

Ajtai Tibor_257_24

**FÉNYELNYELŐ LÉGKÖRI AEROSZOL RÉSZECSKÉK
ABSZORPCIÓS SPEKTRUMÁNAK VIZSGÁLATA
LABORATÓRIUMI ÉS TEREPI KÖRÜLMÉNYEK
KÖZÖTT**

MTA doktori értekezés tézisei

Dr. Ajtai Tibor

/tudományos főmunkatárs/

Szegedi Tudományegyetem

Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged

2024

Ajtai Tibor_257_24

I. A kutatások előzménye

Valamikor az ezredforduló környékén vált általánosan elfogadottá az a felismerés, hogy légköri korom aeroszol hullámhosszfüggő abszorpciós spektrumának kvantitatív jellemzésére használt Abszorpciós Ängström Exponens (*AAE*) – az abszorpciós spektrum log-log skálán ábrázolt meredeksége – forrásspecifikus jellemző. Ennek a felismerésnek az adott különös jelentőséget, hogy a légköri széntartalmú aeroszokok abszorpciós spektruma az egyetlen valós időben is mérhető, intenzív fizikai mennyiség (független a mért aeroszolelegy tömegkoncentrációjától), amely a kémiai összetételről is hordoz információt, és így pontos és megbízható meghatározása újszerű lehetőséget teremt a kibocsátó források valós idejű azonosításában és a levegőminőség folyamatos monitorozásában. A légköri korom aeroszol abszorpciós spektrumának pontos és megbízható mérése így már nem csak a sugárzási egyensúlyban betöltött szerepének meghatározásához köthető bizonytalanságok csökkentése, hanem a valós idejű azonosítása és a levegőminőség monitorozása miatt is a tudományos érdeklődés homlokterébe került. Annak ellenére, hogy a tudományos közvéleményben régóta fennálló konszenzus van arról, hogy a korom aeroszol abszorpciós spektrumának pontos és megbízható meghatározására a fotoakusztikus spektroszkópia a

legalkalmasabb mérés technika, az első, a klímareleváns ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban működő több-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszol spektrométert munkatársaimmal 2010-ben publikáltuk. A mérőműszer alkalmazhatóságát a légköri aeroszlok abszorpciós spektrumának pontos és megbízható meghatározására azóta számos közleményben igazoltuk. Az általunk kifejlesztett mérőműszer egyedi és újszerű lehetőséget teremtett az *AAE*-ben rejlő forrás- és összetétel-specifikus információk, és a légköri aeroszol részecskék fizikai-kémiai sajátosságai és az *AAE* közötti összefüggések feltárására, valamint egy újszerű és valós idejű forrásazonosító modell kidolgozására. Dolgozatomban ennek a kísérleti munkának a válogatott eredményeit ismertetem.

II. Célkitűzések

Az értekezésben ismertetett kísérleti munka általános célja a léghőri aeroszol részecskék abszorpciós spektrumának kontrollált laboratóriumi, valamint terepi körülmények közötti pontos és megbízható meghatározása, a részecskék fizikai-kémiai sajátosságainak az abszorpciós spektrumra gyakorolt hatásának vizsgálata, valamint az abszorpciós spektrumban rejlő forrásspecifikus információk feltárására. Ennek megfelelően az alábbi feladatokat tűztem ki célul:

1. Léghőri korom aeroszol abszorpciós spektrumának kvantitatív jellemzésére alkalmazott *AAE*, és az *AAE* hullámhosszfűggésének vizsgálata valós léghőri és kontrollált laboratóriumi körülmények között az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban. A hullámhosszfűggő *AAE* alkalmazhatóságának igazolása a kibocsátó források és azok intenzitásában bekövetkező változások azonosítására.
2. Léghőri korom aeroszol fotoakusztikusan mért *AAE* értéke és a kibocsátó forrásra jellemző fizikai-kémiai mennyiségei között fennálló összefűggések kimutatása, a feltárt összefűggések hullámhosszfűggésének meghatározása.

3. Lézer abláció alkalmazhatóságának demonstrálása korom aeroszol standardok, és kőszén tüzelőanyagok égetésének kontrollált laboratóriumi körülmények közötti előállítására és modellezére.

4. Lézer generált háztartási szén aeroszol részecskék fajlagos abszorpciós koefficiensének meghatározása az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban, és a kőszén minták termális, valamint a belőlük előállított korom aeroszolak optikai tulajdonságai közötti összefüggések feltárása.

5. Párhuzamosan mért fotoakusztikus és méreteloszlás adatok közötti összefüggések vizsgálata. A méreteloszlás spektrum módusszerkezete, és a két hullámhosszon mért *OAC* adatok közötti összefüggések alkalmazhatóságának demonstrálása a kibocsátó források *AAE* értékének valós idejű meghatározására. A feltárt összefüggéseken alapuló valós idejű forrásazonosító modell kifejlesztése.

6. Lézer-indukált plazma spektroszkópia alkalmazhatóságának demonstrálása háztartási kőszén és korom aeroszolak diszkriminatív analízisére. Annak igazolása, hogy a LIBS spektrumok alapján a háztartási kőszén és a korom aeroszolak nagy (> 90%) bizonyossággal különböztethetőek meg egymástól.

7. Több-hullámhosszú fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságának demonstrálása belsőégésű motorok dízel és biodízel üzemanyagokkal történő járatásakor keletkező korom részecskék abszorpciós spektrumának vizsgálatára. A hőkezelés és a biokeverékek, a generált dízel korom részecskék méreteloszlására és abszorpciós spektrumára gyakorolt hatásának feltárása.

8. Ásványi por részecske alkotók fajlagos abszorpciós koefficienseinek meghatározása az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban. A mért adatok összehasonlítása a mérési körülményekre adoptált irodalmi adatokkal. Különböző forrásból származó ásványi por részecskék vizsgálatával demonstrálni a módosított inverziós algoritmus alkalmazhatóságát a komplex törésmutató képzetes tagjának a meghatározására.

III. Az alkalmazott módszerek, elrendezések

A dolgozatban ismertetett kísérleti munka eredményei a Lézeres Aeroszol Kutatások kutatócsoportban, az elmúlt bő egy évtizedben kifejlesztett, nemzetközi viszonylatban is egyedülálló műszeres infrastruktúrán és mérési kompetenciáján alapulnak. A bemutatott eredmények központi eleme a detektálás oldaláról a saját fejlesztésű több-hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszer (4 λ -PAS), míg a generálás oldalról az általunk felépített lézeres ablációs mérési elrendezés. A mérések során továbbá az alábbi kommerciális mérőműszereket alkalmaztuk:

- A légköri aeroszol részecskék méreteloszlását a 10-1100 nm-es mérettartományban, 64 csatorna/dekád felbontással, pásztázó mozgékonyág szerinti részecskeszeparátorral (Scanning Mobility particle Sizer, SMPS, Grimm system Aerosol Technik, Germany: LDMA, Model #5.500 + CPC Model #5.400) mértem.
- A részecskéhalmaz tömegkoncentrációját kúpos elemű oszcilláló mikromérleggel (Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM, Rupprecht and Patashnic, model:1400a) határoztam meg.

- A vizsgált aeroszolegy optikai abszorpciós együtthatóját a 632 nm-es hullámhosszon szóráskorrigált, filteres transzmissziómérővel (Multi Angle Absorption Photometer, MAAP, Thermo-Scientific: model 5012) 2 perces felbontással határoztam meg.

- Az aeroszolok morfológiáját és mikrostruktúráját transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM, FEI Tecnai G2 20 X-Twin), a molekulaszervezetét Raman spektrométerrel (Thermo Scientific DXR Raman Microscope) vizsgáltam.

- A vizsgált aeroszolegy szórési spektrumát a 450 nm, 525 nm és a 635 nm hullámhosszokon, 3λ -nefelométerrel (integrating nephelometer, model Aurora 3000, Ecotech, Australia) határoztam meg.

- A minták LIBS spektrumát a 198-318 nm és a 344-88 nm hullámhossztartományban, 0,09 és 0,4 nm-es felbontással egy hordozható, két csatornás külső száloptikás LIBS spektrométerrel LIBScan 25+ (AppliedPhotonics, UK + AvaSpec-2048FT, Avantes, NL) vettem fel.

IV. Új tudományos eredmények

1. Több-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszol mérőműszerrel elsőként határoztam meg légköri és kontrollált laboratóriumi körülmények között előállított korom aeroszol részecskék abszorpciós együtthatóit az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban és elsőként igazoltam az *AAE* hullámhosszfüggését légköri, kőszén és HULIS aeroszol részecskéken [1,2,3]. Párhuzamosan végzett abszorpció és méreteloszlás mérések adatainak felhasználásával elsőként igazoltam, hogy az *AAE* napi ingadozása a kibocsátó források intenzitásában bekövetkező változásokkal magyarázható [3].

2. Különböző mérési helyszíneken és eltérő meteorológia körülmények között végzett terepi mérésekkel elsőként mutattam ki összefüggést a légköri korom aeroszol részecskék *AAE*, és a párhuzamosan mért fizikai-kémiai jellemzőkből képzett N_{100}/N_{20} , LG/TC, OC_{wb}/EC_{kl} közvetlen, a felporzáshoz köthető K/Fe, K/Ca, K/Si, valamint a gázfázisú CO/NO_x közvetett nyomjelzők között [3]. Szintén elsőként mutattam ki összefüggést légköri aeroszol ökotoxicitása és az *AAE* napszakos ingadozása között [4].

3. Elsőként demonstráltam az impulzus lézer abláció alkalmazhatóságát légköri korom aeroszol standardok és a háztartási kőszén égetésének kontrollált laboratóriumi

körülmények közötti előállítására és modellezésére [1,5]. Meghatároztam a lézergenerált korom aeroszol karakterisztikus tulajdonságait a generálási paraméterek függvényében. Igazoltam, hogy a nagy tisztaságú monolitikus grafit tömb lézeres gerjesztésével keltett aeroszokok abszorpciós válaszuk, karakterisztikus méretük, morfológiájuk és molekulaszervezetük tekintetében jól modellezik a légköri BC és a dízel korom aeroszokat [5]. A mért és az irodalmi adatokat felhasználva elvégeztem a légköri korom részecskék laboratóriumi modellezésére rutinszerűen alkalmazott szikrakisülésen és gázkeverékek égetésén, valamint az általam javasolt lézeres abláción alapuló módszerek és az általuk generált korom részecskék sajátosságainak összehasonlító elemzését [6]. Demonstráltam az általam javasolt lézeres gerjesztésen alapuló koromgenerálás egyedi sajátosságait [5,6].

4. Az általam kifejlesztett lézeres koromgenerálási eljárást és fotoakusztikus méréseket alkalmazva elsőként határoztam meg különböző forrásból származó háztartási szén aeroszol részecskék fajlagos abszorpciós koefficienseit és hullámhosszfüggő *AAE* értékeit az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban [1]. Elsőként mutattam ki összefüggést a tömbi szénminták és a belőlük generált korom aeroszokok kémiai összetétele, fűtőértéke és a spektrális válasza között [7].

5. Városi környezetben, ahol a korom aeroszol domináns kibocsátó forrásai a közlekedés és a fűtés, elsőként dolgoztam ki a méreteloszlás és az abszorpciós spektrum egyidejű mérésén alapuló módszert a kibocsátó források tömegkoncentrációjának valós idejű meghatározására [8]. Elsőként mutattam be valós idejű, a méreteloszlás és az abszorpciós spektrum egyidejű mérésén alapuló eljárást a kibocsátó források *AAE* értékének meghatározására [8].

6. Elsőként és sikeresen demonstráltam a lézer indukált plazma spektroszkópia alkalmazhatóságát a háztartási szén és a korom aeroszol diszkriminatív analízisére [9]. Igazoltam, hogy a hasonlósági függvények (LC, OI, SSD) > 80-os biztonsággal képesek előre jelezni az adott referencia minta kémiai összetételében bekövetkező változásokat és hogy az LDA algoritmus alkalmazásával a szénminták > 90% biztonsággal különböztethetők meg egymástól [9]. Igazoltam továbbá, hogy a háztartási szénből lézeres gerjesztéssel előállított korom aeroszol részecskék közel 90%-os átlagos biztonsággal különböztethetők meg egymástól az intenzitás skálázott CT-algoritmus alkalmazásával [10].

7. Sikeresen demonstráltam a több-hullámhosszú fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságát a dízel korom aeroszol részecskék abszorpciós válaszána vizsgálatára [11]. Elsőként mutattam ki, hogy a dízelmotor tiszta bioüzemanyaggal

(100% FAME) történő járatásakor keletkező korom aeroszol részecskék darabszám-koncentrációja nagyobb, mint a tisztán petróleum alapú üzemanyaggal történő járatásakor keletkező korom részecskék darabszám-koncentrációja [11]. Fotoakusztikus mérésekkel elsőként vizsgáltam a bioüzemanyag bekeverés a generált korom részecskehalmoz abszorpciós válaszára gyakorolt hatását. Sikeresen demonstráltam a párhuzamosan mért méreteloszlás és abszorpciós adatok alkalmazhatóságát a dízel korom részecskék motorterhelés és előkezelési hőmérséklet átmenetekkor fellépő minőségi változásának vizsgálatára [12].

8. Sikeresen és elsőként demonstráltam a több-hullámhosszú fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságát gyengén abszorbeáló ásványi por összetevők abszorpciós spektrumának vizsgálatára az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban [13]. A mért adatokat a mérési körülményekre adoptált irodalmi adatokkal összehasonlítva igazoltam, hogy az aeroszol fázisban fotoakusztikusan, és a tömbfázisban vagy vékonyrétegen, különböző minta-előkezelési protokollok és mérési módszerek alkalmazásával mért optikai abszorpciós koeficiensek közötti jellemzően jó egyezést, és hogy az egyes mintákon és hullámhossztartományokban fellépő eltérések a legtöbb esetben jól magyarázhatók az alkalmazott mérési módszerek adott hullámhossztartományban fellépő mérési

bizonytalanságaival [13]. Nemzetközi együttműködés keretein belül igazoltam a módosított inverziós algoritmus alkalmazhatóságát különböző forrásból származó ásványi por részecskék a komplex törésmutató képzetes tagjának a meghatározására [14]. Igazoltam, hogy a SEM képek kontrasztviszonyainak vizsgálatából származtatott alakfaktorok alkalmazása jelentős bizonytalanságot okoz a számítások eredményeiben és hogy a vizsgált ásványi por részecskék alakja minden minta esetén jól közelíthető egy elnyújtott szferoiddal ($\varepsilon=0,3$) [14]. Sikeresen demonstráltam, hogy az általam alkalmazott inverziós algoritmusban a mért extinkciós spektrum felhasználható a méreteloszlás spektrum karakterisztikus paramétereinek (*CMD*, *GMD*) optimalizációjára [14].

V. Az eredmények hasznosítása

A bemutatott kísérleti eredményekkel igazoltam az általunk kifejlesztett több-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő berendezés alkalmazhatóságát a légköri széntartalmú aeroszolak abszorpciós spektrumának pontos és megbízható meghatározására a klímareleváns ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban. A bemutatott eredmények igazolták továbbá, hogy a különböző forrásból származó széntartalmú aeroszolak abszorpciós spektrumának széles hullámhossztartományban történő meghatározásával újszerű lehetőség nyílt a kibocsátó források valós idejű meghatározására. A légköri korom aeroszol részecskék abszorpciós válasza és a méreteloszlás spektrumuk módusszerkezete között általam kimutatott összefüggés lehetővé tette a kibocsátó források forrásspecifikus *AAE* értékének valós idejű meghatározását. A feltárt összefüggésre alapozva kidolgoztam egy új spektrális alapú forrásazonosító eljárást a kibocsátó források tömegkoncentrációjának valós idejű azonosítására.

Az *AAE* és egyéb forrásspecifikus jellemzők között általam feltárt és számszerűsített összefüggések egyértelműen igazolják a több-hullámhosszú fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságát a levegőminőség valós idejű monitorozására.

Elsőként alkalmaztam lézer ablációs eljárást széntartalmú aeroszol standardok kontrollált laboratóriumi körülmények közötti előállítására. Az általam kidolgozott eljárás újszerű és nagy flexibilitású lehetőséget teremt a korom aeroszol standardok változatos méretű és morfológiájú előállítására és a szilárd fázisú fosszilis energiahordozók égetési körülményeinek reprodukálható és kontrollált laboratóriumi körülmények közötti modellezésére.

A háztartási kőszén minták kémiai összetétele, minőségi besorolási osztálya, fűtőértéke és a belőlük előállított széntartalmú aeroszokok abszorpciós válasza között általam feltárt összefüggések újszerű lehetőséget teremtenek a beszállított kőszénminták akár valós idejű osztályozására, így megteremtve a valós idejű, helyszíni minőségbiztosítási alkalmazását a bemutatott eljárásnak.

Igazoltam, hogy a kőszén és a belőlük lézeres ablációval előállított széntartalmú aeroszokok LIBS spektrumai jó ismételtelhetőségűek, és az adott minőségi besorolású széntípusra jellemzők. Bizonyítottam, hogy az általam alkalmazott három hasonlósági függvény (LC, OI, QAD) > 80%-os, míg a lineáris diszkriminációs analízis (LDA) > 90%-os bizonyossággal képes a mintákban bekövetkező minőségi változás és az egyes minták azonosítására. A módszer így lehetőséget teremt arra, hogy pl. egy

futószalag mellé telepített LIBS rendszer automatikusan monitorozza az égetéshez használt köszénminták minőségében bekövetkező változásokat, és hogy bemeneti paramétereket szolgáltatson az optimális égetési körülmények meghatározására.

A dízel korom aeroszolak fotoakusztikus vizsgálatára irányuló kutatásaim igazolták továbbá a több-hullámhosszú fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságát a kibocsátás valós idejű minőségi analizésére és így lehetőséget teremtenek az emissziós alapú környezetbarát üzemanyag-fejlesztéseket támogató kutatások végzésére.

**VI. A tézispontokhoz tartozó tudományos
közleményeim**

1. Ajtai, T., Filep, Á., Kecskeméti, G., Hopp, B., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2011). Wavelength dependent mass-specific optical absorption coefficients of laser generated coal aerosols determined from multi-wavelength photoacoustic measurements. *Applied Physics A*, 103, 1165-1172. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-6068-3>
2. Utry, N., Ajtai, T., Filep, Á., Pintér, M. D., Hoffer, A., Bozoki, Z., & Szabó, G. (2013). Mass specific optical absorption coefficient of HULIS aerosol measured by a four-wavelength photoacoustic spectrometer at NIR, VIS and UV wavelengths. *Atmospheric environment*, 69, 321-324. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.003>
3. Utry, N., Ajtai, T., Filep, Á., Pintér, M., Török, Z., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2014). Correlations between absorption Angström exponent (AAE) of wintertime ambient urban aerosol and its physical and chemical properties. *Atmospheric environment*, 91, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.047>
4. Pintér, M., Utry, N., Ajtai, T., Kiss-Albert, G., Jancsek-Turóczi, B., Imre, K., Palágyi, A., Manczinger, L., Vágvölgyi, C., Horváth, E., Kováts, N., Gelencsér, A., Szabó, G. and Bozóki, Z. (2017). Optical Properties, Chemical Composition and the Toxicological Potential of Urban Particulate Matter. *Aerosol Air Qual. Res.* 17: 1515-1526. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.09.0395>
5. Ajtai, N. Utry, M. Pintér, G. Kiss-Albert, R. Puskás, Cs. Tápai, G. Kecskeméti, T. Smausz, B. Hopp, Z. Bozóki, Z. Kónya, and G. Szabó. (2015). Microphysical properties of carbonaceous aerosol particles generated by laser ablation of a graphite target.

- Atmospheric Measurement Techniques, 8(3), 1207-1215.
<https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.09.0395>
6. Ajtai, T., Kohut, A., Raffai, P., Szabó, G., & Bozóki, Z. (2022). Controlled laboratory generation of atmospheric black carbon using laser excitation-based soot generator: From basic principles to application perspectives: A review. *Atmosphere*, 13(9), 1366. <https://doi.org/10.5194/amt-8-1207-2015>
7. Máté Pintér, Tibor Ajtai, Gergely Kiss-Albert, Diána Kiss, Noémi Utry, Patrik Janovszky, Dávid Palásti, Tomi Smausz, Attila Kohut, Béla Hopp, Gábor Galbács, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Gábor Szabó, Zoltán Bozóki (2018). Thermo-optical properties of residential coals and combustion aerosols. *Atmospheric environment*, 178, 118-128.
<https://doi.org/10.3390/atmos13091366>
8. Ajtai, T., Utry, N., Pintér, M., Major, B., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2015). A method for segregating the optical absorption properties and the mass concentration of winter time urban aerosol. *Atmospheric Environment*, 122, 313-320.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.036>
9. A. Metzinger, D. J. Palásti, É. Kovács-Széles, T. Ajtai, Z. Bozóki, Z. Kónya, and G. Galbács, Qualitative Discrimination Analysis of Coals Based on Their Laser-Induced Breakdown Spectra, *Energy & Fuels* 2016 30 (12), 10306-10313,
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02279>
10. D.J. Palásti, A. Metzinger, T. Ajtai, Z. Bozóki, B. Hopp, É. Kovács-Széles, G. Galbács, Qualitative discrimination of coal aerosols by using the statistical evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy data, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 153, 2019, Pages 34-41, ISSN 0584-8547,
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.01.009>.
11. T. Ajtai, M. Pintér, N. Utry, G. Kiss-Albert, G. Gulyás, P. Pusztai, R. Puskás, Á. Bereczky, Gy. Szabados, G. Szabó, Z.

Kónya, Z. Bozóki, Characterisation of diesel particulate emission from engines using commercial diesel and biofuels, *Atmospheric Environment*, Volume 134, 2016, Pages 109-120, ISSN 1352-2310, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.046>.

12. Ajtai, T., Utry, N., Pintér, M., Rahman, A., Kurilla, B., Sárossy, G., Deák, L., Baladincz, J., Raffai, P., Szabó, G and Bozóki, Z. The investigation of diesel soot emission using instrument combination of multi-wavelength photoacoustic spectroscopy and scanning mobility particle sizer. *Sci Rep* **14**, 2254 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52832-8>.

13. Utry, N., Ajtai, T., Pintér, M., Tombácz, E., Illés, E., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2015). Mass-specific optical absorption coefficients and imaginary part of the complex refractive indices of mineral dust components measured by a multi-wavelength photoacoustic spectrometer. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(1), 401-410. <https://doi.org/10.5194/amt-8-401-2015>

14. Wagner, R., Ajtai, T., Kandler, K., Lieke, K., Linke, C., Müller, T., Schnaiter, M., and Vragel, M.: Complex refractive indices of Saharan dust samples at visible and near UV wavelengths: a laboratory study, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2491–2512, <https://doi.org/10.5194/acp-12-2491-2012>