alapján bebizonyosodott, hogy a különböző fényelnyelő aeroszolok széles tartományban mérve egymástól eltérő és karakterisztikus hullámhossz-függéssel bírnak (5.6. ábra).

Jelenleg dolgozunk a rendszer egyszerűbbé tételén, mivel a frekvenciakonverziós optika beállítása alapvetően szakemberek munkáját igényli. Célunk a fontosabb mérési hullámhosszakon nagy stabilitású lézerek alkalmazása. Továbbá vizsgáljuk a fotoakusztikus rendszert abból a célból, hogy a mérési eredmények és az aeroszolok kémiai és fizikai tulajdonságai közötti összefüggéseket feltárjuk.



5.5. ábra. A négy-hullámhosszú (1064, 532, 355 és 266 nm) aeroszolmérő rendszer fényképe.



5.6. ábra. Különböző aeroszolok hullámhossz-függő optikai abszorpciója. Kék kör: dízel aeroszol, piros háromszög: biomassza égetésből származó aeroszol, fekete négyzet: szaharai homok.

5.5. A fotoakusztikus és az optikai abszorpciós spektroszkópia összevetése

A fotoakusztikus mérőrendszerek komoly vetélytársai az optikai abszorpciós spektroszkópián alapuló rendszerek, ahol a koncentráció meghatározása a Beer-Lambert törvényen alapul, azaz a fényforrás fényét a mérendő komponens egy lehetőleg minél erősebb elnyelési vonalára hangolják, és mérik a fényteljesítmény csökkenését, miközben a fény áthalad azon a gázmintán, amelyben a mérendő komponens koncentrációját meg kell határozni.

$$W(\lambda) = W_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)L}$$
(5.2.)

ahol:

 $\alpha(\lambda) = \sigma(\lambda) N \tag{5.3.}$

 $W(\lambda)$, $W_0(\lambda)$, λ , L, $\sigma(\lambda)$ és N a minta után, illetve a minta előtt mért fényteljesítmény, a fény hullámhossza, és a minta vastagsága, a mérendő komponens egy molekulájának abszorpciós hatáskeresztmetszete λ hullámhosszon és a mérendő komponens koncentrációja (molekulaszám/térfogat egységekben). Ismerve a minta hosszát és a vizsgált abszorpciós vonal hatáskeresztmetszetét, a koncentráció meghatározható.

Munkám során folyamatosan igyekeztem nyomon követni az optikai abszorpciós koncentrációmérési-módszer fejlődését, illetve összehasonlítani tulajdonságait a fotoakusztikus gázdetektáló rendszerekével. Meg kell jegyeznem, hogy számos területen tapasztalom a két módszer versenyét [110]. A repülőgépes vízgőzmérésben illetve a földgázipari kén-hidrogén és vízgőzmérésben a fotoakusztikus módszer legjelentősebb konkurenciája az optikai abszorpciós módszer.

2001 nyarán Houstonba a Rice Egyetemre utaztam, ahol elvégeztük egy fotoakusztikus és egy optikai abszorpciós rendszer összehasonlítását célzó kísérletsorozatot. Komoly eredménynek, a fotoakusztikus módszer egyszerűségét és rugalmasságát bizonyító ténynek tekintem, hogy bár mindössze két hétig tartott az összehasonlító mérés, ilyen rövid idő alatt is sikeresen üzembe helyeztem egy fotoakusztikus rendszert (praktikusan a magammal vitt longitudinális differenciális kamrát, illetve egy mikrofonerősítőt, miközben az ottani kutatólabor biztosította a lézermeghajtó egységet, illetve a jelfeldolgozó lock-in erősítőt), és e rövid idő alatt is tudományos értékű összehasonlító méréseket tudtunk végezni [70]. Értelemszerűen az összehasonlítás alapjául szolgáló optikai abszorpciós rendszer már rutinszerűen és optimalizált módon működött a meglátogatott egyetemen. Az összehasonlítás során mérendő gázkomponensként az ammóniát alkalmaztuk. A mérési elrendezés az 5.7. ábrán látható.





5.7. ábra. Mérési elrendezés fotoakusztikus és optikai abszorpciós rendszer összehasonlítására.

Az 5.8. ábrán látható a két rendszer válasza hirtelen koncentrációváltozások esetén. Látható, hogy a fotoakusztikus rendszer válaszideje valamivel rövidebb, mint az optikai abszorpciós rendszeré, aminek oka, hogy míg a fotoakusztikus rendszer térfogata néhányszor tíz cm³, addig az optikai abszorpciós rendszeré kb. egy liter, ami az eltérő gázáramlási sebességek mellett is (0,5 liter/perc a fotoakusztikus illetve 5 liter/perc az optikai abszorpció rendszerben) a fotoakusztikus mérések rövidebb válaszidejét eredményezte.

dc_197_11



5.8. ábra. A fotoakusztikus (fekete négyzet) és az optikai abszorpciós (kék üres kör) rendszer válaszideje hirtelen koncentrációváltozások esetén.

Végül a kísérletek bebizonyították, hogy azonos fényforrások mellett a fotoakusztikus módszer mérési pontossága kis mértékben meghaladja az optikai abszorpciós módszerét. Ez egy fontos eredmény, ami a fotoakusztikus módszer gyakorlati elterjedését komolyan elősegítheti. További előnye a fotoakusztikus rendszernek a most tárgyalt nagyobb pontosság és rövidebb válaszidő mellett az egyszerűsége, érzéketlensége az optikai beállításra és a minta szennyezőanyag tartalmára (elsősorban a szilárd és folyékony szennyezők tekintetében). Fontos hangsúlyozni, hogy a diódalézeres fényforráson alapuló fotoakusztikus és az optikai abszorpciós rendszerek korrekt összehasonlítását nehezíti, hogy a két rendszer gyakran eltérő fénymodulációs eljárást alkalmaz. A modulációs eljárás következtében, amint azt már korábban is érintettem, a spektrumvonalak bonyolult gázkeverékek esetén teljesen megváltoznak, így a gyakorlati alkalmazások során egy kicsit a szerencse kérdése is, hogy melyik módszerrel sikerül egyszerűbb, megbízhatóbb mérési eljárást kidolgozni.

A diódalézeres ammóniamérésre vonatkozó biztató kezdeti eredmények után a két módszer további összehasonlítására, illetve az összehasonlítás során kapott eredmények további alátámasztására az ózonmérést választottam ki, abból a meggondolásból, hogy az ózonmérés céljából az optikai abszorpciós módszert standard eljárásként szokták alkalmazni (azaz ISO szabvány szerinti eljárás). Ugyanakkor problémát okozott, hogy a korábban ismertetett ammóniaméréssel ellentétben, ebben az esetben nem lehetséges ugyanazt a fényforrást alkalmazni, mivel az ózonmérőben alkalmazott 254 nm hullámhosszú

higanylámpa nem modulálható kHz-es frekvencián. Ezért fényforrásként frekvencia négyszerezett Nd:YAG lézert alkalmaztam. Természetesen a kellő pontosság eléréséhez kellően nagy fényteljesítmény elérésére van szükség, amit a megfelelő Nd:YAG lézer alkalmazásával, illetve az optimalizált frekvenciakonverziós optikai elrendezés alkalmazásával lehet elérni. Kezdeti próbálkozásaink során alacsony ismétlődési frekvenciájú, nagy impulzusenergiájú lézereket alkalmaztunk [30], azonban e lézerek alkalmazása során fellépett az optikai telítődés jelensége, ami a rendszer pontosságát jelentősen lerontotta. A későbbiekben alkalmazott kHz ismétlődési frekvenciájú, kb. 65 ns impulzushosszúságú Nd:YAG lézer első változatának alkalmazásával sikerült megközelíteni, míg a másodikkal felülmúlni az optikai abszorpciós rendszer pontosságát laboratóriumi és terepi körülmények között is [99], ami figyelemre méltó eredmény tekintetbe véve az optikai abszorpciós rendszer nagyfokú kidolgozottságát. Az 5.9. ábrán látható, hogy a fotoakusztikus rendszer zaja nullgáz mérése közben kisebb, mint az optikai abszorpciós rendszeré, míg az 5.10. ábrán látható, hogy a két rendszer terepi körülmények között lényegében egyező módon méri az ózonkoncentráció változását, azaz sikerült sub-ppb pontosságú ózonkoncentráció mérő fotoakusztikus műszert fejlesztenem.



5.9. ábra. A fotoakusztikus (fekete folytonos vonal) és az optikai abszorpciós (kék szaggatott vonal) ózonmérő rendszer zaja ózonmentes gáz mérése esetén.

dc_197_11



5.10. ábra. A fotoakusztikus és az optikai abszorpciós ózonmérő rendszer mérési eredménye terepi mérések során.

Összefoglalva megállapítható, hogy az ózonmérés esetén is megvalósítható, hogy a fotoakusztikus módszernek nagyobb legyen a mérési pontossága, mint a konkurens optikai abszorpciós módszernek. Fontos hangsúlyozni, hogy természetesen e mérések célja nem egy gyakorlatban is alkalmazható rendszer fejlesztése volt, hiszen a legegyszerűbb frekvencianégyszerezett Nd:YAG lézer is lényegesen bonyolultabb, mint egy ózonmérő műszerben alkalmazott higanylámpa, hanem a fotoakusztikus módszernek az optikai abszorpciós módszerrel szembeni versenyképességének bizonyítása.

Végül megjegyzendő, hogy további járulékos eredménye volt az ózonméréses kísérleteknek, hogy ebből a rendszerből, a 266 nm hullámhossz keltéséhez szükséges egyéb hullámhosszak alkalmazásából fejlődött ki a korábban ismertetett többhullámhosszú aeroszolmérő.

5.6. Egyéb alkalmazások

E fejezetben röviden felsorolom azokat a további alkalmazásait a fotoakusztikus módszernek, melyek kidolgozásában szintén részt vettem.

• Földgáz vízgőz- és/vagy kénhidrogén tartalmát mérő műszer. Az 1996 óta folyó fejlesztési munkánk [98, 111-113] eredményeként létrejött műszer, amelynek fényképe az 5.11. ábrán látható, egy-egy példánya telepítésre került magyarországi gázüzemekben, egy

északi-tengeri platformon illetve egy spanyolországi finomítóban, illetve további berendezések telepítése van folyamatban.



5.11. ábra. Fotoakusztikus kénhidrogén-mérő fényképe. 1. A nyomásálló tokozás, amelyben az elektronika és a lézerek találhatók, 2 a fotoakusztikus kamrákat tartalmazó anti-sztatikus doboz.

• Nagynyomású áteresztőképesség-mérő rendszer: a gázáteresztőképesség-mérő rendszer speciális változata, amelyben a nagynyomású és magas hőmérsékletű gázban a koncentráció mérésére a fototermális mérési módszert alkalmaztuk [114-115].

• Prekoncentrációs elvű ammóniakoncentráció- és gradiensmérő rendszer: Miután a 4.4. fejezetben ismertetett ammóniamérő rendszerrel elért kb. 50 ppb mérési pontosság nem elegendő az ammóniakoncentráció- és gradiensmérések során, ezért a rendszert kiegészítettük egy dúsító abszorberrel, amellyel a mérés pontosságát kb. két nagyságrenddel sikerült megnövelni [77, 78].

• Glikol víztartalmát mérő rendszer: Földgáz szárítására használt glikol víztartalmát mérő fotoakusztikus rendszer, ahol a diffúziós mintavételezés segítségével kerül a mérendő víz a folyadékfázisból egy nitrogén gázáramba [116].

• Talajvíz BTX szennyezettségét mérő rendszer: A diffúziós mintavételezésen alapuló rendszer [117].

Biogáz mérő: Összetett gázban szén-dioxid, szén-monoxid és metánmérő rendszer
 [97].

6. Összefoglaló

1992 — azaz lényegében az ELTE fizikus szakának 1989-ben történt elvégzése — óta foglalkozom a fotoakusztikus téma kutatásával. Hamar nyilvánvalóvá vált számomra az ellentmondás, hogy bár a fotoakusztikus témával foglalkozó tudományos publikációk döntő többségében a szerzők kifejezetten hangsúlyozzák az adott cikkben közölt mérési elrendezés, elv, módszer stb. ígéretességét a gyakorlati alkalmazásokban, az ismertetett eredmények szinte mindig megmaradnak a kísérleti laboratóriumok falai között, azaz gyakorlati alkalmazásukra legtöbbször nem kerül sor. Fokról-fokra vált világossá előttem ennek az ellentmondásnak a véleményem szerint három legfontosabb oka. Az első, és egyúttal talán a legfontosabb ok a fotoakusztikus mérésekben legelterjedtebben használt lézerek, mint pl. a szén-dioxid, illetve szén-monoxid gázlézer, az optikai parametrikus oszcillátorok illetve a kvantumkaszkád lézer bonyolultsága. Habár e lézerek alkalmazásával ppb, vagy ppb alatti koncentrációk mérésére alkalmas fotoakusztikus rendszerek fejleszthetők, és így figyelemreméltó tudományos cikkek publikálhatók, e fényforrások túlságosan bonyolulttá teszik a fotoakusztikus rendszereket a gyakorlati alkalmazásokhoz. Továbbá mivel sok esetben e lézerek különböző tulajdonságai (pl. hullámhossz, fényteljesítmény, nyalábalak, módusszerkezet, terjedési irány stb.) spontán módon változhatnak a működésük során, ezért a rájuk alapozott fotoakusztikus rendszerek legtöbbször nem képesek hosszú távú automatikus működésre, mivel a változások hatására a mért fotoakusztikus jel olvan változásokat szenved, melyeket nem, vagy csak igen komplikált módon, a mérőrendszert jelentősen bonyolítva lehet automatikus módon korrigálni.

A fotoakusztikus módszer (és általában a lézeres spektroszkópiás módszerek) gyakorlati elterjedését gátló második probléma, hogy a módszer alkalmazása során használt modulált fényű (periodikus módon modulált vagy impulzus üzemű) fényforrás által keltett fotoakusztikus jel nagy pontosságú, zajszegény detektálására bonyolult és drága műszerek, jellemzően lock-in erősítő vagy digitális tároló oszcilloszkóp alkalmazására van szükség. Habár e műszerek segítségével nagypontosságú fotoakusztikus mérések végezhetők, ugyanakkor önmagukban nem képesek teljes mértékben ellátni a fotoakusztikus rendszer

vezérlését (pl. lézermeghajtás, a kritikus elemek hőmérsékletének stabilizálása, mintavevő- és gázkezelő-egység vezérlése stb.) és a fotoakusztikus jel feldolgozását (pl. mikrofonjel erősítése), ezért több önálló műszerből kell összeépíteni egy komplett fotoakusztikus mérőrendszert, ami így igen bonyolulttá válik, továbbá az egyes önálló műszerek működése nehezen szinkronizálható. Az 6.1. ábrán a kísérleti munkánk korai szakaszában végrehajtott fotoakusztikus mérés során használt műszerek láthatók, jól demonstrálva a kereskedelmi forgalomban kapható műszerekre alapozott fotoakusztikus rendszerek bonyolultságát.



6.1. ábra. Egy kereskedelmi forgalomban kapható lock-in erősítőre alapozott fotoakusztikus rendszer elektronikai egységei. Alulról felfelé haladva: mikrofonerősítő, lock-in erősítő, rendszervezérlő elektronika és lézermeghajtó.

Végül a harmadik probléma, amely véleményem szerint gátolja a fotoakusztikus módszer gyakorlati elterjedését, elsősorban pszichológiai jellegű: egy olyan bonyolultnak látszó jelenség esetében, amelyben a jelkeltés során optikai, molekuláris termikus és akusztikus jelenségek is fellépnek, az emberben óhatatlanul felmerül a kétely a módszer gyakorlati alkalmazhatóságát illetően.

Munkám során számos erőfeszítést tettem a fotoakusztikus módszeren alapuló mérőműszerek gyakorlati elterjedését gátló nehézségek leküzdésére.

Azon fotoakusztikus rendszerek, melyek kifejlesztésében részt vettem fényforrásként (néhány kivételtől eltekintve) telekommunikációs célú diódalézereket alkalmaztunk. E lézerek hosszú élettartammal rendelkeznek és nagy fokú megbízhatósággal működnek, így használatuk annak ellenére előnyös, hogy e lézerek a közeli infravörös tartományban működnek, ahol a molekulák elnyelési vonalaihoz tartozó optikai abszorpciós koefficiensek több nagyságrenddel kisebbek, mint a közép infravörös tartományban, ezáltal az elérhető legkisebb kimutatható koncentráció a CO és CO₂ lézereken alapuló fotoakusztikus mérésekre jellemző ppb helyett a ppm koncentrációtartományba esik. Ennek a kb. 3 nagyságrendnyi

érzékenységcsökkenésnek a kompenzálására olyan alkalmazásait kerestük a fotoakusztikus módszernek, ahol a fenti érzékenységek elegendőek, miközben az általunk kifejlesztett rendszerek nagy fokú megbízhatóságára alapvető szükség van.

A fotoakusztikus rendszerek egyszerűsítésének érdekében 2001 óta együttműködést folytatunk a Videoton Holding Zrt. Fejlesztési Intézetével. Az együttműködés eredményeként létrejött a 6.2. ábrán látható fotoakusztikus elektronika, amit jelenleg is alkalmazunk munkánk során.



6.2. ábra. A Videoton Holding Zrt. Fejlesztési Intézettel történt együttműködés keretében kifejlesztett integrált fotoakusztikus mérőelektronika.

A fenti elektronika nagy előnye egyrészt a csökkentett méret, másrészt a magas fokú integráltság. A rendszer egyszerre ellátja egy lock-in erősítő, egy lézermeghajtó (ami vagy egy diódalézer áramgenerátor és hőmérséklet-szabályzó, vagy egy Nd:YAG lézer meghajtó-vezérlő) és egy mikrofonerősítő feladatát. Továbbá az elektronika segítségével rugalmas módon lehet előállítani különböző, nem szokványos időjeleket, melyekkel a fotoakusztikus rendszer fényforrása gerjeszthető, illetve e speciális gerjesztésekre adott válaszai a fotoakusztikus rendszernek az elektronika segítségével egyszerűen és rugalmas módon kiértékelhetők, ahogy azt a dolgozatomban ismertettem. A speciális gerjesztések segítségével a fotoakusztikus rendszerekben különböző fajta önellenőrző funkciók hozhatók létre, melyek alapvető fontosságúak a fotoakusztikus mérések megbízhatóságának szempontjából. Fontos megjegyezni, hogy egy hagyományos lock-in erősítővel az általunk használt önellenőrző funkciók jelentős része nem, vagy csak igen bonyolult módon valósíthatók meg.

Végül a fotoakusztikus módszer ismertségének, elfogadottságának növelése érdekében publikációkban, konferenciákon, kiállításokon és szakmai megbeszéléseken számos alkalommal beszéltem a fotoakusztikus módszerről, annak előnyeiről, lehetséges alkalmazásairól. Remélem, hogy ezzel sikerült hozzájárulnom a szűk szakmai közvéleményen túl csak viszonylag kevés ember által ismert fotoakusztikus módszer ismertségének növekedéséhez.

7. Köszönetnyilvánítás

Elsőként Dr. Szabó Gábornak szeretném megköszönni, hogy 1994-ben lehetőséget biztosított számomra, hogy a Szegedi Tudományegyetem Lézerfizikai Kutatócsoportjában folytathassam munkámat, azt, hogy azóta is vezeti a fotoakusztikus csoportot, és folyamatosan segíti, támogatja munkánkat.

Szeretném megköszönni doktori témavezetőmnek Dr. Miklós Andrásnak, hogy a fotoakusztikus téma felé irányított, a rengeteg magyarázatot, a közös méréseket. Nem csak szakmailag, hanem emberileg is sokat tanultam Tőle.

Szeretném megköszönni a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, a Hilase Fejlesztő, Gyártó, Szolgáltató és Kereskedelmi Kft., valamint a Videoton Holding Zrt. Fejlesztési Intézet munkatársainak az együttműködést, segítséget.

Munkám során nagy örömömre szolgált, hogy számos kiváló, lelkes PhD hallgatóval dolgozhattam együtt: Sneider János, Szakáll Miklós, Mohácsi Árpád, Ajtai Tibor, Filus Zoltán, Huszár Helga, Hegedis Veres Anikó, Varga Attila, Pogány Andrea, Filep Ágnes, Tátrai Dávid, Utry Noémi, Tóth Nikolett.

Külön szeretném megköszönni Miklós Andrásnak és Pogány Andreának, hogy idejüket rááldozva többször átnézték a dolgozatot és számos fontos javítást javasoltak.

8. Hivatkozások

1. Z. Bozóki, A. Pogány, G. Szabó: Photoacoustic Instruments for Practical Applications: Present, Potentials and Future Challenges. Applied Spectroscopy Reviews. **46** 1-37 (2011).

2. Y.-H. Pao (Ed.): Optoacoustic Spectroscopy and Detection. Academic Press, New York (1977).

3. A. C. Tam: Applications of Photoacoustic Sensing Techniques. Reviews of Modern Physics. **58** 381-431 (1986).

4. P. L. Meyer, M. W. Sigrist: Atmospheric pollution monitoring using CO₂-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques. Review of Scientific Instruments. **61** 779-1807 (1990).

5. S. Bernegger, M. W. Sigrist: CO-laser photoacoustic spectroscopy of gases and vapours for trace gas analysis. Infrared Physics. **30** 375-429 (1990).

6. F. J.M. Harren, G. Cotti, J. Oomens, S. te L. Hekkert: Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring. in Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers (Ed.): 2203–2226 John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2000).

7. A.G. Bell: On the Production and Reproduction of Sound by Light. American Journal of Science **20** 305–324 (1880).

8. A. G. Bell: Upon the production of sound by radiant energy Phil. Mag. J. Sci. **11** 510-528 (1881).

9. M.L. Viegerov: Eine Methode der Gasanalyse, Beruhend auf der Optisch-Akustischen Tyndall-Röntgenerscheinung Dokl. Akad. Nauk SSSR, **19** 687–688 (1938).

10. K.F. Luft: Infrared techniques for the measurement of carbon monoxide. Annals of Occupational Hygiene **18** 45-51 (1975).

11. E.Y. Jiang, W.J. McCarthy, D.L. Drapcho: FT-IR PAS: A versatile tool for spectral depth profiling chemical analysis. Spectroscopy **13** 21-40 (1998).

12. E. L. Kerr, J. G. Atwood: The Laser Illuminated Absorptivity Spectrophone: A Method for Measurement of Weak Absorptivity in Gases at Laser Wavelengths. Applied Optics 7 915-922 (1968).

13. Miklós, Z. Bozóki, Y. Jiang, M. Fehér: Experimental and Theoretical Investigation of Photoacoustic-Signal Generation by Wavelength- Modulated Diode Lasers. Appl. Phys. B. **58**, 483-492 (1994).

14. Schilt S, Thevenaz L: Wavelength modulation photoacoustic spectroscopy: Theoretical description and experimental results. Infrared Physics & Technology **48**: 154-162 (2006).

15. T. Laurila, H. Cattaneo, T. Poyhonen, V. Koskinen, J. Kauppinen: Cantilever-based photoacoustic detection of carbon dioxide using a fiber-amplified diode laser. Appl. Phys. B. **83** 285-288 (2006).

16. S. Civis, J. Cihelka, I. Matulkova: Infrared diode laser spectroscopy Opto-Electronics Review **18** 408-420 (2010).

17. J. S. Li, K. Liu, W. J. Zhang, W.D. Chen, X. M. Gao: Carbon dioxide detection using NIR diode laser based wavelength modulation photoacoustic spectroscopy. Optica Applicata **38** 341-352 (2008).

18. J. M. Rey, M. W. Sigrist: New differential mode excitation photoacoustic scheme for near-infrared water vapour sensing. Sensors and Actuators B. **135** 161-165 (2008).

19. S. Schilt, A. A. Kosterev, F. K. Tittel: Performance evaluation of a near infrared QEPAS based ethylene sensor. Applied Physics B. **95** 813-824 (2009).

20. V. Zeninari, A. Grossel, L. Joly, T. Decarpenterie, B. Grouiez, B. Bonno, B. Parvitte: Photoacoustic spectroscopy for trace gas detection with cryogenic and room-temperature continuous-wave quantum cascade lasers. Central European Journal of Physics **8** 194-201 (2010).

21. L. Gong, R. Lewicki, R.J. Griffin, J. H. Flynn, B. L. Lefer, F. K. Tittel: Atmospheric ammonia measurements in Houston, TX using an external-cavity quantum cascade laser-based sensor. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **11** 16335-16368 (2011).

22. W. Liu, L. Wang, L. Li, J. Liu, F. Q. Liu, Z. Wang: Fast simultaneous measurement of multi-gases using quantum cascade laser photoacoustic spectroscopy. Applied Physics B. **103** 743-747 (2011).

23. A. Grossel, V. Zéninari, B. Parvitte, L. Joly D. Courtois: Optimization of a compact photoacoustic quantum cascade laser spectrometer for atmospheric flux measurements: application to the detection of methane and nitrous oxide. Applied Physics B. **83** 483-492 (2007).

24. R. Lewicki, A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, D. M. Thomazy, J. Doty, L. Dong, F. K. Tittel, T. H. Risby, S. Solga, D. Kane, T. Day: Real Time Ammonia Detection in Exhaled Human Breath with a Quantum Cascade Laser Based Sensor. Conference on Lasers and Electro-Optics/International Quantum Electronics Conference, OSA Technical Digest (CD) paper CMS6 (2009).

25. M. G. da Silva, A. Miklos, A. Falkenroth, P. Hess: Photoacoustic measurement of N2O concentrations in ambient air with a pulsed optical parametric oscillator. Applied Physics B. **82** 329-336 (2006).

26. M. Angelmahr, A. Miklós, P. Hess: Photoacoustic spectroscopy of formaldehyde with tunable laser radiation at the parts per billion level. Applied Physics B. **85** 285-288 (2006).

27. V. Gusev, A. Karabutov "Laser Optoacoustics American Institute of Physics, New-York, USA, (1993).

28. W. R. Harshbarger, M. B. Robin: The opto-acoustic effect: revival of an old technique for molecular spectroscopy. Acc. Chem. Res. **6** 329–334 (1973).

29. L. Krämer, Z. Bozóki and R. Niessner: Characterisation of a mobile photoacoustic sensor for atmospheric black carbon monitoring. Analytical Sciences. 17. s563-566 (2001).

30. A.H. Veres, F. Sarlós, A. Varga, G. Szabó, Z. Bozóki, G. Motika, and J. Gyapjas: Nd:YAG laser based photoacoustic detection of ozone; comparison of pulsed and quasi continuous wave operation and field tests. Spectroscopy Letters **38** 377-388 (2005).

31. P.M. Morse and K.U. Ingard: Theoretical Acoustics (Princeton University Press, Princeton, USA 1986).

32. A. Miklós, P. Hess, Z. Bozóki: Application of Acoustic Resonators in Photoacoustic Trace Gas Analysis and Metrology. Rev. Sci. Instrum. **72** 1937-1955 (2001).

33. K. Song, H.K. Cha, V.A. Kapitanov, Yu.N. Ponomarev, A.P. Rostov, D. Courtois, B. Parvitte, V. Zeninari: Differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for spectroscopy and gas analysis with room-temperature diode lasers. Appl Phys B **75** 215-227 (2002).

34. M. Suchenek, T. Starecki: Pulse Measurements of the Frequency Response of a Photoacoustic Cell. Interntaional Journal of Thermophysics **32** 893-900 (2011).

35. M. Tavakoli, A. Tavakoli, M. Taheri, H. Saghafifar: Design, simulation and structural optimization of a longitudinal acoustic resonator for trace gas detection using laser photoacoustic spectroscopy (LPAS). Optics and Laser Technology **42** 828-838 (2010).

36. T. Laurila, H. Cattaneo, V. Koskinen, J. Kauppinen and R. Hernber: Diode laser-based photoacoustic spectroscopy with interferometrically-enhanced cantilever detection. Optics Express **13** 2453-2458 (2005).

37. V. A. Kapitanov, Y. U. N. Ponomarev, K. Song: Resonance photoacoustic spectroscopy and gas analysis of gaseous flow at reduced pressure. Appl. Phys. B **73** 745-750 (2001).

38. J. M. Rey, D. Marinov, D. E. Vogler, M. W. Sigrist: Investigation and optimisation of a multipass resonant photoacoustic cell at high absorption levels. Applied Physx. B. **80** 261-266 (2005).

39. J. Uotila, V. Koskinen and J. Kauppinen: Selective differential photoacoustic method for trace gas analysis. Vibrational Spectrsocopy **38** 3-9 (2005).

40. B. Baumann, B. Kost, H. Groninga, M. Wolff: Eigenmode analysis of photoacoustic sensors via finite element method. Review of Scientific Instruments 77 (2006).

41. Gy. Angeli, Z. Bozóki, A. Miklós, A. Lorincz, A. Thöny and M.W. Sigrist: Design and Characterisation of a Windowless Resonant Photoacoustic Chamber Equipped with Resonance Locking Circuity. Rev. Sci. Instrum. **62** 810 (1991).

42. A. Keller, M. Rüegg, M. Forster, M. Loepfe, R. Pleisch, P. Nebiker, H. Burtscher: Open photoacoustic sensor as smoke detector. Sensors and Actuators B **104** 1-7 (2005).

43. Z. Bozóki, A. Szabó, Á. Mohácsi, G. Szabó: A fully opened photoacoustic resonator based system for fast response gas concentration measurements. Sensors and Actuators B. 147 206-212 (2010).

44. A. Miklós and A. Lőrincz: Windowless Resonant Acoustic Chamber for Laser-Photoacoustic Applications. Applied Physics B 48 213-218 (1989).

45. M. Franko, D. Bicanic, Z. Bozóki and H. Jalink: Dual Beam Thermal Lens Measurement of Condensed-Phase Sample at CO2 Wavelengths: Detection of Octadecanoic Acid in Carbon Tetrachloride. Appl. Spectroscopy. **48** 1506-1512 (1994).

46. D. Bicanic, M. Franko, H. Jalink, R. Dukic, Z. Bozóki and J. Linssen: Study of Saturated Tryglycerides in Oil Based on the C.W. Transverse CO2 Laser Excited Photothermal Deflection Signals. Infrared Phys. Technol. **36** 617-622 (1995).

47. G. Mocnik, M. Franko, Z. Bozóki, D. Bicanic and H. Jalink: On the Simultaneous Effect of Beam Deflection and Thermal Lensing Phenomena in Photothermal Spectrometry. Instrumentation Science and Technology **26** 289-303 (1998).

48. S. W. Smith: The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing. California Technical Publishing San Diego, California (1997).

49. M. Szakáll, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, A. Varga and G. Szabó: Diode Laser Based Photoacoustic Water Vapor Detection System for Atmospheric Research. Applied Spectroscopy **58** 792-798 (2004).

50. J. Inczedy, T. Lengyel, A. M. Ure: IUPAC Orange Book, Compendium of Analytical Nomenclature (Definitive Rules 1997). Third edition, Blackwell Science, ISBN 0-86542-6155 (1998).

51. A. Schmol, A. Miklós, P. Hess: Effects of adsorption-desorption processes on the response time and accuracy of photoacoustic detection of ammonia. Applied Optics **40** 2571-2578 (2001).

52. J. Henningsen and N. Melander: Sensitive Measurement of Adsorption Dynamics with Nonresonant Gas-Phase Photoacoustics. Applied Optics **36** 7037-7045 (1997).

53. T. Schmid: Photoacoustic spectroscopy for process analysis. Analytical and Bioanalytical Chemistry **384** 1071-1086 (2006).

54. M. Szakáll, Z. Bozóki, M. Kraemer, N. Spelten, O. Moehler, U. Schurath: Evaluation of a photoacoustic detector for water vapor measurements under simulated tropospheric / lower stratospheric conditions. Environmental Science and Technology **35** 4881-4885 (2001).

55. J. Marti, K. Mauersberger: A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250K. Geophys. Res. Lett. **20** 363-366 (1993).

56. J. A. Barnes, T. E. Gough, T. Q. Murdock, M. Stoer: Absolute Intensities in Photoacoustic Spectroscopy. Rev. Sci. Instrum. **67** 371-374 (1996).

57. S. Schafer, A. Miklos, A. Pusel, P. Hess: Absolute measurement of gas concentrations and saturation behavior in pulsed photoacoustics. Chemical Physics Letters **285** 235-239 (1998).

58. L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, V. Dana, V. M. Devi, J-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J-M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J-Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, G. Wagner: The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. **96** 139-204 (2005).

59. M. Fehér, P. A. Martin: Tunable Diode Laser Monitoring of Atmospheric Trace Gas Constituents. Spectrochimica Acta A **51** 1579-1599 (1995).

60. Z. Bozóki, J. Sneider, Z. Gingl, Á. Mohácsi, M. Szakáll, Z. Bor and G. Szabó: High Sensitivity, Near-Infrared Tuneable Diode Laser Based Photoacoustic Water Vapour Detection System for Automated Operation. Measurement Science and Technology **10** 999-1003 (1999).

61. Z. Bozóki, J. Sneider, G. Szabó, A. Miklós, M. Serényi, G. Nagy, M. Fehér: Intracavity Photoacoustic Gas Detection with an External Cavity Diode Laser. Applied Physics B. **63** 399-401 (1996).

62. Z. Bozóki, M. Szakáll, Á. Mohácsi, G. Szabó and Zs. Bor: Diode laser based photoacoustic humidity sensors. Sensors and Actuators B. **91** 219-226 (2003).

63. M. Szakáll, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, A. Varga and G. Szabó: Diode Laser Based Photoacoustic Water Vapor Detection System for Atmospheric Research. Applied Spectroscopy **58** 792-798 (2004).

64. M. E. Webber M. Pushkarsky, C. K. N. Patel: Fiber-amplifier-enhanced photoacoustic spectroscopy with near-infrared tunable diode lasers. Applied Optics **42** 2119-2126 (2003).

65. J. Sneider, Z. Bozóki, G. Szabó, Zs. Bor: Photoacoustic Gas Detection Based on External Cavity Diode Laser Light Sources. Optical Engineering **36** 482-486 (1997).

66. Á. Mohácsi, M. Szakáll, Z. Bozóki, G. Szabó, Z. Bor: High stability external cavity diode laser system for photoacoustic gas detection. Laser Physics **10** 378-381 (2000).

67. Li L, Arsad N, Stewart G, Thursby G, Culshaw B, Wang YD: Absorption line profile recovery based on residual amplitude modulation and first harmonic integration methods in photoacoustic gas sensing. Optics Communications **284** 312-316 (2011).

68. M. Germer M. Wolff: Quantum cascade laser linewidth investigations for high resolution photoacoustic spectroscopy Applied Optics **48** B80-B86 (2009).

69. M. Szakáll, H. Huszár, Z. Bozóki and G. Szabó: On the Pressure Dependent Sensitivity of a Photoacoustic Water Vapor Detector Using a Novel Modulation Method. Infrared Physics and Technology **48** 192-201 (2006).

70. Z. Bozóki, Á. Mohácsi, G. Szabó, Z. Bor, M. Erdélyi, W. Chen, F. K. Tittel: Near infrared diode laser based spectroscopic detection of ammonia: a comparative study of photoacoustic and direct optical absorption methods. Applied Spectroscopy **56** 715-719 (2002).

71. M. Fiedler and P. Hess: High precision study of chemical relaxation in the system N2O4 \leftrightarrow 2NO2 by photoacoustic resonance spectroscopy. J. Chem. Phys. **93** 8693-8702 (1990).

72. S. Schafer, A. Miklós, and P. Hess, in Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology, edited by A. Mandelis and P. Hess SPIE, Bellingham, WA, (1997).

73. C. Brand, A. Winkler, P. Hess, A. Miklós, Z. Bozóki and J. Sneider: Pulsed laser excitation of Acoustic Modes in Open High-Q Photoacoustic Resonators for Trace Gas Monitoring: Results For C2H4. Applied Optics. **34** 3257-3266 (1995).

74. M. Szakáll, J. Csikós, Z. Bozóki, G. Szabó: On the temperature dependent characteristics of a photoacoustic water vapor detector for airborne application. Infrared Physics & Technology **51** 113-121 (2007).

75. H. A. Beck, Z. Bozóki, R. Niessner: Surface Screening of Pentachlorophenol by Thermodesorption Sampling and Photoacoustic Detection. Analytical Sciences. 17 s567-570. (2001).

76. H. Beck, Z. Bozóki and R. Niessner: Fast screening of Pentachlorophenol Contaminated Wood by Thermodesorption Sampling and Photoacoustic Detection. Analytical Chemistry **72** 2171-2176 (2000).

77. A. Pogány, Á. Mohácsi, S. K. Jones, E. Nemitz, A. Varga, Z. Bozóki, Z. Galbács, T. Weidinger, L. Horváth, G. Szabó: 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 (2010).

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

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

80. A. P. M. Michel, P. Q. Liu, J. K. Yeung, P. Corrigan, M. L. Baeck, Z. F. Wang, T. Day, F. Moshary, C. F. Gmachl, J. A. Smith: Quantum cascade laser open-path system for remote sensing of trace gases in Beijing, China. Optical Engineering **49** 111-125 (2010).

81. R. M. Varma, D. S. Venables, A. A. Ruth, U. Heitmann, E. Schlosser, S. Dixneuf: Long optical cavities for open-path monitoring of atmospheric trace gases and aerosol extinction. Applied Optics B **48** 159-171 (2009).

82. Z. Bozóki, I. Gáspár and A. Miklós: Three Dimensional Acoustical Modelling of Resonant Photoacoustic Cells, 7th International Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Doorverth, The Netherlands (1991).

83. Z. Bozóki A. Miklós and D. Bicanic: Photothermoelastic transfer matrix. Applied Physics Letters. **64** 1362-1364 (1994)

84. Z. Bozóki, A. Miklós, C. Glorieux, J. Thoen and D. Bicanic: Modelling of the Thermo-Elastic Response of a Composite Media by a Transfer Matrix Approach. J. Phys. IV. **4** 579-582 (1994).

85. C. Glorieux, Z. Bozóki, J. Fivez and J. Thoen: Photoacoustic Depth Profiling of the Thermal Conductivity of an Inhomogeneously Aligned Liquid Crystal at a Free Surface. Journal of Applied Physics. **78** 3096-3101 (1995).

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

87. Bozóki Zoltán, Mohácsi Árpád, Szabó Gábor, Szakáll Miklós, Bor Zsolt: Mérési összeállítás és eljárás gázelegy legalább egy komponense koncentrációjának fotoakusztikus elvű meghatározására. P0500654 bejelentési számú magyar szabadalom.

88. R. A. Rooth, A. J. L. Verhage, L. W. Wouters: Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: influence of water vapor and carbon dioxide. Applied Optics **29** 3643-3652 (1990).

89. G. Wysocki, A. A. Kosterev, and F. K. Tittel: Influence of molecular relaxation dynamics on quartz-enhanced photoacoustic detection of CO2 at lambda=2 μ m. Applied Physics B. **85** 301-306 (2006).

90. J.P. Besson, S. Schilt and L. Thevenaz: Molecular relaxation effects in hydrogen chloride photoacoustic detection. Applied Physics B. **90** 191-196 (2008).

91. J. S. Li, K. Liu, W. J. Zhang, W. D. Chen, X. M. Gao: The influence of CO2 molecular relaxation dynamics on photoacoustic signal in near infrared (NIR) range. Spectroscopy and Spectral Analysis **28** 1953-1957(2008).

92. S. Schilt, JP. Besson, L. Thevenaz: Near-infrared laser photoacoustic detection of methane: the impact of molecular relaxation. Appl. Phys. B. **82** 319-328 (2006).

93. A. H. Veres, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, M. Szakáll and G. Szabó: External cavity diode laser based photoacoustic detection of CO2 at 1.43 µm; the effect of molecular relaxation. Applied Spectroscopy. **57** 900-905 (2003).

94. J. Sneider, Z. Bozóki, A. Miklós, Zs. Bor, G. Szabó: On the Possibility of Combining External Cavity Diode Laser with Photoacoustic Detector for High Sensitivity Gas Monitoring. International Journal of Environmental Analytical Chemistry **3** 1-8 (1997).

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

96. L. J. Zhu, X. J. Tang Z. M. Qiu, J. H. Liu, Z. H. Zhang, Y. Zhang: A Method for Quantitative Analysis System of Alkane Gaseous Mixture with Near Infrared Spectroscopy. Spectroscopy and Spectral Analysis **31** 69-72 (2011).

97. V. Hanyecz Á. Mohacsi, A. Pogány, A. Varga, Z. Bozóki, I. Kovács and G. Szabó: Multicomponent photoacoustic gas analyzer for industrial applications, Vibrational Spectroscopy **52** 63-68 (2010).

98. A. Varga, Z. Bozóki, M. Szakáll and G. Szabó: Photoacoustic System for On-line Process Monitoring of Hydrogen Sulfide (H2S) Concentration in Natural Gas Streams. Applied Physics B. **85** 315-321 (2006).

99. T. Ajtai, Á. Filep, A. Varga, G. Motika, Z. Bozóki, G. Szabó: Ozone concentration monitoring photoacoustic system based on a frequency quadrupled Nd:YAG laser. Applied Physics B. **101** 403–409 (2010).

100. C. A. M. Brenninkmeijer, P. Crutzen, F. Boumard, T. Dauer, B. Dix, R. Ebinghaus, D. Filippi, H. Fischer, H. Franke, U. Friess, J. Heintzenberg, F. Helleis, M. Hermann, H. H. Kock, C. Koeppel, J. Lelieveld, M. Leuenberger, B. G. Martinsson, S. Miemczyk, H.P. Moret, H. N. Nguyen, P. Nyfeler, D. Oram, D. O'Sullivan, S. Penkett, U. Platt, M. Pupek, M. Ramonet, B. Randa, M. Reichelt, T.S. Rhee, J. Rohwer, K. Rosenfeld, D. Scharffe, H. Schlager, U. Schumann, F. Slemr, D. Sprung, P. Stock, R. Thaler, F. Valentino, P. van Velthoven, A. Waibel, A. Wandel, K. Waschitschek, A. Wiedensohler, I. Xueref-Remy, A. Zahn, U. Zech, H. Ziereis: Civil Aircraft for the regular investigation of the atmosphere based on an instrumented container: The new CARIBIC system. Atmospheric Chemistry and Physics 7 4953-4976 (2007).

101. Z. Filus, T. Ajtai, Z. L. Horváth, Z. Bozóki, G. Pap, T. Nagy, T. Katona, G. Szabó: A novel apparatus based on a photoacoustic gas detection system for measuring permeation parameters of polymer samples. Polymer Testing **26** 606–613 (2007).

102. G. Szabó, Z. Bozóki, G. Pap, T. Katona, Z. Filus: Entwicklung und Anwendung fotoakustischer bzw. fotothermischer Systeme zur Messung der Gasdurchleassigkeit von Polymeren. Gummi Fasern Kunststoffe **6** 343-347 (2007).

103. H. Saathoff, KH. Naumann, M. Schnaiter, W. Schock, E. Weingartner, U. Baltensperger, L. Kramer, Z. Bozóki, U. Poschl, R. Niessner, U. Schurath: Carbon mass determinations during the AIDA soot aerosol campaign 1999. Journal of Aerosol Science **34** 1399-1420 (2003).

104. C. Linke, O. Mohler, A. H. Veres, Á. Mohácsi, Z. Bozóki, G. Szabó and M. Schnaiter: Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: a laboratory study. Atmospheric Chemistry and Physics. **6** 3315-3323 (2006).

105. T. Ajtai, Á. Filep, M. Schnaiter, C. Linke, M. Vragel, Z. Bozóki, G. Szabó, T. Leisner: A novel multi-wavelength photoacoustic spectrometer for the measurement of the UV–vis-NIR spectral absorption coefficient of atmospheric aerosols. Journal of Aerosol Science **41** 1020–1029 (2010).

106. T. Ajtai, Á. Filep, G. Kecskeméti, B. Hopp, Z. Bozóki and G. Szabó: Wavelength dependent mass-specific optical absorption coefficients of laser generated coal aerosols determined from multi-wavelength photoacoustic measurements. Applied Physics A. **103** 1165-1172 (2010).

107. Bozóki Zoltán, Mohácsi Árpád, Szabó Gábor, Hegedís Veres Anikó: Eljárás és berendezés gázminta szennyezőösszetevőinek fotoakusztikus elvű szelektív meghatározására

egymástól spektrálisan távoli gerjesztő hullámhosszak felhasználásával. P0501060, bejelentési számú magyar szabadalom.

108. D. A. Lack, E. R. Lovejoy, T. Baynard, A. Petterson, A. R. Ravishankara: Aerosol absorption measurement using photoacoustic spectroscopy: Sensitivity, calibration, and uncertainty developments. Aerosol Science and Technology, **40** 697-708 (2006).

109. R. Raspet W. V. Slaton W.P. Arnott: Evaporation-condensation effects on resonant photoacoustics of volatile aerosols. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology **20** 685-695 (2003).

110. S. Schäfer, M. Mashni, J. Sneider, A. Miklós, P. Hess, V. Ebert, K.-U. Pleban, H. Pitz: Sensitive detection of methane with a 1.65 μ m diode laser by photoacoustic and absorption spectroscopy. Appl. Phys. B **66** 511 (1998).

111. Mohácsi Árpád, Bozóki Zoltán, Varga Attila, Szakáll Miklós, Puskás Sándor, Tamás János, Szabó Gábor: Földgázok vízgőz- és kén-hidrogén-tartalmának mérése kombinált fotoakusztikus berendezéssel. MOL Szakmai Tudományos Közlemények **2** 181-183 (2005).

112. Bozóki Zoltán, Mohácsi Árpád, Szabó Gábor, Puskás Sándor, Szakáll Miklós, Bor Zsolt: Photoacoustic detection method for measuring concentration of a non-hydrocarbone component of a methane-containing gas mixture WO 03/100393 A1. Nemzetközi szabadalmi bejelentés (PCT).

113. Bozóki Zoltán, Mohácsi Árpád, Szabó Gábor, Puskás Sándor, Szakáll Miklós, Bor Zsolt: Eljárás időben változó összetételű metántartalmú gázelegy, elsősorban földgáz, vízgőztartalmának fotoakusztikus elvű meghatározására. P0201751 bejelentési számú magyar szabadalom.

114. Zoltán Filus, Tibor Ajtai, Zoltán Bozóki, Gábor Pap, Gábor Szabó, Imre Domonkos, Tibor Nagy and Tamás Katona: Novel Gas Detection Method for Permeability Measurement, paper 8, in Conference Proceedings of Vth Oilfield Engineering with Polymers 2006, 29th-30th March 2006, London, England.

115. T. Katona, Z. Filus, Z. Bozóki, T. Ajtai, G. Pap, G. Szabó, I. Domonkos and T. Nagy: Laser Based Gas Detection for Permeability Measurements. Indian Rubber 2007. 17-20 January 2007. Chennai, India.

116. H. Huszár, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, S. Puskás, J. Tamás and G. Szabó: Combination of photoacoustic detector with diffusion sampler for the measurement of water vapor concentration in ethylene glycols for the natural gas industry. Sensors and Actuators B. **119** 600-607 (2006).

117. Á. Mohácsi, Z. Bozóki, R. Niessner: Direct Diffusion Sampling Based Photoacoustic Cell for In Situ and on-line Monitoring of Benzene and Toluene Concentrations in Water. Sensors and Actuators B. **79** 126-130 (2001).