

GÁZOK FOURIER-TRANSZFORMÁCIÓS INFRAVÖRÖS SPEKTROMETRIAI ANALÍZISE

Doktori (PhD) értekezés

Készítette:

Bacsik Zoltán
okl. környezetmérnök

Konzulens:

Dr. Mink János
egyetemi tanár

Készült a Pannon Egyetem
Anyagtudományok és -technológiák Doktori Iskolájához
tartozóan

MTA Kémiai Kutatóközpont

Budapest
2006

Gázok Fourier-transzformációs infravörös spektrometriai analízise

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében
a Pannon Egyetem Anyagtudományok és -technológiák
Doktori Iskolájához tartozóan.

Írta:
Bacsik Zoltán

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján% - ot ért el

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDT elnöke

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK.....	3
A DOLGOZATBAN HASZNÁLT RÖVIDÍTÉSEK.....	5
KIVONAT.....	6
ABSTRACT.....	7
ZUSAMMENFASSUNG.....	8
BEVEZETÉS	9
1. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	11
1.1. A FOURIER-TARNSZFORMÁCIÓS INFRAVÖRÖS SPEKTROMETRIA.....	11
1.1.1. Az infravörös spektroszkópia alapjai.....	11
1.1.2. A rezgési-forgási színekép.....	11
1.1.3. A lineáris molekulák rezgései.....	12
1.1.3.1. Vegyértékrezgés, párhuzamos sávok.....	12
1.1.3.2. Deformációs rezgés, merőleges sávok.....	13
1.1.4. Az infravörös sávok alakja.....	14
1.1.5. A színeképek felvétele.....	15
1.2. FTIR GÁZANALITIKAI MÓDSZEREK.....	16
1.2.1. Extraktív módszer.....	16
1.2.2. Nyílt fényutas módszer.....	17
1.2.3. A nyílt fényutas és az extraktív módszerek összehasonlítása [S1, S3].....	19
1.3. HÁTTÉRSPEKTRUM FELVÉTELI TECHNIKÁK.....	21
1.3.1. Háttérspektrum felvétele gázküvetében.....	22
1.3.2. Háttérspektrum felvétele nyílt fényúton.....	22
1.3.2.1. Szintetikus háttérspektrumok.....	22
1.3.2.2. Upwind/downwind háttértechnika.....	23
1.3.2.3. Rövid fényutas háttérspektrumok.....	24
1.3.2.4. Egyéb háttérspektrum-felvételi lehetőségek.....	25
1.4. A SPEKTRUMOK KIÉRTÉKELÉSE.....	25
1.4.1. Minőségi analízis.....	25
1.4.2. Mennyiségi analízis.....	26
1.4.2.1. Színeképi kivonás.....	26
1.4.2.2. CLS és PLS módszerek.....	27
1.4.2.3. Egyéb kvantitatív módszerek.....	29
1.4.3. Referencia spektrumok.....	29
1.4.3.1. Mért referenciaspektrumok.....	29
1.4.3.2. Szintetikus referenciaspektrumok.....	31
1.4.4. A spektrális felbontás szerepe.....	31
1.4.5. Elterések a Lambert-Beer-törvénytől.....	32
1.5. AZ FTIR SPEKTROMETRIA GÁZANALITIKAI ALKALMAZÁSI TERÜLETEI [S2].....	33
2. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	34
2.1. AZ ALKALMAZOTT MŰSZEREK.....	34
2.1.1. Extraktív technika.....	34
2.1.1.1. A mérőrendszer.....	34
2.1.1.2. Mintavételezés.....	35
2.1.2. Nyílt fényutas technika.....	36
2.1.2.1. Eszközök.....	36
2.1.2.2. A rendszer üzembe helyezése.....	38
2.1.3. Vegyületek bemérése gázküvetébe.....	38
2.1.3.1. Folyadékok.....	38
2.1.3.2. Gázok.....	40
2.1.3.3. Szilárd anyagok.....	40
2.2. A SPEKTRUMOK KIÉRTÉKELÉSE.....	42
2.2.1. Az alkalmazott kvantitatív módszerek.....	43
2.2.1.1. A színeképi kivonás.....	44
2.2.1.2. CLS.....	46

2.2.2.	<i>A mennyiségi analízis során várható problémák</i>	46
2.2.2.1.	A frekvencia-eltolódás.....	46
2.2.2.2.	Eltérések a Lambert-Beer-törvénytől.....	47
2.2.2.3.	A hőmérséklet és a nyomás hatása a kvantitatív analízisre [S4].....	48
2.2.2.4.	A vízgőz és a szén-dioxid elnyelése.....	49
2.2.3.	<i>A kimutatási határok megállapítása</i>	52
3.	EREDMÉNYEK	54
3.1.	MÓDSZEREK KIDOLGOZÁSA.....	54
3.1.1.	<i>Új háttértechnika: az árnyékspektroszkópia [S5]</i>	54
3.1.1.1.	Az árnyékspektroszkópia elve.....	54
3.1.1.2.	Az oxidációs idő megállapítása.....	55
3.1.1.3.	Az árnyékspektrum előállítása.....	58
3.1.1.4.	Az árnyékspektroszkópia alkalmazásának előnyei.....	59
3.1.1.5.	A kimutatási határok megállapítása.....	61
3.1.1.6.	A módszer alkalmazásának korlátjai.....	62
3.1.2.	<i>A nyomás meghatározása infravörös színek alapján [S4]</i>	64
3.1.2.1.	Mérési körülmények.....	64
3.1.2.2.	A nyomás meghatározására kidolgozott módszerek.....	64
3.2.	GYAKORLATI ALKALMAZÁSOK.....	75
3.2.1.	<i>Az árnyékspektroszkópia alkalmazásának egy gyakorlati példája</i>	75
3.2.2.	<i>Gázanalízis technológiai folyamatokban</i>	78
3.2.2.1.	Gáztisztításban használt katalizátorok vizsgálata.....	78
3.2.2.2.	Gázkisülő lámpák kvarc anyagában keletkező gázzárványok vizsgálata [S4].....	81
3.2.3.	<i>Környezetvédelmi mérések</i>	84
3.2.3.1.	Vegyipari üzem vizsgálata [S2].....	84
3.2.3.2.	Szennyvízülepítő medencék vizsgálata [S3].....	88
3.2.4.	<i>Dohányfüst és dohányfüstös beltéri levegő vizsgálata [S6]</i>	97
3.2.4.1.	A mérések kivitelezése.....	98
3.2.4.2.	Mérési eredmények.....	99
3.2.4.3.	Füstös terem modellezése.....	102
	ÖSSZEFOGLALÁS	103
	FELHASZNÁLT IRODALOM.....	106
	A DOLGOZAT TÉMÁJÁHOZ TARTOZÓ PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE.....	123
	A DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI.....	124
	THESIS.....	127
	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	130

A DOLGOZATBAN HASZNÁLT RÖVIDÍTÉSEK

ANN	Mesterséges Neurális Hálózat (Artificial Neural Network)
CLS	Legkisebb négyzetek módszere (Classical Least Squares)
DTGS	Deutero-triglicerid-szulfát
EPA	(Egyesült Államokbeli) Környezetvédelmi Hivatal (Environmental Protection Agency)
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös (Fourier Transform Infrared)
FWHH	Félértékszélesség (Full-Width at Half Height)
GEISA	Légköri molekulák nagy felbontású spektroszkópai adatbázisa (Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques)
HAWKS	HITRAN kezelőfelülete (HITRAN Atmospheric Workstation)
HITRAN	Molekulák nagy felbontású spektroszkópai adatbázisa (High Resolution Transmission Molecular Absorption Databank)
HHMM	Félértékszélesség (Half-Width at Half Maximum)
ILS	Készülék válaszfüggvény (Instrument Lineshape)
IR	Infravörös (InfraRed)
MCT	HgCdTe félvezető detektor (Mercury Cadmium Telluride)
MWPLSR	Változó tartományban alkalmazott parciális legkisebb négyzetek módszere (Moving Window Partial Least Squares Regression)
NIST	Egyesült Államokbeli Nemzeti Szabványügyi Hivatal (National Institute of Standards and Technology, USA)
NLLS	Nem lineáris legkisebb négyzetek módszere (Non-Linear Least Squares)
NMHC	Nem metán szénhidrogének (Non Methane HydroCarbons)
OP	Nyílt fényutas (open-path)
PCA	Főkomponens analízis (Principal Component Analysis)
PCR	Főkomponens regresszió (Principal Component Regression)
PET	Polietilén-tereftalát
PLS	Parciális legkisebb négyzetek módszere (Partial Least Squares)
S/N	Jel/zaj viszony (Signal to Noise ratio)
SSR	Maradék négyzetösszeg (Sum of Square Residuals)
TCB	Triklór-benzol
WHO	Világegészségügyi szervezet (World Health Organisation)

KIVONAT

Leírtuk a gázok nyílt fényutas és extraktív FTIR spektrometriai analízise során felmerülő legfontosabb problémákat, azok megoldására módszereket javasoltunk és dolgoztunk ki, ezáltal egy sikeresen működő gázanalitikai FTIR spektrometriai laboratóriumot hoztunk létre. Kidolgoztuk az ún. árnyékspektroszkópiai módszert, amely segítségével a hosszú fényutas gázküvetében felvett szennyezett levegő minták elemzésekor a vízgőz és szén-dioxid zavaró elnyelését a lehető leghatékonyabban kompenzáljuk, lehetővé téve ezzel a szennyező vegyületek hagyományos módszerekkel nem elérhető kis koncentrációban való kimutatását. A módszert alkalmaztuk néhány gyakori légszennyező, illékony szerves vegyület detektálására, azok kimutatási határait csökkentettük, ezzel párhuzamosan pedig bemutattuk a módszer alkalmazásának korlátjait is.

Rámutattunk, hogy mennyiségi analízis során a minta illetve a referencia színkép felvételekor lényeges a nyomás körülmények azonossága, a nyomás infravörös színkép alapján való meghatározására módszereket dolgoztunk ki. A CLS módszer alkalmazása során a különböző nyomáson felvett kalibrációs spektrumokat hasonlítottuk össze az ismeretlen minta spektrumával, és a maradék spektrum intenzitás négyzetösszeg minimuma alapján határoztuk meg az ismeretlen nyomást. A félérték módszer alkalmazása során a szén-monoxid $0,5\text{ cm}^{-1}$ spektrális felbontással, különböző nyomáson készült spektrumainak vonalaira Voigt-függvényt illesztettünk, majd az illesztés által megállapított félértékszélességek alapján határoztuk meg a spektrum felvételekor a gázcellában uralkodó össznyomást.

A kidolgozott mérési módszereket széles körben alkalmaztuk a gyakorlatban analitikai feladatok megoldására: környezeti mérésekben vegyipari üzem és szennyvízülepítő medencék emissziójának vizsgálatára, korszerű gázkisülő lámpák kvarc anyagában megjelenő gázzárványok szén-monoxid tartalmának és a zárványban lévő össznyomás meghatározására, levegőtisztításban alkalmazott katalizátor optimális üzemeltetési körülményeinek megállapítására, valamint dohányfüstös levegő extraktív és nyílt fényutas vizsgálatára.

ABSTRACT

Analysis of Gases by Fourier Transform Infrared Spectrometry

Open-path and extractive FTIR measurement methods of different gases have been studied and the occurring problems of their quantitative analysis have been discussed. A complete laboratory of FTIR gas spectrometry has been built up successfully.

The method of so-called 'shadow spectroscopy' has been developed, which can be used for fast and reliable compensation of the disturbing absorption of atmospheric water vapour and carbon dioxide. The method was applied to detection of some volatile organic compounds and the detection limits have been considerably improved. On the other hand, the possible limitations of shadow spectroscopy have been also described.

It has been shown that the pressure differences between the sample and reference spectra cannot be neglected. Methods have been developed for total pressure determination by means of FTIR spectrometry at a moderate spectral resolution of 0.5 cm^{-1} .

The developed methods have been successfully applied in several analytical applications: in environmental atmospheric measurements at a chemical plant and at a waste water treatment plant; for determination of carbon monoxide concentration and of total pressure in gas cavities in the silica glass body of modern light bulbs; for determination of optimal reactive parameters of a catalytic process applied in the cleaning of exhaust gases; cigarette smoke and smoky room air have also been investigated by extractive and open-path FTIR methods.

ZUSAMMENFASSUNG

Fourier-Transform Infrarot spektrometrische Analyse von Gasen

Die Analyse von Gasen durch offene Lichtwege und extraktive FTIR-Spektrometrie wurde erarbeitet und in die Praxis umgesetzt. Die durch Messungen auftretenden wichtigsten Probleme wurden beschrieben und für deren Lösung Methoden vorgeschlagen und ausgearbeitet. Dadurch entstand ein mit Erfolg arbeitendes gasanalytisches Labor mit FTIR-Spektrometrie.

Die sogenannte schattenspektroskopische Methode wurde ausgearbeitet, womit bei der Analyse von genommenen verschmutzten Luftproben in Gas-Langwegzelle die störende Absorption von Wasser und Kohlendioxid kompensiert und die Ermittlung der schmutzenden Verbindungen, die wegen kleineren Konzentrationen mit traditionellen Methoden nicht nachweisbar sind, ermöglicht wird. Diese Methode wurde für einige häufige Luftverunreiniger angewendet; volatile, organische Verbindungen wurden detektiert, deren Nachweisgrenzen wurden verringert und entsprechend wurden die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode gezeigt.

Es wurde gezeigt, dass bei der quantitativen Analyse die Gleichmässigkeit der Druckverhältnisse wichtig sind für die Aufnahme von Proben bzw. von Referenzspektren. Zur Ermittlung von Druck wurde eine neue Methode basierend auf das infrarote Spektrum erarbeitet.

Die ausgearbeiteten Messmethoden wurden in weiten Bereich für die Lösung der analytischen Aufgaben in der Praxis angewendet: bei Umweltschutzmessungen für die Ermittlung von Emissionen bei Chemiewerken und bei Abwasser-Kläranlagen, bei modernen Gasentladungslampen für die Ermittlung der Kohlenmonoxidgehalt der Gaseinschlüsse und des Gesamtdruckes in der Einschlüsse im Quarz, bei der Luftreinigung für die Bestimmung der optimalen Betriebszustände der angewendeten Katalysatoren sowie für Untersuchung der mit Tabakrauch verunreinigten Luft mit Anwendung der extraktiven und offenen Lichtweg-Methode.

BEVEZETÉS

Napjainkban a nyomnyi mennyiségű atmoszférikus gázok analízise különös jelentőségre tett szert, hiszen az emberiség felismerte, hogy a globális felmelegedés, az ózon bomlása sztratoszférában, a savas esők, a fotokémiai füstköd szoros összefüggésben állnak a szennyezők növekvő légköri koncentrációjával. Alapvető fontosságú az ezekkel kapcsolatos fizikai, kémiai folyamatok és kölcsönhatások megértése, amelynek elengedhetetlen előfeltétele a szennyezés összetételének, térbeli és időbeli eloszlásának ismerete. A mikrokörnyezetünkben megjelenő kis mennyiségű toxikus vegyületek hatásai is ismertté váltak, azok koncentrációjának pontos ismerete, származásának felderítése is fontos feladat egészségünk megóvása érdekében. Ugyanakkor a különféle mérés technikák, nagyrészt a környezetvédelemben való alkalmazásuknak köszönhetően, olyan szintre fejlődtek, hogy azok az élet, ill. a tudomány más területein is gyümölcsözően használhatók.

A vizsgálatokra alkalmas analitikai eszközökkel szemben olyan gázspektroszkópiai követelményeket támasztanak, mint a nagy érzékenység és szelektivitás, könnyű kezelhetőség, *in situ* mérési lehetőség, stb. Korábban számos technikát kifejlesztettek a kemilumineszcenciától a gázkromatográfiáig, melyeket ma is eredményesen használnak a gázszennyezők vizsgálatában. Az utóbbi évtizedben a spektroszkópiás technikák is nagyobb figyelmet érdemeltek ki, mivel alkalmazásuk számos esetben olyan előnyökkel jár, melyek lehetővé teszik a gázok viszonylag olcsó, gyors és megbízható mérését. Ezek közül is az egyik legígéretesebb módszer a folyamatosan fejlődő Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrometria.^[1-6]

Az FTIR technika legfőbb előnye, hogy – az infravörös fényt el nem nyelő homonukleáris kétatomos molekulákon kívül – a színekben a vizsgált levegőmintában megtalálható összes gázmolekula infravörös sávja megjelenik, így kiváló szelektivitás mellett egyidejűleg többféle anyag azonosítására nyújt lehetőséget; roncsolásmentes, nincs szükség bonyolult mintaelőkészítésre; a terepi, nyílt fényutas módszerek segítségével pedig lehetőség van a szennyező gázok *in situ* monitorozására, a gázok koncentrációjáról folyamatos információt kaphatunk.

A dolgozat szakirodalmi összefoglalójában látni fogjuk, hogy a gázok FTIR spektrometriai detektálása a fejlettebb technikával rendelkező nyugati országokban körülbelül 15 éves múltat tekint már vissza, és néhány speciális mérésre már szabványok is léteznek. Mindezek ellenére a módszer még mindig nem nevezhető teljesen kiforrottnak, a mennyiségi

analízis, a mérések automatizálása, módszerek további fejlesztése és újszerű analitikai alkalmazások a napjainkban megjelenő publikációk témái.

Magyarországon a korszerű FTIR gázanalízis első berendezései (hosszú, 32 és 360 m fényutas gázcellák, dinamikusan vezérelt spektrométer) hozzávetőleg 10 éve kerültek a Veszprémi (jelenleg Pannon) Egyetemen lévő MTA Analitikai Kémiai Kutatócsoportjához. Az összetett környezetvédelmi analitika követelményeihez még jobban igazodó nyílt fényutas FTIR mérőrendszer e munka kidolgozásának kezdetén került a laboratórium felszerelési közé. (Ezt a rendszert egyébként ésszerű takarékosági okokból a Nyugat-Magyarországi Egyetem Kémiai Intézetével használjuk közösen.)

Az így megteremtett modern, jól felszerelt laboratórium korszerű működtetést igényelt, amely segítségével a kor követelményeinek megfelelő analitikai feladatokat lehet megoldani. Ebben a fejlődő időszakban kerültem a laboratóriumba, ahol elsődleges feladatként egy jól működő, gyakorlati gázanalitikai feladatok megoldására képes műhely megteremtését kaptam. A munkának különös jelentőséget ad, hogy a nyílt fényutas módszer alkalmazásáról hamarosan Európai Unió szabvány is megjelenik, amely elősegítheti a nagyobb elfogadottságot és elterjedését Magyarországon is.

Munkám során mindezek alapján az alábbi célokat tűztem ki:

- a műszerek üzembe helyezése, alkalmazásuk magas szintű elsajátítása, a módszer magyarországi meghonosítása,
- a mintavételezésnek, minta-előkészítési módszereknek a speciális technikához való adaptálása,
- a meglévő szoftverek alkalmazásával a minőségi és mennyiségi analízis gyakorlati megvalósítása,
- a szakirodalom szakszerű feldolgozása annak érdekében, hogy érdekes, újszerű és fontos kutatási témákra tudjunk koncentrálni,
- lehetőség szerint olyan módszerek kidolgozása, amelyek az FTIR gázanalízis területén nemzetközi szinten is újdonságnak számítanak,
- olyan gyakorlati analitikai feladatok megoldása, amelyek során kifejezetten előnyös a FTIR spektrometria alkalmazása.

1. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

1.1. A Fourier-társzformációs infravörös spektrometria

1.1.1. Az infravörös spektroszkópia alapjai

A molekulák kémiai szerkezetkutatásának egyik hatékony módszere a rezgési spektroszkópia, azaz az infravörös és a Raman-spektroszkópia alkalmazása. Az előbbi az infravörös sugárzás és az anyag kölcsönhatásán alapul, amelynek mechanizmusa a következő: az atomok egymáshoz képest kis amplitúdójú rezgéseket végeznek, amik egyben a töltések rezgését is jelentik, így legtöbbször a dipólusmomentumban is változás következik be. A rezgő töltések kölcsönhatásba lépnek az elektromágneses sugárzás elektromos térerő komponensével, aminek következtében a molekula magasabb rezgési energiaszintre kerül, miközben ν frekvenciájú sugárzást nyel el. A különböző rezgési energianívók közötti átmenetek infravörös abszorpciós vagy emissziós színeképet adnak.^[7]

1.1.2. A rezgési-forgási színekép

A dipólusmomentummal nem rendelkező molekulák esetében is indukálódhat dipólusmomentum, és infravörös elnyelés következhet be; ez alól csak a kétatomos homonukleáris molekulák képeznek kivételt. A gázhalmazállapotban felvett rezgési-forgási színeképben keskeny sávokból álló sávrendszert figyelhetünk meg.

A molekulákat szimmetriájuk, vagy tehetetlenségi nyomatékuk alapján az alábbi négy csoportba sorolhatjuk:

1. *Lineáris molekulák*: egyenlő nagyságú és egymásra merőleges irányú tehetetlenségi nyomatékkal rendelkeznek, a molekula tengelyére merőleges elrendezésben. Ide tartozik például a CO_2 , HBr , stb.
2. *Szimmetrikus pörgettyűmolekulák*: egy fő-, és kettő egymásra merőleges, azonos nagyságú tehetetlenségi nyomatékkal rendelkeznek. Két változatuk létezik:
 - nyújtott: a fő tehetetlenségi nyomaték jóval kisebb a másik kettőnél (pl.: CH_3CN).

-lapított: a fő tehetetlenségi nyomaték nagyobb a másik kettőnél (pl. C_6H_6).

3. *Gömbi pörgettyűmolekulák*: három egymásra merőleges irányú, de azonos nagyságú tehetetlenségi nyomatékkal rendelkeznek. Ebbe a csoportba tartoznak a tetraéderes és oktaéderes molekulák.
4. *Antiszimmetrikus pörgettyűmolekulák*: mindhárom tehetetlenségi nyomaték egymástól különböző. Ilyen például a H_2O , CH_3OH , stb.

1.1.3. A lineáris molekulák rezgései

Mivel a különböző molekulatípusok rezgéseinek, illetve azok színképi megjelenéseinek tárgyalása igen hosszadalmas volna, ezért a továbbiakban csak a lineáris molekulák rezgéseivel foglalkozunk részletesebben, amelynek tárgyalása során a dolgozatban később is használt legfontosabb alapfogalmak szerepelnek. A rezgések két alapvető típusát különböztethetjük meg.

1.1.3.1. Vegyértékrezgés, párhuzamos sávok

A rezgés a molekula tengelye irányában történik, az indukált dipólusmomentum a molekula tengelyével párhuzamos, a színképen az ún. párhuzamos sávok jelentkeznek.

Szimmetrikus vegyértékrezgés: a központi atomhoz kapcsolódó ligandumok egyszerre közelednek vagy távolodnak egymástól.

Antiszimmetrikus vegyértékrezgés: a ligandumok egyike közeledik, a másik pedig távolodik a központi atomtól ugyanabban a pillanatban. A rezgési átmenetek különbözősége a színképben is megjelenik, így a rezgési-forgási színkép finomszerkezetének alakjából következtethetünk a rezgési formára.

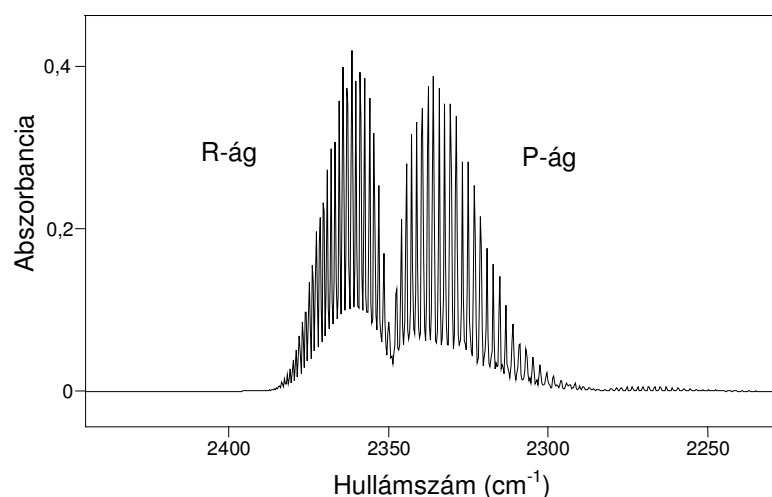
Infravörös elnyelés esetén a molekula a $v = 0$ rezgési szintről a $v = 1$ energiaszintre kerül, miközben a forgási kvantumszám a kiválasztási szabályok értelmében $\Delta J = \pm 1$ lehet.

A $\Delta J = +1$ átmeneteket a rezgési-forgási színkép finomszerkezet R-ágának nevezzük. A ν_0 frekvencia a tiszta vibrációs átmenetet jellemzi, a $\Delta J = -1$ átmenetet pedig a színkép P-ágának nevezzük. A színkép finomszerkezetét merev rotátor közelítésben megkaphatjuk:

$$\text{R-ág: } R(J) = \nu_0 + 2B(J + 1) \quad J = 0, 1, 2, 3 \dots \quad B: \text{ forgási állandó}$$

$$\text{P-ág: } P(J) = \nu_0 - 2BJ \quad J = 1, 2, \dots \quad B: \text{ forgási állandó}$$

$\Delta J = 0$ tiltott, azaz a Q-ág nem jelenik meg a színképben (1.1. ábra).



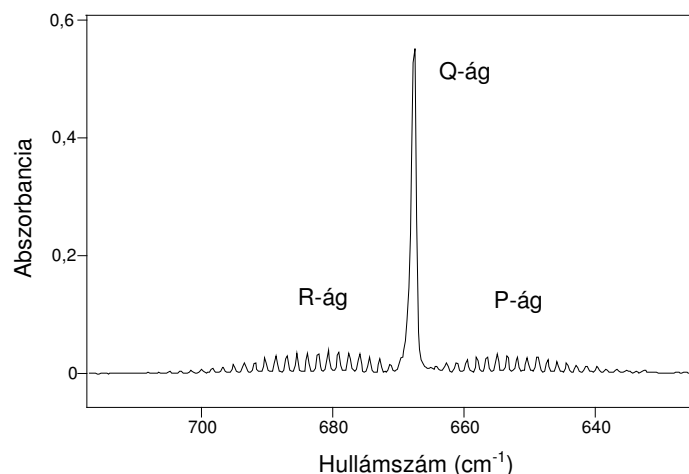
1.1. ábra: A CO₂ antiszimmetrikus vegyértékrezgéséhez tartozó párhuzamos sáv szerkezete

Amennyiben a lineáris molekula nem rendelkezik permanens dipólusmomentummal, úgy a szimmetrikus rezgések nem jelennek meg a színekben, hiszen a molekulában nem alakul ki átmeneti dipólusmomentum. Ebben az esetben a vegyértékrezgések közül csak az antiszimmetrikus rezgések adnak infravörös színekpet, mint ahogy azt a példaként felhozott szén-dioxid esetében is láthatjuk.

1.1.3.2. Deformációs rezgés, merőleges sávok

A rezgés a molekula tengelyére merőlegesen történik, az átmeneti dipólusmomentum merőleges a molekula tengelyére - a színekben az ún. merőleges sáv jelenik meg.

A megjelenő sávok annyiban különböznek az előzőekben tárgyaltaktól, hogy itt a $J=0$ átmenetek is megengedettek, aminek következtében más jellegű rezgési-forgási színekpet kapunk. A merőleges sávokat a színekben úgy ismerhetjük fel, hogy a sávrendszer közepén egy intenzív Q-ágot látunk, amit a párhuzamos sávokkal analóg P- és R-ágak vesznek körül (1.2. ábra).



1.2. ábra: A CO₂ molekula deformációjához tartozó merőleges sáv szerkezete

1.1.4. Az infravörös sávok alakja

Egy szeparált spektrális vonal a rezgési-forgási abszorpciós sávban egy frekvencia intervallumban jelentkezik, tehát mérhető szélessége van, amelyet általában a sáv fél magasságában mért szélesség felével (*half-width at half maximum, HWHM*) jellemzünk. A sávkiszélesedésnek (*line broadening*) számos oka lehet: ^[8]

- Bizonytalansági kiszélesedés: a gerjesztett állapot véges és az ebből következő energiabizonytalanság egy természetes szélességet ad egy vonalnak.
- Doppler-kiszélesedés: a fényforrás irányából a megfigyelés irányába mozgó molekulák okozzák a sávkiszélesedést.
- Ütközési kiszélesedés: a nyomás hatására egymáshoz közelebb kerülő molekulák ütközési számának a megnövekedéséből adódik.
- Szaturációs kiszélesedés: ha a sugárzás nagyon erős, akkor az alsó energiaszintek populációsűrűsége csökken.
- A spektrum felvételéhez használt készülék válaszfüggvénye szintén a vonalak kiszélesedését okozza.

Légköri vagy ahhoz hasonló nagy nyomáson általában csak a Doppler és az ütközési kiszélesedésnek van jelentősége. Az alacsonyabb nyomásokon a vonalak Doppler-kiszélesedése Gauss-függvénnyel közelíthető, ha a nyomás megfelelően nagy, akkor az ütközési kiszélesedés a domináns, a sávalak Lorentzi. ^[1] Ebben a nyomástartományban a sáv kiszélesedése egyenes arányban van a nyomással $0,01$ és $1 \text{ cm}^{-1} \times \text{atm}^{-1}$ közötti koefficienssel. Ha nyomástartomány a köztes állapotban van, akkor a sávalak a Lorentz- és Gauss-függvények konvolúciójával (Voigt-függvény) közelíthető. ^[9]

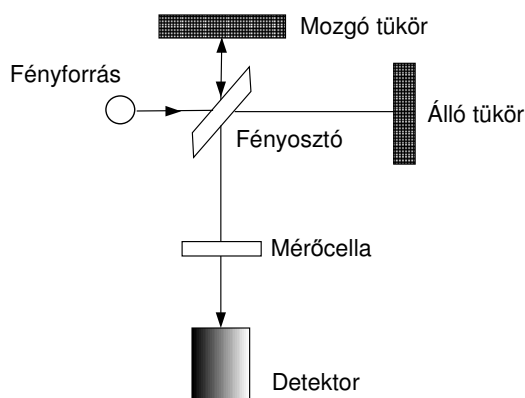
Fontos megjegyezni, hogy az egyes molekulák sávalakja nem csak az össznyomástól, hanem annak parciális nyomásától is függ (*self-broadening*). Ha azonban az atmoszférában lévő valamilyen kis koncentrációjú szennyezőanyag sávját tekintjük, akkor általában ezzel a kiszélesedéssel nem kell számolnunk.^[10]

Mivel egy infravörös spektrométerrel az interferogram nem rögzíthető végtelen hosszú tükrrelmozdulással, a felvett spektrumnak így korlátozott az elérhető felbontása, így a készülék válaszfüggvénye (*instrument line shape, ILS*) a valós spektrum és egy ún. boxcar függvény Fourier-transzformáltjának a konvolúciójaként adódik [$\sin(x)/x$, vagyis $\text{sinc}(x)$]. A gyakorlatban a $\text{sinc}(x)$ készülék válaszfüggvény második minimumának a megszüntetésére egy eljárást, az ún. apodizációt használják. Így a mért sávalak a valós sávalak és az apodizációs függvény Fourier-transzformáltjának a konvolúciójaként adódik.^[11]

A hőmérséklet változása a rezgési-forgási energianívók populációsűrűségében okoz változást így az infravörös sávok alakját nagy mértékben befolyásolja. Müller és munkatársai^[12] szerint például 5 és 30 °C hőmérsékletváltozás mellett akár 30 %-os hibát is elkövethetünk a mennyiségi analízis során.

1.1.5. A színeképek felvétele

A spektrométer lényegében egy fényforrásból, detektorból, és a közéjük helyezett interferométerből áll. Az alkalmazott fényforrással szemben támasztott követelmény, hogy az általa kibocsátott sugárzás frekvenciatartománya az általunk vizsgálni kívánt vegyületek abszorpciós tartományát lefedje. A legelterjedtebb sugárforrások a Nerst- és a Globar-égők. Az interferométer egy álló tükörből, egy mozgó tükörből és egy féligáteresztő fényosztóból áll (1.3. ábra).



1.3. ábra: A Michelson-féle interferométer elrendezésének vázlata

A fényforrásból kijövő fénysugár egyik fele a fényosztón 90 fokban reflektálódik, a másik része áthaladva ezen a szemben levő mozgó tükörré esik, és onnan visszaverődik. A reflexió után ismét a fényosztóra kerül, ahol összetalálkozik az álló tükörről visszavert fénysugárral, és a két fénysugár fáziskülönbségének megfelelően interferál, majd a kapott sugár a detektorba jut, ahol jelet képez. Ennek - az intenzitásnak az úthosszkülönbség függvényében - grafikus ábrázolása az interferogram. Ha mindkét tükör azonos távolságra van a fényosztótól, a fénysugarak a konstruktív interferencia jelenségét mutatják, és a detektor intenzitásmaximumot érzékel: ez az úgynevezett nulla útkülönbségi pont (*zero optical path difference*). Ahogy a tükör elmozdul, a távolságtól függően erősítés vagy gyengítés jön létre. A kapott jelből Fourier-transzformáció segítségével kapjuk meg a mérőcellában lévő minta infravörös spektrumát.

Detektálásra általában szobahőmérsékleten működő piroelektromos detektorokat, mint például TGS, DTGS, vagy a folyékony nitrogén hőmérsékletén működő félvezető detektorokat - MCT, InSb - használnak.

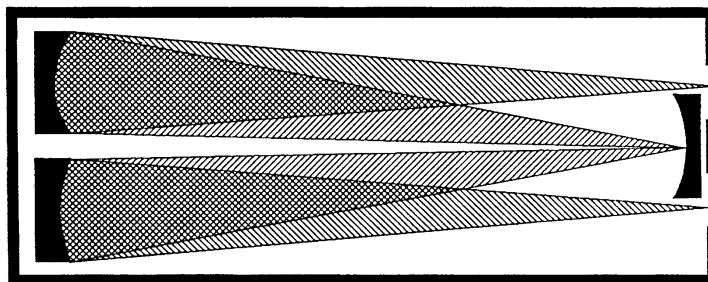
1.2. FTIR gázanalitikai módszerek

1.2.1. Extraktív módszer

A módszer az angol elnevezését (*extractive method*) onnan kapta, hogy a elemezni kívánt mintát gyakorlatilag „kiextraháljuk” a környezetéből, és egy zárt térben egy gázküvetében vagy más néven gázcellában vizsgáljuk. A méréseket mintavétel módja szerint kétféleképpen kivitelezhetjük: a statikus mintavétel (*batch sampling*) esetén egy diszkrét, adott térfogatú mintát jutattunk a zárt gázküvetébe, és arról rögzítjük a spektrumot, míg a folyamatos mintavétel (*continuous sampling*) során a minta a mérés közben ismert térfogatárammal folyamatosan áramlik a gázküvetén keresztül.

A mérni kívánt gázokat viszonylag nagy koncentrációban [100 ppm (Itt szeretném megjegyezni, hogy a teljes dolgozatban a part-per-million egység térfogatra vonatkozik.) felett] tartalmazó minták mérése során egyszerű rövid (10-25 cm) fényúthosszú (*beam path*) gázcellákat használhatunk, azonban ha a vizsgált minta a szennyezőket csak nyomokban tartalmazza, akkor ennél lényegesebben hosszabb fényút elérésére van szükség. Az optikai fényút megnövelés az ún. hosszú fényutas, multireflexiós gázküveték alkalmazásával lehetséges, amelyek többsége a White által leírt elv ^[13] szerint (1.4. ábra) működik. A

feladatok egyre szélesedő körének megfelelően a kereskedelemben elérhető korszerű gázküveták között találunk fűthetőket, saját nyomásmérővel felszereltek, amelyek egyre kisebb térfogattal készülnek. Hanst összefoglaló cikkében^[14] gyakorlatilag minden lényeges információ megtalálható a korszerű, módosított White-féle gázccellákról, de egyéb – nem feltétlenül az infravörös technikához készített – új típusú gázküvetákat is kifejlesztettek már.^[15-17]

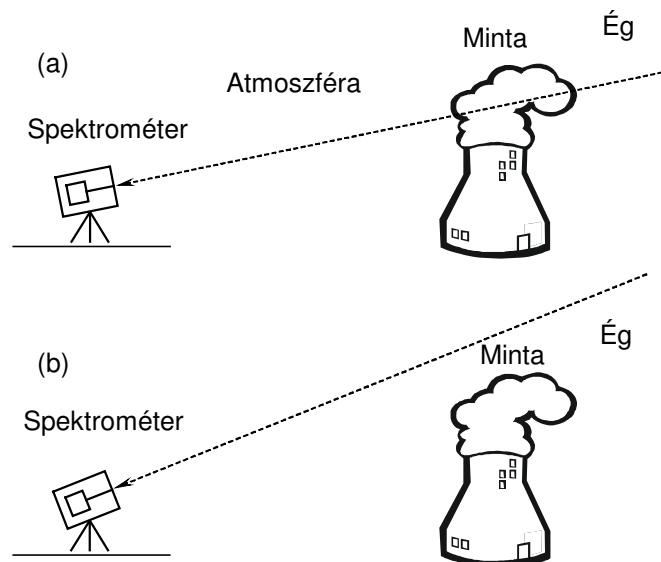


1.4. ábra: A White-féle cella felépítésének sémája

1.2.2. Nyílt fényutas módszer

Az extraktív technikától csak egy – bár jelentéktelennek egyáltalán nem nevezhető – fő tulajdonságban tér el a nyílt fényutas (*open-path*) módszer: a mérés alatt a minta tulajdonképpen a fényforrás és a detektor közötti légréteg, tehát nem egy zárt térben van. Így klasszikus mintavételezésre nincs szükség, a mérések *in situ* végezhetők. A pontszerű mintavételezésen alapuló analitikai módszerekhez képest így merőben új lehetőségeket kínál ez a technika, mint például a környezetvédelmi analitikában az ún. felületi vagy területi légszennyező források vizsgálata.

A módszernek két fő alkalmazási módja van. Amennyiben a mérésekhez mesterséges infravörös fényforrást használunk, aktív módszerről beszélünk, míg a kevésbé elterjedt és kiforrott passzív módszer esetén még külön fényforrásra sincs szükség. Az utóbbi módszer alkalmazása során a fényforrás gyakorlatilag a mérendő anyag, amely lehet például egy meleg füstgáz (emisszió) illetve a mintagáz mögött elhelyezkedő meleg objektum (abszorpció) (1.5. és 1.6. ábra).



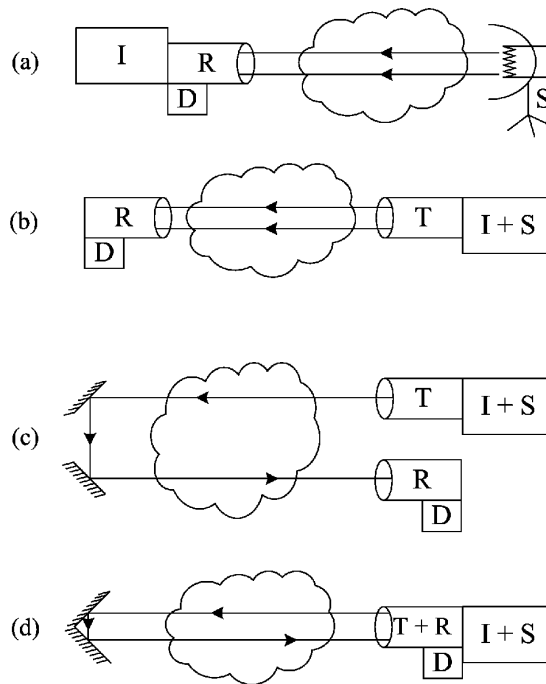
1.5. ábra: Passzív nyílt fényutas detektálás

a) a minta, ill. b) a háttérspektrum felvétele



1.6. ábra: Passzív nyílt fényutas detektálás: a „fényforrás” a szennyező felhő mögött elhelyezkedő a detektornál magasabb hőmérsékletű objektum

A gyakorlatban inkább elterjedt aktív mérési technika alapvetően két különböző geometriai elrendezésben történhet: mono- illetve bistatikus módon. A két elrendezést az különbözteti meg egymástól, hogy az elektronikus eszközök a fényútnak csak az egyik vagy mindkét oldalán vannak elhelyezve. A különböző lehetséges elrendezéseket vázolja az 1.7. ábra. A bistatikus elrendezésben a fényforrás és a detektor az összeállított mérőrendszer két eltérő végén helyezkedik el (1.7. a és b ábra), a monostatikus elrendezésben pedig egy ún. retroreflektor (*retroreflector array*), vagy több darabból álló síktükörrendszer segítségével juttatjuk vissza az infravörös fényt a fényforrás mellett elhelyezett detektorba (1.7. c és d ábra). Természetesen mindkét elrendezésben nélkülözhetetlen eszköz a fény összegyűjtésére vagy kibocsátására (*receiving or transmitting telescope optics*) használt teleszkópok, illetve a adatok gyűjtésére, tárolására és a spektrumok analízisére használt számítógép.



1.7. ábra: Aktív nyílt fényutas módszer alkalmazásainak különböző elrendezései

a) Bistatikus elrendezés (az elektronikus eszközök két különböző oldalon vannak) szeparált fényforrással, b) Bistatikus elrendezés, külön teleszkóppal a fényforrás oldalán is, c) Monostatikus elrendezés (minden elektromos eszköz egy oldalon helyezkedik el) tükörrendszerrel, d) Monostatikus elrendezés retroreflektorral.

Rövidítések: I – interferométer; S – IR fényforrás; T – transzmitter optika ; R – fogadó optika; D – detektor.

1.2.3. A nyílt fényutas és az extraktív módszerek összehasonlítása [S1, S3]

Az extraktív és nyílt fényutas módszerek összehasonlítása kicsit önkényesnek tűnhet első megközelítésben, ám az adott helyzetnek megfelelő módszer kiválasztásában jelentős segítség lehet az alkalmazó számára.

Az extraktív technika kétségkívül legnagyobb előnye a nyílt fényutas módszerrel szemben, hogy a mérési körülmények (koncentráció, nyomás, hőmérséklet, fényúthossz stb.) könnyen ellenőrizhetők illetve változtathatók. Így a gázspektroszkópiában ez a módszer sokkal inkább alkalmas alapkutatási feladatok megoldására vagy nagy precizitású mérések kivitelezésére.^[18, 19] A nyílt fényutas módszer alkalmazásánál a méréseket nem könnyű reprodukálni, azonban az *in situ*, mintavétel nélküli mérések, akár időben folyamatos eredmények szolgáltatásával igen nagy előnyt jelenthetnek a különböző mérési feladatokban.

A két módszer legfőbb előnyeit illetve hátrányait a 1.1. táblázatban foglaltuk össze. A 3.3.2. fejezetben gyakorlati példákon keresztül is foglalkozom még ezzel a kérdéssel.

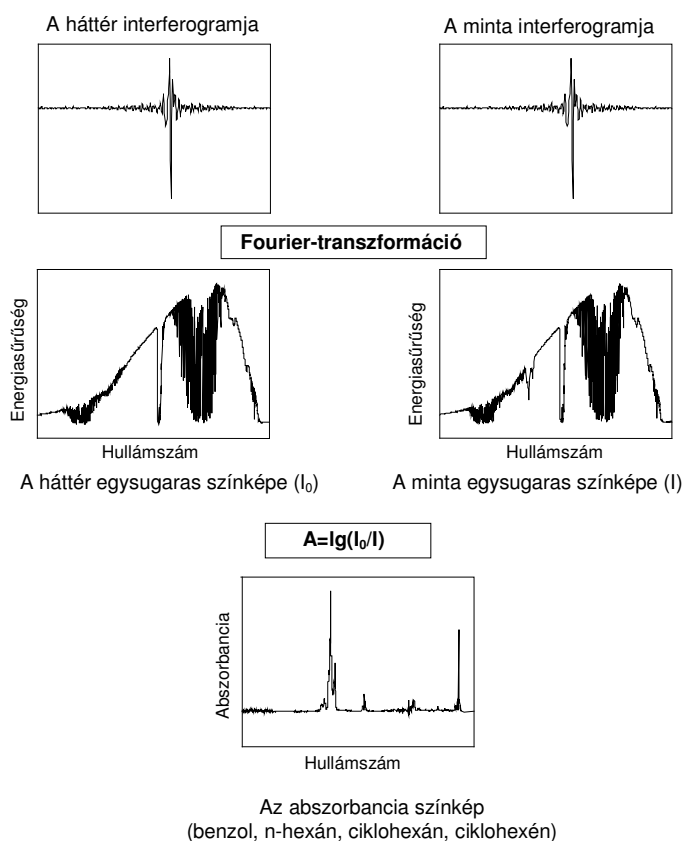
1.1. táblázat: A nyílt fényutas és az extraktív módszerek összehasonlítása [S1](részben Griffith nyomán^[2]).

	Extraktív	Nyílt fényutas	Mindkettő
Előnyök	A fényút szabadon választható Egyszerű, jól reprodukálható mérések Alacsony kimutatási határok Állandó körülmények, hosszú mérési idő Hőmérséklet, nyomás folyamatosan ellenőrizhető Referencia és háttérpektrumok felvétele egyszerűbb	<i>In situ</i> mérés Könnyen adszorbeálódó és reaktív vegyületek mérhetők Folyamatos adatszolgáltatás lehetséges Vonalra átlagolt koncentrációk: ún. felületi légszennyező-források vizsgálhatók Mérések végezhetők veszélyes helyeken (pl. vulkánok)	Multikomponenses Viszonylag olcsó Gyors
Hátrányok	Idő telik el a mintavétel és a mérés között Könnyen adszorbeálódó és reaktív komponensek nem mérhetők, illetve hibás koncentráció értékek adódhatnak Falhatás Memória effektus	A fényút korlátozódik a szennyező felhő méretére Időigényes optikai beállítás minden mérőhelyen Időjárás függés A hőmérséklet és nyomás nehezen ellenőrizhető Hosszú fényútnál kis jel/zaj viszony Kalibráció nem lehetséges a mintaspektrum felvételénél használt teljes fényúton A mérések nehezen reprodukálhatók	Képzett szakember szükséges Magas kimutatási határok

1.3. Háttérspektrum felvételi technikák

A mai korszerű FTIR spektrométerek szinte kivétel nélkül egysugaras készülékek, tehát a minta egysugaras spektrumának (*single beam spectrum*) felvételével nem egy időben rögzítjük az adott méréshez megfelelő háttér vagy referencia egysugaras színeképet, amely segítségével a mennyiségi elemzésre alkalmas abszorbancia színeképet előállíthatjuk.

Fourier-transzformációs spektrometria esetén az abszorbancia spektrum előállításához első lépésben a háttér, majd a minta interferogramját vesszük fel, majd ezeket Fourier-transzformáljuk számítógép segítségével, így kapjuk az egysugaras színeképeket. A minta spektrumát a háttérspektrummal pontról pontra elosztva kapjuk az átérésztési, más néven transzmittancia spektrumot, majd reciprokának logaritmusaként az abszorbancia spektrumot (1.8. ábra).



1.8. ábra: A kétsugaras spektrum előállítása FTIR berendezéssel

A végső spektrum számítógépen megjeleníthető, és elvégezhető a kvalitatív és kvantitatív elemzés. A jó minőségű abszorbancia színekép elengedhetetlen a pontos mennyiségi analízishez, így a jó minőségű háttérszínkép felvétele a mérések kritikus része lehet, főként igaz ez a nyílt fényutas módszer alkalmazása során. Ha a levegőben a szennyezőkhöz képest

lényegesen nagyobb koncentrációban jelenlévő vízgőz és szén-dioxid zavaró sávjainak a mintaszínképen. Számos stratégia terjedt el háttérspektrumok felvételére, amelyek ismeretében kell az alkalmazónak eldönteni, hogy ezek közül melyik a legmegfelelőbb az adott feladathoz.

1.3.1. Háttérspektrum felvétele gázküvetében

Az extraktív mérések esetében általában elmondható, hogy a háttérspektrumok felvétele rutinszerű mérések esetén nem okoz túl nagy nehézségeket: a gázküvetét levákuumozva, vagy inert gázzal (pl.: Ar, N₂) esetleg száraz levegővel megtöltve, a célnak tökéletesen megfelelő háttérspektrumok készíthetők.

A gázokat nagyon alacsony koncentrációban tartalmazó levegő minták hosszú fényutas analízise során használhatunk ún. „tisztá levegő” háttérspektrumot, amely vízgőzt és szén-dioxidot tartalmaz, a meghatározni kívánt komponenseket azonban nem. Számos komponens esetén alkalmazható az a módszer, amelyet Hanst ötlete nyomán^[20] laboratóriumunkban fejlesztettünk tovább és írtunk le részleteiben (3.1.1. fejezet). A vízgőz és a szén-dioxiddal való interferencia probléma megoldására néhány kevésbé általánosan használható, főként egy-egy komponens kimutathatóságát megkönnyítő eljárás is kidolgozásra került.^[21]

1.3.2. Háttérspektrum felvétele nyílt fényúton

Amint már említettük a nyílt fényutas módszer alkalmazása során az egyik kulcskérdés a megfelelő háttérspektrum felvétele az analízisre alkalmas színképek előállításához. Az alábbiakban a leggyakrabban alkalmazott lehetséges megoldásokat vázoljuk fel.

1.3.2.1. Szintetikus háttérspektrumok

Az ún. szintetikus háttér spektrum úgy hozható létre, hogy a minta színképének „üres” helyeit (a mintaspektrum olyan pontjai, ahol a minta komponenseinek nincs elnyelése, azaz ha a mintagáz nélkül ugyanazon körülmények között háttérspektrumot rögzítenénk ezek a pontok egybeesnének a mintaspektrum azonos hullámszámhoz tartozó pontjaival) mint fix pontokat rögzítjük, majd a köztük lévő adatpontokat elhagyva egyenesekkel összekötjük. Az így létrejövő görbét használjuk háttérspektrumként. A tudományos életben eltérő álláspontok alakultak ki a szintetikus háttérspektrumok alkalmazhatóságáról. Az EPA útmutatása^[22]

szerint, amikor csak lehet ezt a módszert kell választani, azonban – véleményünk szerint ésszerűen –Griffith^[2] arra hívja fel a figyelmet, hogy amikor csak lehetséges, akkor inkább valós háttérspektrumot kell felvenni.

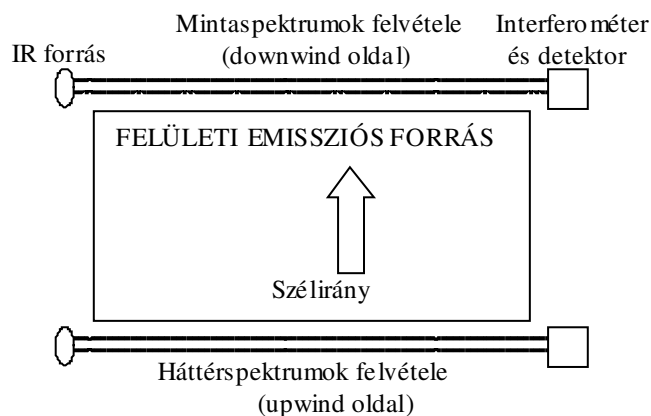
Az ún. eltolásos módszer (*shifting method*)^[23-25] szintén a minta spektrumot használja egy mesterséges háttérspektrum előállítására. A minta spektrumát néhány reciprok-centiméterrel eltolva használjuk háttérspektrumként. A létrejövő első derivált jellegű görbét tartalmazó abszorbancia színek alapján közelítő jellegű mennyiségi analízis végezhető el. A módszer főként nyílt fényutas mérésekhez használható, ha ott egyéb módon valós háttérspektrumot rögzíteni nem tudunk, azonban az eljárás az extraktív technika esetében nem versenyképes. Ha a vizsgált szennyezők sávjai keskenyek, akkor alkalmazható az a módszer, amely során a minta interferogramját „szűrik”, majd az így kapott interferogram Fourier-transzformáltja szolgál az eredeti egysugaras spektrum hátteréül.^[26] Ha a sávok szélesek, ez a módszer gyakorlatilag nem alkalmazható háttérspektrum előállítására.

A fejezetben leírtakból kiderül, hogy a szintetikus háttérspektrumok összetett analitikai feladatok során inkább csak közelítő megoldásokat szolgáltatnak, ezért korlátozottan alkalmazhatók.

1.3.2.2. Upwind/downwind háttértechnika

Környezeti mérésekben, ha egy szennyezőforrás területe viszonylag kicsi és mindkét oldalára telepíthető a nyílt fényutas rendszer, akkor egy igen praktikus és viszonylag egyszerű megoldás az ún. *upwind/downwind* technika alkalmazása. Amennyiben a szélnek egy határozott iránya van, akkor megtehetjük, hogy a szennyezőforrás szélirány felőli oldalán vesszük fel a háttér-, az ezzel ellentétes oldalon – egy mérőrendszer használata esetén természetesen időben eltolva – pedig a minta spektrumokat (1.9. ábra).

Amennyiben a vízgőz és szén-dioxid koncentrációja időben nem változik nagymértékben akkor az abszorbancia színekben az elemzést zavaró sávjaik nem jelennek meg a fényúthosszak azonossága miatt. A mért emissziós forrásból származó gázok viszont a szél által a downwind oldalra kerülnek így sávjaik a színekben megjelennek.



1.9. ábra: Nyílt fényutas mérőrendszer elhelyezése egy felületi légszennyező forrás mellett upwind/downwind háttérspektrum felvételi technika alkalmazása esetén

1.3.2.3. Rövid fényutas háttérspektrumok

Ha a mérések helyszínén a retroreflektort vagy a fényforrást olyan közel visszük a teleszkóphoz, hogy a fényútban csak minimális legyen a detektálni kívánt gázok koncentrációja, akkor ún. rövid fényutas háttérspektrum felvételi technikát alkalmazunk.

Griffiths és munkatársai^[27, 28] javasolják ezt a technikát, amely ahhoz a folyamatos törekvésekhez illeszkedik, miszerint a nyílt fényutas módszert egy felügyelet nélkül működő mérési módszerre szeretnék változtatni. Kutatásaik szerint a gyakorlatban az előbb vázolt – a minta- és háttérszínképet azonos úthosszon rögzítő – upwind/downwind technikával sem lehet a vízgőz és a szén-dioxid elnyelését kompenzálni olyan mértékben, hogy a színkép minősége megfeleljen a CLS mennyiségi analízisnek, mert:

- a minta és referenciaspektrumok felvétele között eltelt idő miatt a nedvesség, hőmérséklet megváltozhat,
- a szélirány megváltozhat,
- a szélerősség gyakran túl kicsi, és diffúzióval a háttérspektrum felvételi helyre is kerülhetnek szennyező gázok.

Véleményük szerint ezért a nyílt fényutas mérések során nem a vízgőz és a szén-dioxid tökéletes kompenzálására kell törekedni (tapasztalataink szerint ez a módszer erre gyakorlatilag „tökéletesen” alkalmatlan is), hanem a rövid fényúton felvett háttérspektrummal előállított abszorbancia spektrum további feldolgozására kell módszert kidolgozni: nem fizikailag hanem „spektrálisan” kell a zavaró komponensek sávjait eltávolítani.

1.3.2.4. Egyéb háttér-spektrum-felvételi lehetőségek

A vízgőz és szén-dioxid elnyelést kompenzálni lehet spektrális adatbázisok adatainak felhasználásával előállított spektrumok segítségével. Jelenleg két hasonló jelentős adatbázis létezik a HITRAN^[29, 30] és a GEISA.^[31] Ezekben az adatbázisokban található nagyfelbontású spektroszkópiával meghatározott paraméterek és elméleti számítások segítségével olyan spektrumokat hozhatunk létre, amelyen a célnak megfelelően változtatni tudjuk a vízgőz vagy a szén-dioxid mennyiségét, valamint a környezeti hőmérsékletet és nyomást, stb.

Müller és Heise^[12] gázcellában készített háttér-spektrumot a nyílt fényutas méréseikhez, míg Kricks és munkatársai^[32] méréseiből kiderül, hogy olyan helyzetekben, ahol mind a minta, mind a háttér összetétele gyorsan változik, egy második nyílt fényutas berendezéssel igen hatékonyan lehet hozzájárulni az ideális háttér-spektrum rögzítéséhez.

Láthatjuk, hogy az FTIR spektrometriában számos módszert alkalmazhatunk háttér-spektrum rögzítésére. Legjobb módszer nincs: a módszerek ismeretében a felhasználónak kell kiválasztania közülük azt, amely legjobban megfelel az adott mérési feladatnak.

1.4. A spektrumok kiértékelése

1.4.1. Minőségi analízis

Egy komponens minőségi analízise a nagy szelektivitású FTIR spektrometriában általában a rutin feladatok közé tartozik: a sáv vagy sávok spektrumban elfoglalt helye és a gázhalmazállapotban kisebb molekuláknál $0,5\text{ cm}^{-1}$ -es spektrális felbontás alkalmazása mellett is jelentkező jellegzetes forgási finomszerkezete (alakja) alapján az adott molekula egyértelműen azonosítható. Ha azonban több anyagot egymás mellett egy időben szeretnénk azonosítani, akkor a feladat összetettebb. Ha elegendően nagy felbontást ($0,1\text{-}0,5\text{ cm}^{-1}$) használunk, akkor a komponensek szemmel is könnyen azonosíthatók és megfelelő sorrendben színképi kivonással addig vonjuk ki az adott komponenshez tartozó sávokat az abszorbancia spektrumból, amíg gyakorlatilag egy zajos alapvonalat nem kapunk. Ehhez a feladathoz azonban gyakorlatra van szükség, így olyan módszereket igyekeznek kifejleszteni, amelyek automatikusan ismerik fel a mintaspektrumban lévő komponenseket.

Ilyen korszerű módszerek a mesterséges neurális hálózatok (*artificial neural networks*), amelyeknek több változatát (*multilayer feed-forward*,^[33] Hopfield *auto-associative*,^[34]

Kohonen^[35]) is sikeresen alkalmazták kis felbontású (8 cm^{-1}) színeképek minőségi elemzésére. Könyvtári kereső algoritmusok (*library searching*) és mesterséges neurális hálózatok infravörös spektrumok minőségi analízisére való alkalmazhatóságának vizsgálatában az utóbbiakkal érték el megbízhatóbb eredményeket,^[36, 37] akárcsak passzív nyílt fényutas módszerrel készült infravörös színeképek feldolgozásánál.^[38]

Heise és munkatársai^[39] $0,2\text{ cm}^{-1}$ felbontású színeképek automatikus minőségi analízisét valósították meg keresztkorrelációs (*cross correlation*) függvények segítségével. Főkomponens-analízis (PCA) alkalmazásával szintén jó eredményeket érték el infravörös spektrumok minőségi analízisében.^[40]

1.4.2. Mennyiségi analízis

Számos módszert teszteltek és alkalmaztak már nyílt fényúton, illetve gázcellában felvett infravörös spektrumok mennyiségi kiértékelésére. A legalapvetőbb módszer a Lambert-Beer-törvény alapján az abszorbancia színeképen megjelenő sávok magasságának illetve az alattuk lévő terület meghatározása egy jól definiált hullámszám tartományban. Mára a leggyakrabban alkalmazott módszerek a hagyományosnak mondható színeképi kivonás illetve a multikomponens regressziós módszerek a CLS illetve a PLS.

1.4.2.1. Színeképi kivonás

Ha egy, több komponens sávjait tartalmazó mintaspektrum, illetve a tiszta komponensek megfelelő zajmentes referencia spektrumai rendelkezésünkre állnak, akkor azok egymás után sorra kivonhatók a minta színeképéből, amíg gyakorlatilag egy zajos alapvonalat nem kapunk. Nagy előnye ennek a mennyiségi meghatározási módszernek, hogy a spektrumot folyamatosan látjuk a képernyőn és a kivonás hibáit azonnal észlelhetjük, hátránya viszont, hogy gyakorlatot igényel, és nem minden esetben objektív.

Hanst^[1, 41] szerint ha az alábbi feltételeknek eleget tesznek a körülmények, akkor a spektrális kivonás akár automatizálható, a végeredmény pedig teljesen objektív lesz. Ezek a feltételek: nagy felbontás ($0,5\text{ cm}^{-1}$) használata, alacsony maximális abszorbanciájú sávok használata, alacsony zajszintű, a folyékony nitrogén hőmérsékletén működő félvezető-detektor használata, a referencia és a mintaspektrum abszorbancia skálájának illesztése, zajmentes referenciaspektrumok, a referencia és mintaspektrumok hullámszám eltolódásának korrigálása.

1.4.2.2. CLS és PLS módszerek

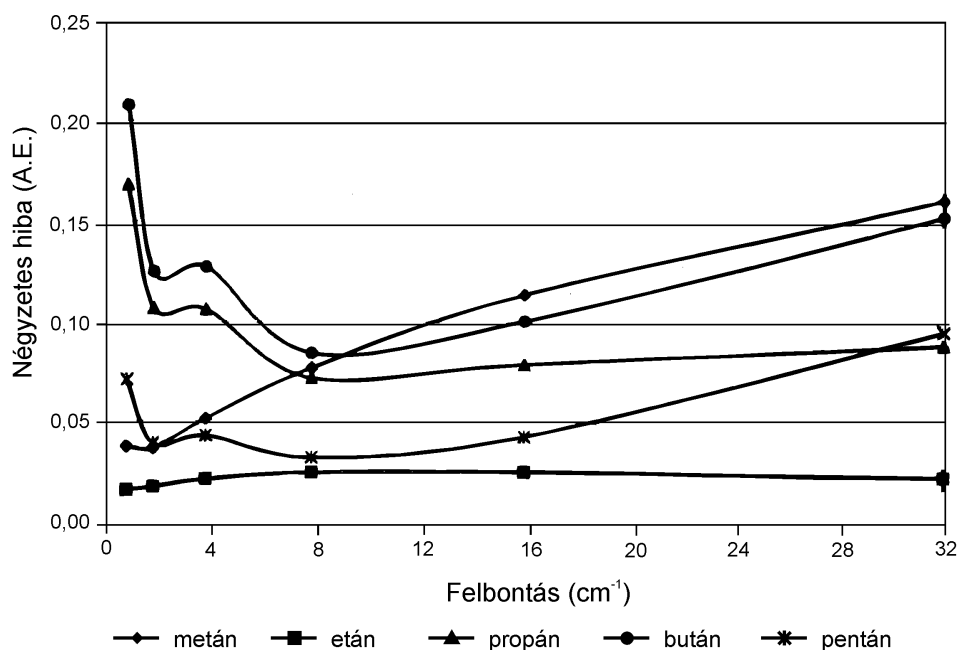
1.4.2.2.1. A módszerek alapjai

Gázspektrumok vizsgálata során a legkisebb hibanégyzetek módszerét használó mennyiségi analízis technikák fejlesztésében igen jelentős úttörő munkát végeztek Haland és munkatársai.^[42-45]

A CLS a legegyszerűbb a többváltozós legkisebb négyzetek módszerei közül. Lényege, hogy a tiszta komponensek referencia spektrumainak lineáris kombinációjával létrehozott spektrumot addig illesztjük a mintaspektrumhoz, amíg azok különbségének négyzetösszege minimális nem lesz. A módszer alkalmazása során két nagy hátrányáról számolhatunk be: az egyik, hogy a vizsgált tartományban minden sávhoz kell komponenst rendelni, tehát a referencia spektrumok között szerepelnie kell azoknak a komponenseknek, amelyek a minta spektrumában jelen vannak; a másik pedig, hogy a zavaró vízgőz és szén-dioxid elnyeléseket mindenképpen szükséges kompenzálni.

A PLS, hasonlóan a CLS-hez, az alapspektrumok lineáris kombinációjából létrehozott spektrumot illeszti a minta színeképehez, azzal a különbséggel, hogy itt az alapspektrumok nem tiszta komponensek, hanem összekevert anyagok spektrumai, ahhoz az arányhoz hasonlóan, ahogy a minta spektrumában is megtalálhatók. Ennél a módszernél a Lambert-Beer-törvény kismértékű nonlinearitása, az alapvonal eltolódása és az összekevert komponensek esetleges egymással való reakciója figyelembe vehető. A PLS-hez igen hasonló, csak kis mértékben más matematikai metódust használó technika a PCR. Lényeges megjegyezni, hogy a PLS az itt felsorolt előnyei ellenére lényegesen összetettebb, mint a CLS módszer, így ha ez utóbbi is alkalmazható, akkor célszerű azt használni.^[2]

Griffiths és munkatársai részletesen vizsgálták a CLS és PLS módszerek alkalmazása esetén, hogy melyek azok a paraméterek, amelyek jelentősen befolyásolják a kvantitatív analízis helyességét.^[27, 46, 47] Különböző homológ szénhidrogének vizsgálata során figyelembe vették a felbontás hatását, ahol a felbomlott forgási finomszerkezettel rendelkező metán esetén a legkisebb hibát a CLS analízis során a legnagyobb felbontás mellett érhetjük el, de nem igaz ez már a nagyobb molekulák, forgási finomszerkezettel nem rendelkező sávjai esetén (1.10. ábra).



1.10. ábra: A felbontás hatása a CLS analízis hibájára^[47]

A különböző háttérspektrumok alkalmazásánál az ugyanazon fényúthosszon felvett spektrumok mennyiségi analízise volt a legpontosabb. Ezen kívül vizsgálták még a spektrális ablak kiválasztásának a jelentőségét és az adatpontok sűrűségének a hatását. A PLS módszer alkalmazása esetén a rövid fényutas háttér illetve a megfelelő spektrális ablakok (kihagyva a vízgőz és a szén-dioxid elnyelési tartományait) használata mellett is több mint két nagyságrenddel pontosabb eredményeket kaptak. Hasonló következtetésekre jutottak Jiang és munkatársai^[48] is az ún. MWPLSR technikával, amelyben gyakorlatilag a PLS módszert használják, gondosan megválasztva az adott komponenseknek legjobban megfelelő spektrális ablakokat az elemzésre.

1.4.2.2.2. A módszerek néhány alkalmazása

A többváltozós regressziós technikákat több kutató is sikeresen alkalmazta gázokról készült infravörös spektrumok mennyiségi kiértékelésére. Esler és munkatársai^[18, 19] egy hosszú fényutas extraktív FTIR technikát fejlesztettek ki a légkör állandó komponenseinek nagy precizitású meghatározására. A módszer fejlesztése során összehasonlították a CLS és PLS technikákat, és úgy találták, hogy a mérések precizitásában nem jelent előnyt a lényegesen összetettebb PLS módszer alkalmazása. A PLS módszert sikeresen alkalmazták még kis felbontású (4 cm⁻¹) spektrumokkal CO mérésére,^[49] nyílt fényutas méréseknél 23 különböző komponens analízisére űrhajófülkében^[50] illetve metanol és etanol arányának meghatározására extraktív mérésekben.^[51]

A fent említett módszereknél is összetettebb NLLS algoritmus alkalmazásával^[52] a Lambert-Beer-törvény lineáristól való eltérése is kiküszöbölhető, ami által a mérések még pontosabbá tehetők, ezt az algoritmust azonban a jelenleg forgalomban lévő szoftvercsomagok nem tartalmazzák. Az NLLS-hez hasonló, szintén nem lineáris algoritmust, nyílt fényúton felvett spektrumok értékelésére is sikeresen alkalmaztak.^[53]

1.4.2.3. Egyéb kvantitatív módszerek

A többváltozós CLS elemzés mellett ún. egyváltozós módszer (nem egy tartományban, hanem egy konkrét frekvencián mérjük az abszorbancia értékét) is ismert,^[12] amely alkalmazása során ugyan nagyobb a bizonytalanság, de nagy előnye, hogy nem szükséges hozzá külön háttér-spektrum rögzítése, így az azzal járó zajnövekmény, és a felvételének nehézségei nem jelentkeznek, illetve az általában meglévő kis mértékű hullámszám eltolódás nem okoz problémát. Például az atmoszféra állandó komponensei (H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , N_2O) megbízhatóan meghatározhatók ily módon, miután rendelkeznek olyan vonallal az analitikai sávjaik forgási finomszerkezetében, amelyek nincsenek átfedésben más sávokkal. Ha mégis interferencia jelentkezik, akkor ez a módszer már kevésbé megbízható, ezért általában a minta komponenseinek hozzávetőleges mennyiségének a meghatározására használatos.

Mattu és Small^[54] benzolt és nitrobenzolt határoztak meg szintén egy adott frekvencián, ők azonban nem az egysugaras spektrumból, hanem az interferogram átalakításával (*narrow-bandpass digital filtering*) dolgozták fel a spektrumokat. Átlapoló sávok az ő módszerük is a mennyiségi analízis hibájához vezet, ilyen esetben a többváltozós PLS módszert alkalmazzák.^[55]

1.4.3. Referencia spektrumok

1.4.3.1. Mért referenciaspektrumok

A minőségi analízishez számos jól használható adatbázis létezik, azonban a mennyiségi analízishez a spektrumkönyvtárban lévő színeképnek szigorúbb követelményeknek kell megfelelniük. Alapvető kritérium a referencia spektrumokkal szemben, hogy azok névleges koncentrációértékei pontosak legyenek, a színeképben lévő sávok olyan intenzitással rendelkezzenek, hogy azokra a Lambert-Beer-törvény linearitása érvényben legyen és a spektrumok zajszintje a lehető legkisebb legyen. A meglévő adatbázisokban azonban gyakran

találkozhatunk a követelményeknek nem megfelelő referenciaspektrumokkal, amelyeken a sávok intenzitása túl nagy, vagy a vízgőz sávjainak maradékai miatt zajosak.^[56] Emiatt az elemzéshez használt referenciaspektrumok kiválasztásánál körültekintően kell eljárunk. A kereskedelemben jelenleg elérhető, mennyiségi analízisre használható referenciaspektrum adatbázisokat az 1.2. táblázat tartalmazza.

1.2. táblázat: A kereskedelem jelenleg elérhető mennyiségi analízisre alkalmas spektrumkönyvtárak

Gyártó, forgalmazó	Elérhető spektrumok száma	Megjegyzés	Referencia
Infrared Analysis Inc. (QASoft)	420	Felbontás: 0,5/1 cm ⁻¹ Standard körülmények között készült spektrumok	[57]
EPA	~100	Felbontás: 0,25 cm ⁻¹ Különböző úthossz, konc., hőmérséklet mellett készült spektrumok	[58, 59]
MIDAC Co.	150	Felbontás: 0,5/1/2 cm ⁻¹ Különböző hőmérsékleteken készült spektrumok	[60]
NIST	21	Felbontás: 0,125/0,25/0,5/1/2 cm ⁻¹ Az névleges koncentráció megbízhatósági intervallummal adott, interferogram is elérhető	[61-63]

Sok esetben célszerű lehet saját spektrumadatbázist létrehozni, amelyeknek nagy előnye, hogy ugyanazon a spektrométeren, ugyanolyan körülmények között készülnek, mint a mintaspektrumok: hosszú fényutas gázcellákban^[64, 65] vagy nyílt fényutas modell mérésekben.^[66] Ilyen adatbázis létrehozásához azonban szükség van olyan rendszerre, amely a gázok nagyon pontos bemérését lehetővé teszi. Heise^[67, 68] és Goelen^[69] dinamikus kalibráló rendszereket építettek, ahol a gázküvetében folyamatosan áramlik a gázkeverék, az ún. falhatás (lásd 3.2.3.2. fejezet) elkerülése végett. Egy egyszerűbb statikus kalibráló rendszert készített Richardson és Griffiths^[70] amely a nem túl poláros molekulák bemérésére alkalmas. Spektrumaikat összehasonlították az Infrared Analysis és az EPA könyvtári színeképeivel, a koncentráció értékek ± 20 %-ban tértek el. Tomasko és Todd^[71] szintén összehasonlította a méréseikben használt fent említett két adatbázis etilén színeképeit és 15 ppm alatt jelentéktelen, felette 8 %-ig terjedő eltéréseket találtak.

1.4.3.2. Szintetikus referenciaspektrumok

A referencia spektrumokat nemcsak méréssel, hanem számításokkal is elő lehet állítani, nagyfelbontású spektroszkópiai adatbázisokból (HITRAN,^[30] GEISA^[31]) nyerhető adatok segítségével. Ezekből a spektrumok különböző szoftverek alkalmazásával állíthatók elő, amelyek közül néhány szabadon hozzáférhető, mint például a HITRAN saját kezelő felülete a HAWKS^[30] vagy a tomszki légköri optikai intézet web-alapú szoftvere,^[72] de léteznek saját célokra alkalmazott ilyen jellegű szoftverek is.^[73, 74, 75] Ezek alkalmazásával nagyon jó minőségű referenciaspektrumokat lehet előállítani^[73, 76, 77] infravörös spektrumok mennyiségi kiértékeléséhez. A szintetikus referenciaspektrumok használatának legfőbb korlátja, hogy nagyfelbontású spektroszkópiával mért alapadatok csak a legfontosabb 38 légköri molekuláról állnak rendelkezésre.

1.4.4. A spektrális felbontás szerepe

A „felbontás-háború” gyakorlatilag egyidős az FTIR gázspektroszkópiával és azóta is folyamatosan napirendre kerülő „probléma”.^[78] Általában elmondható, hogy spektroszkóposok a nagyobb felbontást részesítik előnyben, amely használatkor a forgási finomszerkezet felbomlik, amíg analitikai kémikus szemmel a kisebb felbontással készült nagy jel/zaj arányú színekép a kívánatosabb a mennyiségi analízis egyszerűbb formájú, automatizálható változatának használata miatt. A döntés során figyelemre érdemes legfontosabb szempontokat a 1.3. táblázat tartalmazza.

1.3. táblázat: A nagy illetve a kis felbontás előnyei és hátrányai gázok infravörös analízisében (Részben Kauppinen nyomán^[79])

Kis felbontás		Nagy felbontás	
Ω (field of view): nagy	(+)	Ω : kicsi	(-)
S/N: nagy	(+)	S/N: kicsi	(-)
Frekvenciapontosság: kicsi	(-)	Frekvenciapontosság: nagy	(+)
Integrál intenzitás: nagy	(+)	Integrált intenzitás: kicsi	(-)
Vonal szeparáció: gyenge	(-)	Vonal szeparáció: jó	(+)
Hosszútávú intenzitás stabilitás: gyenge	(-)	Hosszútávú intenzitás stabilitás: jó	(+)
Optikai úthosszkülönbség pontossága: megfelelő	(+)	Az optikai úthosszkülönbség problémás lehet	(-)
A készülék olcsóbb	(+)	A készülék drágább	(-)
Dinamikus tartomány: széles	(+)	Dinamikus tartomány: szűk	(-)
Spektrális linearitás	(+,-)	Spektrális linearitás	(+,-)
Hőmérséklet érzékenység: gyenge	(-)	Hőmérséklet érzékenység: jó	(+)

Jelenleg az EPA ajánlásában^[80, 81] viszonylag nagy felbontás ($0,5\text{-}1\text{ cm}^{-1}$) szerepel, és számos szerző^[12, 82-86] érvel a hasonlóan nagy felbontás mellett kemometriás eredmények és gyakorlati megfontolások alapján. Hasonlóan logikusan és elfogadhatóan lehet érvelni a kisebb felbontás használata mellett,^[28, 87, 88] ezt bizonyítják a gázanalízisben működő kis felbontású spektrométerek,^[89-91] amelyeket sikeresen alkalmaztak a légköri szennyezések és ipari folyamatok folyamatos monitorozására.^[92-99] A felbontás CLS és PLS mennyiségi analízisre való hatását többek között Marshall^[100] és Hart^[27, 46, 47] és munkatársaik vizsgálták. Konklúzióként tulajdonképpen annyi mondható, hogy akárcsak a mennyiségi analízis formája, a felbontás megválasztása szintén alkalmazás specifikus, a felhasználónak kell eldöntenie, hogy az adott feladatban a választott felbontás mennyire válik előnyére, illetve hátrányára.

1.4.5. Eltérések a Lambert-Beer-törvénytől

Az FTIR gázspektrometriában a hagyományos mennyiségi meghatározás egyik alappillére, hogy a Lambert-Beer-törvény érvényes a molekulák spektrumban megjelenő sávjaira. Sajnos a módszer hátrányai közé kell sorolni, hogy annak dinamikus tartománya nem túl nagy, bár mérsékelten kiterjeszthető különböző folyamatos apodizációs függvények alkalmazásával,^[101, 102] a linearitás csak alacsony abszorbancia értékeknél valósul meg. Számos tanulmány készült ennek a problémának a vizsgálatára,^[82, 83, 103, 104] ugyanakkor a detektor válaszában olykor nem lineáris mivoltára is figyelmet kell fordítani.^[105, 106] A mérések során ezért feltétlenül ügyelni kell arra, – ha a linearitáson alapuló módszereket használunk – hogy alacsony tartományban tartsuk a sávok abszorbancia értékeit. Háromszög apodizált spektrumok esetén Griffiths^[11] szerint, ha a valós abszorbancia értéke $0,7$ abszorbancia egység (A.E.) alatt van, akkor a mért abszorbancia egyenesen arányos a minta koncentrációjával, attól függetlenül, hogy a spektrális felbontás és a sávok félértékszélessége milyen. Hanst^[1] $0,1$ A.E. mért abszorbanciát tart megfelelőnek (minden gázra általános érvényűen) a pontos koncentráció-meghatározás érdekében. Látható, hogy az irodalomban javasolt feltételek jelentősen eltérnek, természetesen ezek a határok anyagról-anyagra is változnak.

1.5. Az FTIR spektrometria gázanalitikai alkalmazási területei [S2]

Egy tanulmány^[107] szerint az egyéb gázanalitikai módszerekkel szemben az FTIR gázspektroszkópia legfőbb előnye a sokszínűsége. Akár környezetvédelmi mérések területén, akár különböző ipari folyamatokban fontos gázok vizsgálatában számos formában találkozhatunk a módszer alkalmazásával. E dolgozat keretén belül mindennek csak a szemléltetésére vállalkozhatunk, részletes leírásokat az idézett irodalmakban lehet elérni (1.4. táblázat).

1.4. táblázat: Az FTIR spektrometria gyakorlati alkalmazása gázanalitikai feladatokra [S2].

Terület	Referenciák
Vulkáni gázok	[108-142]
Repülőgép, turbina hajtógázok	[143-161]
Autó kipufogó-gázok	[162-169]
Erőműi emisszió	[170-179]
Olajfinomító, gázerőmű kibocsátása	[180-186]
Szennyvíz-telepek szennyező gázai	[187-191]
Biomassza égetés, egyéb lángok égéstermékei	[192-204]
Mezőgazdasági tevékenységből származó gázok	[191, 205-213]
Egyéb ipari emisszió	[96, 214-221]
Városi légszennyezés	[18, 19, 222-228]
Beltéri, munkahelyi levegő (számítógépes tomográfia)	[229-252]
Ipari folyamatokban mérhető gázok	[99, 253-255]

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

A dolgozat kísérleti részében ismertetem a méréseink során használt műszereket, a laboratóriumban lévő vákuumrendszer használatát és a spektrumok feldolgozásának módját, a mennyiségi analízis során felmerülő problémákat.

2.1. Az alkalmazott műszerek

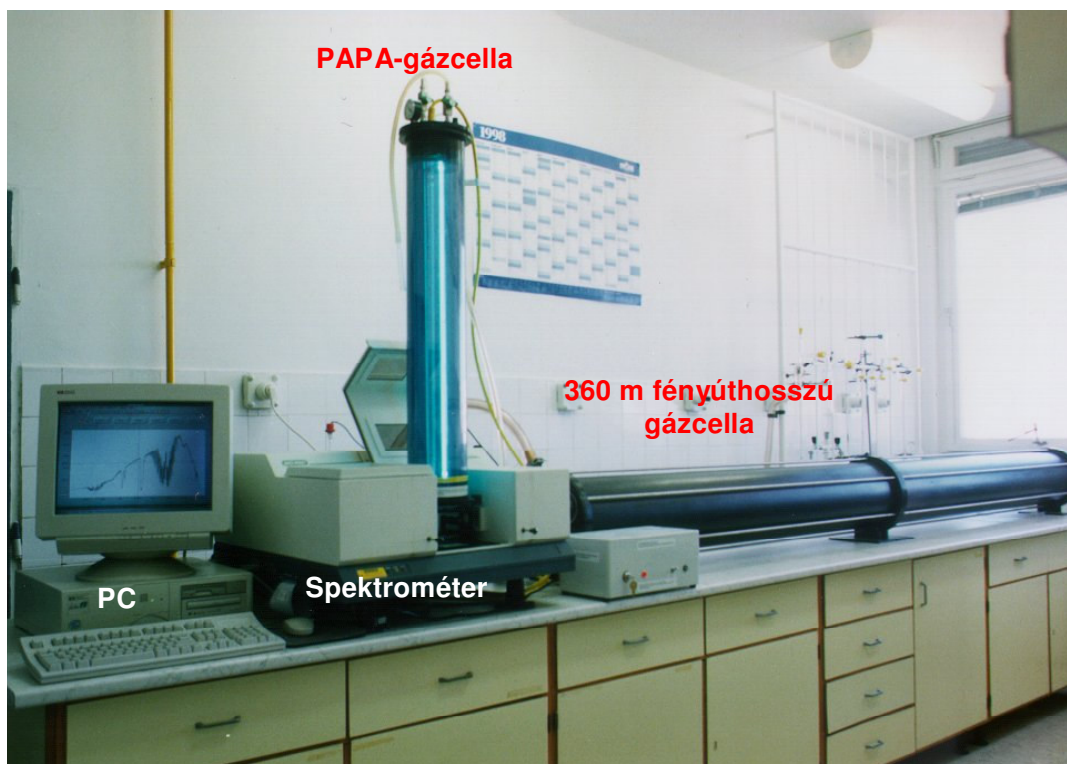
2.1.1. *Extraktív technika*

2.1.1.1. A mérőrendszer

A dolgozatban leírt kísérleti munkák laboratóriumi részét a Veszprémi (Pannon) Egyetem MTA Analitikai Kémiai Kutatócsoport infravörös gázspektroszkópai laboratóriumában végeztük (2.1. ábra).

A laboratóriumban egy dinamikus tükörszabályozással (*dynamic alignment*) működő Bio-Rad FTS-185-ös Fourier-transzformációs spektrométer van üzemben. Intenzív fényforrásként a közép-infravörös (MIR) tartományban egy szilícium-karbid alapú izzó kerámia szolgál. A mérésekhez nagyrészt használt cseppfolyós nitrogén hűtésű MCT (HgCdTe) félvezető-detektor rendkívül érzékeny, detektálási tartománya az analitikai infravörös színtartományba esik, zajszintje 10^{-5} abszorbancia egység. Méréseinkhez használtuk még a hosszabb válaszidejű, ám az MCT-nél is érzékenyebb InSb detektort, amely azonban csak az 1800 cm^{-1} feletti tartományban használható.

A spektrométerhez a zárható mintatérbe helyezhető 10 cm-es, egyszerű átfolyó vagy a speciálisabb célokra használható fűthető, nyomásálló gázküvettaon kívül két különböző multireflexiós, hosszú fényutas cella csatlakoztatható: egy 25,7 m fényutas, a spektrométer mintatérébe helyezhető, fotolízisre alkalmas (PAPA-32 - Infrared Analysis Inc.), és egy 360 m fényutas ún. "Super Cell" gázküvetta, amely külső fényútra van kapcsolva, üzemeltetésekor egy külső detektort használunk az IR fény detektálására.



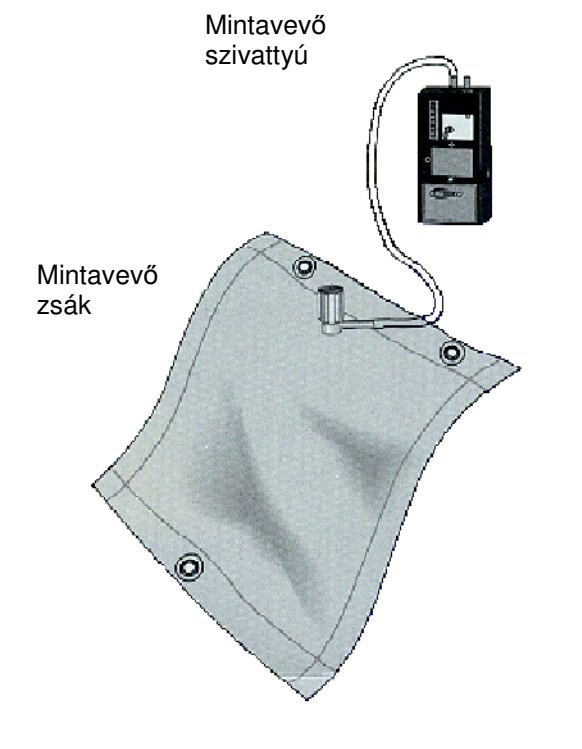
2.1. ábra: FTIR gázspektroszkópiai laboratórium

A 24,7 m fényúthosszú cellába egy UV fényforrásként szolgáló nagynyomású Hg-lámpa van beépítve, ami kb. 90 %-ban 254 nm, 2 %-ban 185 nm hullámhosszúságú fényt bocsát ki annak légterébe. A 185 nm-es fény hatására az oxigénmolekulák disszociálnak, majd nagyrészt más oxigénmolekulákkal reagálva ózont hoznak létre. A reaktív ózon egyrészt más molekulákkal reagál, másrészt abszorbeálva a 254 nm hullámhosszú közeli UV-fényt, fotodisszociál, ami által D-szinglett rendkívül reaktív oxigénatom keletkezik, amely a levegőben lévő vízgőzzel reagálva hidroxil-gyököket hoz létre. Mindezek a reaktív komponensek és maguk az UV-fotonok okozzák a szerves anyagok oxidációját, amikor fotolízist vizsgálunk a cellában.^[37]

2.1.1.2. Mintavételezés

Az extraktív technika alkalmazása során a mintát valamilyen úton a gázküvetába kell juttatnunk. Ezt akár közvetlenül a mintavétel helyén a vákuumozott gázküvetta csapjának megnyitásával is megoldhatjuk, de általában mintavevő zsákokat, és olajmentes, kis térfogatú, áramlásmérővel ellátott mintavevő szivattyút használunk (2.2. ábra). A mintákat a laboratóriumba szállítva vagy közvetlenül az előzetesen levákuumozott

gázküvetába juttatjuk, vagy ha szükséges, vákuumrendszer segítségével hígítjuk (2.1.3. fejezet), majd ismert mennyiségét töltjük a küvetába.



2.2. ábra: A mintavétel eszközei

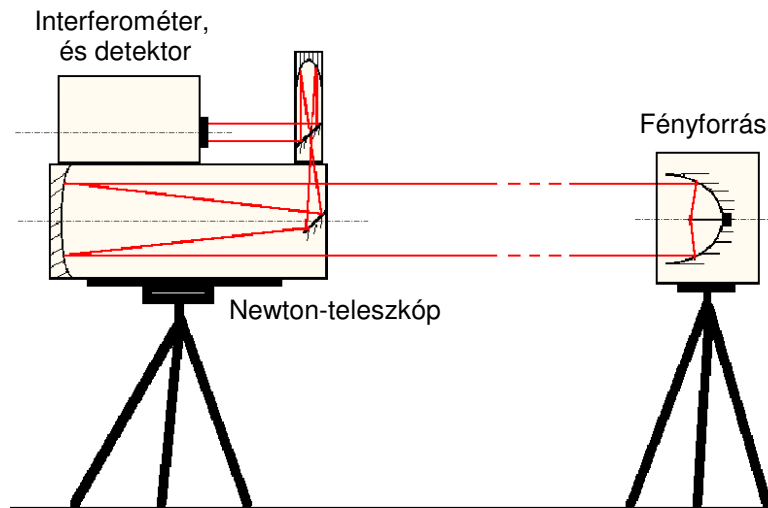
2.1.2. Nyílt fényutas technika

2.1.2.1. Eszközök

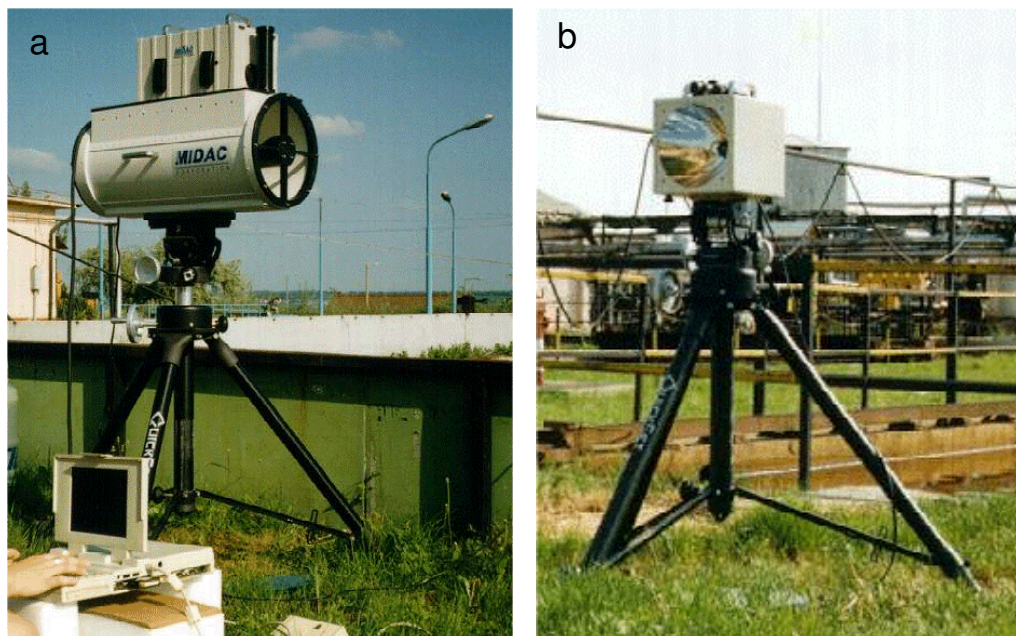
Az általunk alkalmazott MIDAC gyártmányú nyílt fényutas rendszer egy fényforrásból, egy a fény összegyűjtésére alkalmas Newton-teleszkópból, és annak a tetejére helyezhető egységből áll, amely a detektort és az interferométert tartalmazza (2.3. és 2.4. ábra).

Az fényforrásban egy 20,3 cm átmérőjű parabolatükör kollimálja a fókuszpontban lévő 1550 K-en izzó, SiC-alapú kerámia által kibocsátott infravörös sugárzást, majd a kollimált fényt a beállított irányba sugározza. A fénynyaláb megfelelő beállítás mellett a teleszkópba jut, ahol az arannyal bevont 25,4 cm átmérőjű homorú tükör a 60 cm távolságban lévő fókuszpontjához közel elhelyezkedő, szintén arannyal bevont síktükörre irányítja a sugárzást, amely azt 90°-ban továbbítja egy kollimátor parabolatükörre, miközben a fókuszban áthalad egy 45°-ban elhelyezett síktükör közepén lévő furaton. A parabola tükör az összegyűjtött fényt párhuzamos nyalábként az előbb említett síktükörre irányítja, amiről az az

interferométerbe, pontosabban annak fényosztójára jut. A fényosztó a beeső sugár egyik felét átengedi a mozgó tükör felé, a másik felét pedig az állótükörre vetíti. A mozgó tükörről visszavert fénysugár az állótükörről visszavert sugárral találkozáva interferálnak, majd az interferált fény az MCT detektorba jut. A detektor által érzékelhető jelet rögzítjük a tükörelmozdulás függvényében (interferogram).



2.3. ábra: Nyílt fényutas mérőrendszer elvi összeállítása (bistatikus elrendezés)



2.4. ábra: Nyílt fényutas mérőrendszer eszközei. a) teleszkóp, a tetején elhelyezett egység tartalmazza az interferométert és a detektort, b) fényforrás parabola tükörrel.

2.1.2.2. A rendszer üzembe helyezése

A mérőrendszer összeállítása után az egyes készülékeket feszültség alá helyezzük és rövid felmelegedési idő után a detektorhoz tartozó Dewar-edényt feltöltjük folyékony nitrogénnel, majd elkezdhetjük az optikai beállítást.

A beállítást a fényforrás ill. a teleszkóp háromlábú állványán lévő X-Y-Z irányú beállító csavarokkal végezzük, amelyekkel a szerkezetek magassági elhelyezkedését, oldalirányú elfordulási ill. dőlésszögét tudjuk szabályozni. A beállítást egészen addig folytatjuk, amíg a detektor által érzékelt interferogram a maximális csúcstól-csúcsig értéket nem éri el, a lehető legkisebb jelerősítés mellett, mert ekkor tudunk megfelelő érzékenységgel mérni. Valójában arra törekedünk, hogy a 2.3. ábrán látható optikai tengelyeket (szaggatott vonalak) lehetőleg vízszintes helyzetbe, egymással párhuzamosan összhangba hozzuk. Ezáltal elérjük, hogy a fényforrásból kibocsátott fénynyaláb lehető legnagyobb része a teleszkópba, majd onnan az interferométerbe és a detektorba jusson.

2.1.3. Vegyületek bemérése gázküvetába

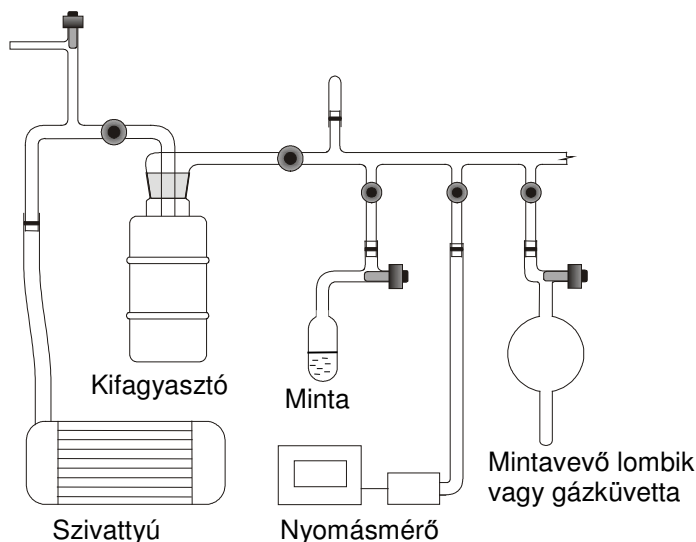
Ha egy komponens színeképe nem található meg a kereskedelemben elérhető, kvantitatív analízisre használható spektrumkönyvtárakban, akkor azok referencia színeképeit saját magunknak kell előállítani. Ha a spektrumot mennyiségi analízisre is fel szeretnénk használni, akkor a mérendő gáz ismert mennyiségét kell a gázküvetába juttatnunk. Ismert mennyiségű gáz bemérésére szükség lehet még például a mintagáz hígításakor is. Az alábbiakban a laboratóriumban alkalmazott bemérési technikákat ismertetem, a bemérendő kiindulási anyag halmazállapota szerinti csoportosításban.

2.1.3.1. Folyadékok

A gázcella ismert mennyiségű mintával való feltöltését egy vákuumrendszer segítségével valósítjuk meg (2.5. ábra). A vákuumrendszert addig evakuáljuk, míg a nyomásmérő (Kurt J. Lesker Co. KJL-902074) kb. 60-70 mtorr értéket mutat, ami megközelítően 10^{-4} bar nyomásnak felel meg.

A vizsgálandó folyadékkal előzetesen feltöltött, csappal ellátott lombikot a rendszerhez csatlakoztatjuk, miközben a csatlakozó ág csapja zárt. Ekkor a lombikban a folyadék feletti térben levegő van, amely tartalmazza a légköri nyomáson a folyadékkal egyensúlyi

koncentrációban lévő minta gőzét. A levegő eltávolítása érdekében az anyagot folyékony nitrogénnel megfagyasztjuk, majd a csatlakozó ág csapját megnyitva a szilárd állapotban lévő minta fölötti teret evakuáljuk és a lombik csapját ismét zárjuk. Amikor a fagyott minta a felmelegedés következtében ismét folyékony halmazállapotú lesz, a lombikban a minta folyadék fölötti térben már csak saját gőze van jelen.



2.5. ábra: A vákuumrendszer vázlata

A kívánt mennyiségű mintát annak vákuumrendszerbeli parciális nyomása alapján mérjük be. A vizsgálandó komponenst tartalmazó lombik csapjának nyitása előtt a szívást szabályozó csapot zárjuk, ekkor a lezárt evakuált térrészben a nyomás emelkedése csak a lombik megnyitott csapján a térbe áramló anyag gőzétől származik. A lombik csapját óvatosan addig tartjuk nyitva, amíg a kellő parciális nyomású anyagot a mintavevő lombikba vagy közvetlenül a gázküvettaába juttatjuk. Túladagolás esetén visszafagyasztással csökkenthetjük a kívánt értékre a gáz nyomását. Amennyiben a mérést légköri nyomáson végezzük, úgy a gázküvetta ezután a spektrométer öblítésére használt szárított levegővel tölthetjük fel a kívánt nyomásig. E módon a gázküvettaába juttathatók az illékony szerves vegyületek (pl. benzol, toluol, xilol, stb.) viszonylag nagy koncentrációban, amely esetén még nem kondenzálnak.

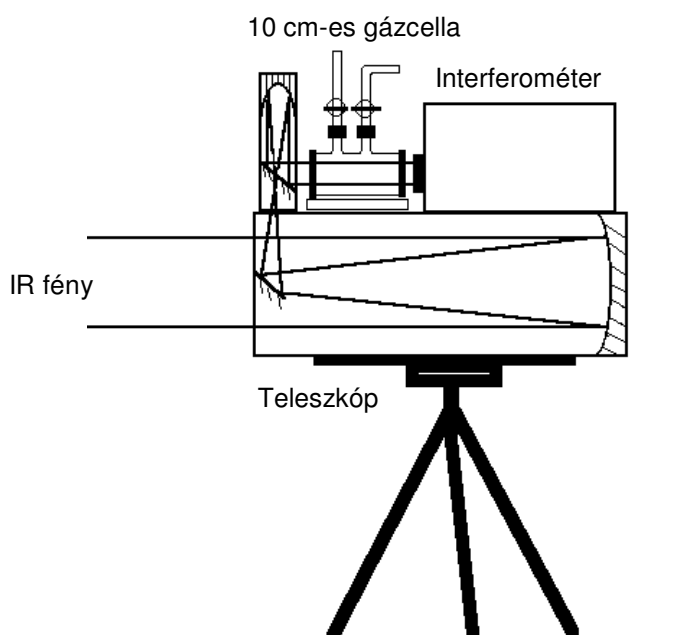
2.1.3.2. Gázok

A gázok bemérése a folyadék gőzök bemérésével hasonló módon történik. A mintát tartalmazó lombik, palack, mintavevő zsák, kalibráció esetén a tiszta gázt, hígítás esetén pedig a minta gázkeveréket tartalmazza.

2.1.3.3. Szilárd anyagok

Előfordul, hogy olyan anyag gőzét kell mérnünk a levegőben, amely standard körülmények között szilárd halmazállapotú, ám a gőznyomása olyan nagy, hogy jelentős mennyiségben fordulhat elő a levegőben is. Ilyen vegyület a 2,4-diklór-fenol is, melynek nyílt fényutas detektálását ipari körülmények között valósítottuk meg (3.2.3.1. fejezet). E komponens színeképe a spektrumkönyvtárunkban nem szerepelt, így azt magunknak kellett elkészíteni. A szilárd kiindulási anyagból való bemérés egy általunk megalkotott módszerét a 2,4-diklór-fenol példáján ismertetjük [S2].

A színekép rögzítésére egy egyszerű 10 cm-es gázcellát használtunk (2.6. ábra), amelybe tiszta szilárd 2,4-diklór-fenolt tettünk. A cella gázteréről folyamatosan rögzítettük a színeképeket, amíg a spektrumok sávintenzitásai nem ismétlődtek, tehát az egyensúly beállt a szilárd és a gőzfázis között. Az ismert hőmérsékleten a 2,4-diklór-fenol egyensúlyi gőznyomásából a koncentráció számolható az aktuális légköri nyomásra.



2.6. ábra: A nyílt fényutas rendszer kalibrációja egy egyszerű 10 cm-es gázcella segítségével.

A koncentráció meghatározása így nem okozhatna különösebb problémát, mert a 2,4-diklór-fenolra számos forrásból elérhető gőznyomás adat, azonban azok nagymértékben különbözőek. Az eltérő gőznyomás értékek a mennyiségi meghatározásnál igen jelentős hibákat okozhatnak. Ráadásul, ha a referencia színeképet nem egy szabályozható hőmérsékletű térben vesszük fel, akkor olyan hőmérsékleti értékhez keressük a gőznyomást, amelyet nem mindig találhatunk meg a különböző nyomtatott irodalmi forrásokban vagy az interneten. A gőznyomást ezért számolással határoztuk meg.

A folyadék fázisú gőznyomásegyenletből a 2,4-diklór-fenol gőznyomása 0,583 Hgmm-nek adódik az olvadásponton (318 K).

A szublimációs hő értéke $70,1 \pm 1,1$ kJ/mol.^[256]

Az olvadásponton (hármasponton) a szilárd és a folyadék fázis gőznyomása megegyezik.

A szilárd fázisban a gőznyomást a következő egyenlet írja le:

$$\lg p = \frac{\Delta H_{\text{szublimáció}}}{4,576 \cdot T} + c \quad (2.1.)$$

Az olvadásponton (318 K):

$$\begin{aligned} \lg(0,583) &= \frac{70100/4,184}{4,576 \cdot 318} + c \\ -023433 &= -11,5134 + c, \\ \text{ebből } c &= 11,2791. \end{aligned} \quad (2.2.)$$

Így a gőznyomásegyenlet a szilárd fázisban:

$$\lg p = -\frac{70100/4,184}{4,576 \cdot T} + 11,2791 = -\frac{3661}{T} + 11,2791 \quad (2.3.)$$

Például 25 °C-on a gőznyomás értéke:

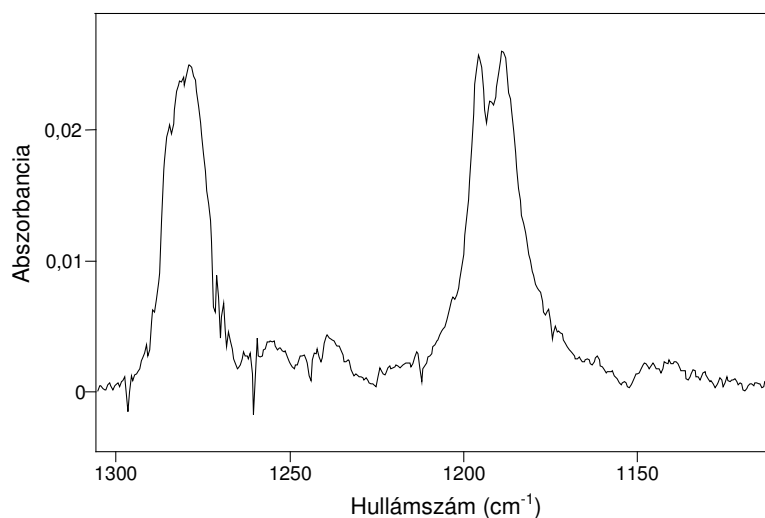
$$\begin{aligned} \lg p &= -\frac{3661}{25 + 273,15} + 11,2791 = -0,99935 \\ p &= 0,100 \text{ Hgmm} \end{aligned} \quad (2.4.)$$

Ha figyelembe vesszük a szublimációs hőre megadott hibát, akkor:

$$p = 0,100 \pm 0,005 \text{ Hgmm (25 °C)}$$

Ha a gőznyomásból és az adott légköri nyomás hányadosából koncentrációkat számolunk, akkor látható, hogy az ily módon számolt gőznyomás értékek hibájából, a referencia színekép koncentráció értékében a hiba 0,5 %, elhanyagolható értékűnek adódik. A gőznyomás egyenletét (2.3. *egyenlet*) felhasználva tetszőleges hőmérsékleten megállapítható a 2,4-diklór-fenol egyensúlyi gőznyomása.

A kalibráció hőmérsékletén a fenn megadott módon számolva a referencia színekép (2.7. *ábra*) megjelenő sáv(ok) 17,8 ppm koncentrációnak felel(nek) meg 1 m-es fényúthosszra számolva. Az abszorpciós sávokat megvizsgálva megállapítható, hogy azok abszorbancia értékei, az analízis ill. a koncentráció meghatározás szempontjából tekintve az ideálisnak mondható néhány századnak adódnak, ahol a sávok nagyobb valószínűséggel követik a Lambert-Beer-törvényt.



2.7. ábra: A 2,4-diklór-fenol referencia színeképének egy tartománya

2.2. A spektrumok kiértékelése

A színeképeken megjelenő sávok azonosítására a QASoft^[57] szoftvercsomag spektrumkönyvtárát használjuk, amelyben kb. 420 darab, a légszennyezőkként leggyakrabban előforduló vegyületek színeképei találhatók. Amennyiben a keresett sávok a spektrumkönyvtár alapján nem azonosíthatók, akkor más források^[pl. 257] alapján tudjuk a mért vegyületeket azonosítani.

A minőségi elemzésnél lényegesen összetettebb feladat a mennyiségi analízis. Laboratóriumunkban két fontos módszert használunk: a színeképi kivonást és a CLS módszert.

2.2.1. Az alkalmazott kvantitatív módszerek

A spektrumok kiértékelésére ma a leggyakrabban alkalmazott technika a CLS (1.4.2.2. fejezet). E módszer alkalmazásával számos spektrumot lehet rövid idő alatt kiértékelni, amennyiben a mérési körülmények ezt lehetővé teszik és két feltételnek mindenképpen eleget teszünk:

- a zavaró vízgőz és szén-dioxid elnyelést a spektrumból elimináljuk,
- az összes előforduló komponens referencia színeképét a kalibrációban figyelembe vesszük.

Ily módon, ha a vízgőz és szén-dioxid mennyisége változik a háttér, illetve a minta spektrumában, és az az abszorbanca színeképben igen változatos koncentrációban jelenik meg, akkor sávjainak a színeképből való teljes eltávolítása gyakran megoldhatatlan.^[28] Ha számos hasonló összetételű mintát vizsgálunk, és váratlanul egy új komponens jelenik meg a gázkeverékben, akkor a CLS analízis szintén nem hoz megfelelő eredményt: az összes komponens koncentrációja hibásnak adódik, ezért az analízis utáni maradék spektrumot ellenőrizni kell. Hasonló jellegű vegyületek, homológ sorok C-H vegyértékrezgési tartományában például szintén hibás eredményeket adhat a CLS analízis.^[183]

Mindezek miatt egy ismeretlen szituációban a kevésbé gyorsan elvégezhető színeképi kivonás megoldást jelenthet, amennyiben a spektrumok viszonylag nagy felbontással ($0,5\text{--}1\text{ cm}^{-1}$) készülnek, hiszen a CLS analízis során a maradék spektrumok ellenőrzése, referencia spektrumok készítése, a vízgőz és szén-dioxid sávok eliminálása a színeképből, stb. nagyobb és időigényesebb feladatot jelent, mint a spektrumok komponensenkénti kiértékelése színeképi kivonással. Ennek a módszernek az alkalmazása során tapasztalhatjuk, hogy a megfelelő komponenst határozzuk meg, hiszen a maradék spektrum pillanatnyi állapota a képernyőn folyamatosan nyomon követhető. Az esetlegesen átlapoló sávok alakja nem változik, így az analízist a legtöbb esetben nem is zavarják. Hátránya viszont, hogy gyakorlat kell hozzá, és ilyen módon valamelyest szubjektív. Ez utóbbi problémán segíthet a kivonási faktor automata megállapítása a Win-IR szoftver segítségével.

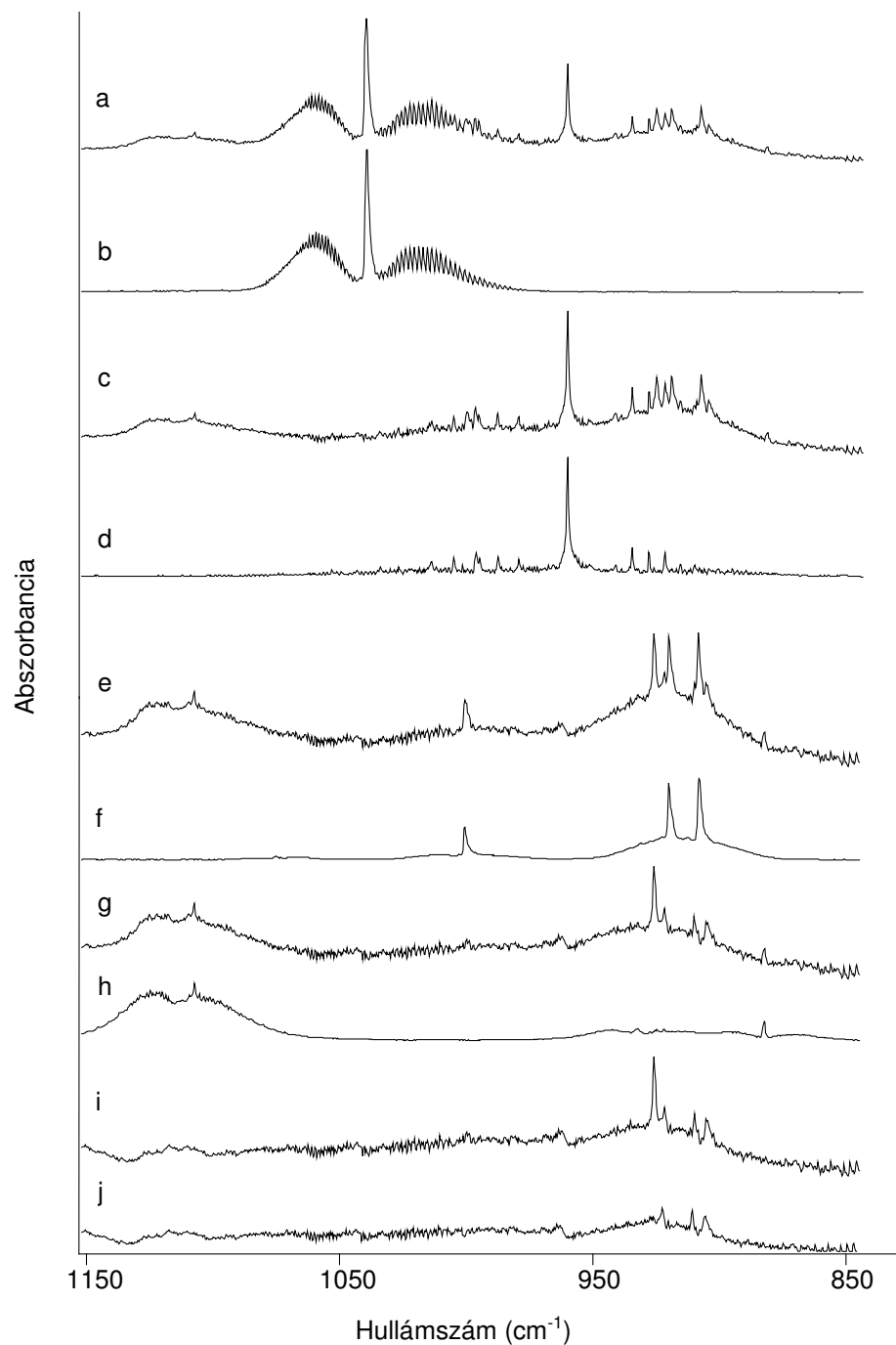
Méréseink során felvett spektrumok kiértékelésére a színeképi kivonást és a CLS módszert is használjuk, a célravezetőbb módszert mindig az adott feladatnak megfelelően választjuk ki az előzőekben leírtak figyelembevételével.

2.2.1.1. A színeképi kivonás

A színeképi kivonás során az ismert koncentrációjú referencia színeképet vonjuk ki a minta színeképéből. Több komponenst tartalmazó minták elemzése során a színeképi kivonást természetesen mindaddig folytatjuk, amíg gyakorlatilag egy zajos alapvonalat nem kapunk (2.8. ábra). Ilyen esetekben fontos, hogy legalább 1 cm^{-1} -es felbontást használjunk a színeképek felvételénél, hogy az egyes komponensekhez tartozó sávokat megbízhatóan azonosítani tudjuk.

A színeképi kivonást a spektrumok feldolgozására használt Win-IR (átdolgozott GRAMS/32 szoftver a spektrométer gyártója által) program segítségével is megvalósíthatjuk, ilyenkor a képernyőről az ún. kivonási faktort olvashatjuk le. A QASoft^[57] szoftver interaktív színeképi kivonás funkciója egyszerűbb és gyorsabb feldolgozást biztosít, mert a képernyőről nem a kivonási faktort, hanem közvetlenül a koncentrációt olvashatjuk le. Amennyiben a kivonás eredményeként a kivonási faktort kapjuk, azt meg kell szorozni a referencia spektrumhoz tartozó koncentrációval és elosztani a fényúthosszal.

Fontos megjegyezni, hogy az extraktív mérésekkel ellentétben a nyílt fényutas FTIR módszerrel végzett méréseknél a vizsgált anyagok koncentrációja általában nem tekinthető a fényút teljes hosszában homogénnek, ezért a koncentráció helyett gyakran koncentráció $\times$ fényút egységet, vagyis ppm helyett ppm $\times$ m -t használunk. Ez azt jelenti, ha például egy aktív nyílt fényutas mérésnél 100 ppm $\times$ m koncentrációt határoztunk meg, azt nem tudjuk pontosan megmondani, hogy ha 100 méteres fényúttal mértünk, vajon 100 méteren van egy 1 ppm koncentrációjú, homogén gázfelhő, vagy a 100 méterből csak 1 méter hosszon jelenlévő 100 ppm koncentrációjú kis méretű diffúz szennyezőanyag felhő eredményezte a mért értéket. Azt mondhatjuk, hogy a 100 méteres fényúton 1 ppm átlagos koncentrációt határoztunk meg.



2.8. ábra: Színképi kivonás sorrendje az ujjlenyomat tartományban cigarettafüst spektrumának kiértékelése során.

a – az eredeti mintaszínkép, b – metanol referencia, c – mintaszínkép (kiterjesztett abszorbancia skálával), metanol kivonása után, d – etilén referencia, e – mintaszínkép (kiterjesztett abszorbancia skálával), az etilén kivonása után, f – izoprén referencia, g – mintaszínkép (kiterjesztett abszorbancia skálával), izoprén kivonása után, h – acetaldehid referencia, i - mintaszínkép (kiterjesztett abszorbancia skálával), acetaldehid kivonása után, j – mintaszínkép, propilén kivonása után

2.2.1.2. CLS

A CLS analízis során a minta színeképét a referencia színeképek segítségével állítjuk elő, majd a referencia színeképekhez tartozó koncentrációk alapján adjuk meg a mintában található komponensek koncentrációját.

A CLS analízist laboratóriumunkban a Win-IR szoftver alatt futó QASoft programmal valósíthatjuk meg. A módszer alkalmazása során a következőket kell megadnunk:

- a mintában lévő komponenseket,
- a komponensek elemzési sorrendjét,
- az egyes komponensekre vonatkozó elemzési tartományt,
- az egyes komponensekre vonatkozó zérus helyet (ahol sem az adott, sem más komponensek nincs elnyelése),
- a mérés során alkalmazott fényút hosszát.

Ha a fenti adatokat a programba vittük, kiválasztjuk a mintaspektrumot, majd a program futása során az abban szereplő komponensek koncentrációját automatikusan kiírja. Amennyiben túl nagy abszorbanciával rendelkező vízgőz és szén-dioxid sávok vannak a spektrumban, úgy az analízis eredménye hibásnak adódik. A maradékspektrumokat ezért mindenképpen ellenőrizni kell, amelynek elméletileg egy zajos alapvonalnak kell lennie.

2.2.2. A mennyiségi analízis során várható problémák

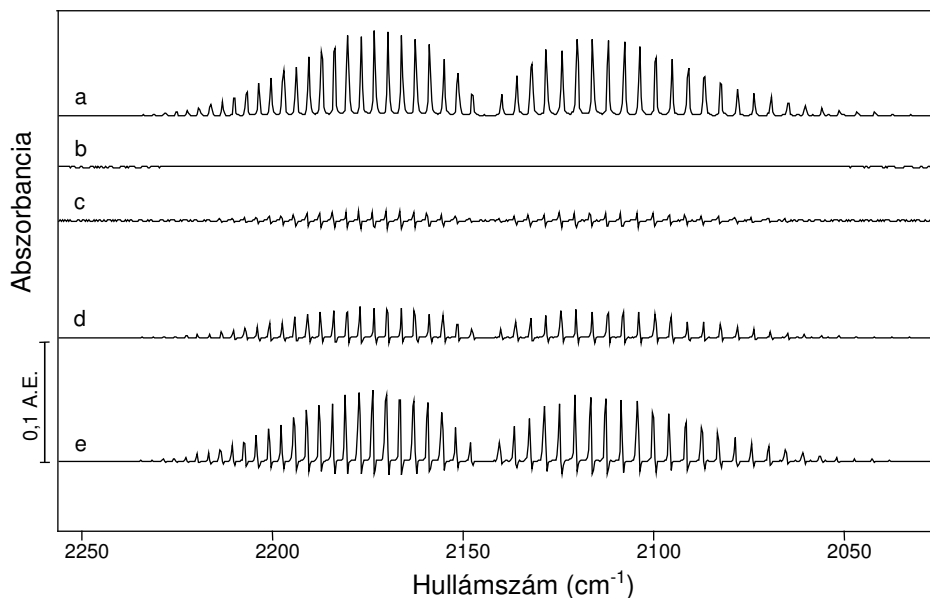
Ebben a fejezetben néhány gyakran előforduló problémára szeretném a figyelmet fordítani, amelyek figyelmen kívül hagyása a mennyiségi analízis során jelentős hibákat okozhat.

2.2.2.1. A frekvencia-eltolódás

Két különböző spektrométeren rögzített színeképen szinte minden esetben megfigyelhető egy minimális frekvencia-eltolódás, amely azt jelenti, hogy a referencia színeképeken és a minta színeképen a sáv maximumok nem teljesen azonos helyen jelennek meg, amely a mennyiségi meghatározás pontosságát rontja.

Akár a színeképi kivonás, akár a CLS módszer alkalmazása során a frekvencia-eltolódás jelentős hibát okozhat, ezért lényeges annak korrekciója. A frekvencia-eltolódást a Win-IR szoftver X-shift funkciója segítségével korrigálhatjuk. A 2.9. ábrán lévő CO spektrum, illetve CLS analízise utáni maradék spektrumokon maradt, első derivált sáv alakú zaj

többkomponensű keverék esetén rontja a további komponensek kimutathatóságát. Ha a 2.9. ábrán feltüntetett CO spektrum frekvencia-eltolódás nélkül meghatározott koncentrációját 100 %-nak vesszük (*b* maradék spektrum), akkor a $0,01\text{ cm}^{-1}$, $0,1\text{ cm}^{-1}$ és $0,5\text{ cm}^{-1}$ -el eltolt minta spektrumok koncentrációja sorra 100, 76 illetve 42 %-nak adódik. Feltűnő, hogy $0,01\text{ cm}^{-1}$ frekvencia-eltolódásnál a koncentráció meghatározásakor ugyan hibát nem vétünk, ám a maradék spektrumra jelentős zajt generálunk.



2.9. ábra: CO spektrum a) és CLS analízise utáni maradék spektrumok frekvencia-eltolódás nélkül b), $0,01\text{ cm}^{-1}$ c), $0,1\text{ cm}^{-1}$ d) és $0,5\text{ cm}^{-1}$ e) eltolódással

2.2.2.2. Eltérések a Lambert-Beer-törvénytől

A mennyiségi meghatározáshoz egyetlen ismert koncentrációjú anyagról készült referenciaspektrumot használunk, ezért lényeges, hogy kis abszorbania tartományban dolgozzunk, ahol a Lambert-Beer-törvény alkalmazható, azaz lineáris összefüggést legyen az infravörös fényelnyelés és a fényútban lévő anyag koncentrációja között.^[1, 258]

Méréseink során a sávok nagyságát igyekszünk $0,1\text{ A.E.}$ alatt tartani. Amennyiben ez sikerül, külön nem vizsgáljuk a Lambert-Beer-törvény alkalmazhatóságát, viszont amennyiben ennél nagyobb a sáv intenzitása, akkor meg kell vizsgálni például az adott komponenshez tartozó gyengébb sáv alapján a linearitás meglétét. Ha ezt nem tudjuk megvalósítani, akkor a mintánkat hígítani kell, különben a fényútban lévő gáz mennyiségét alulbecsüljük.

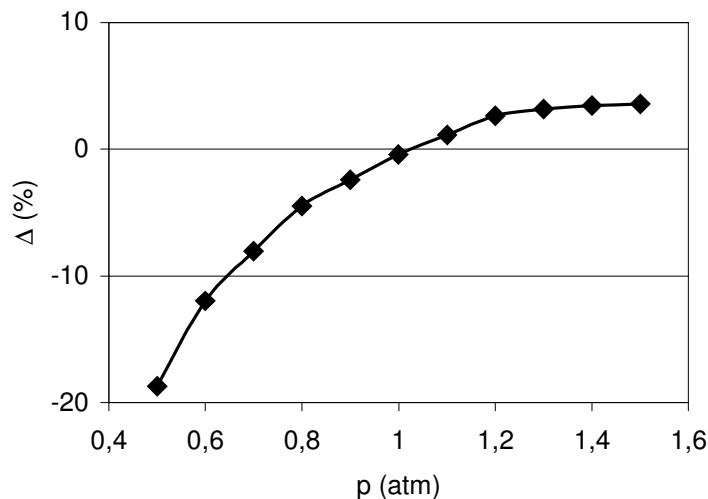
Bár a Norton-Beer-apodizáció alkalmazásával a Lambert-Beer-törvény lineáris tartománya kiszélesíthető,^[101, 102] méréseink során azonban háromszög apodizációt használunk a spektrumok felvételénél, mivel a jelenleg rendelkezésre álló spektrumkönyvtárak – sajnálatos módon – nem teszik lehetővé más apodizációval feldolgozott spektrumok használatát (Kivétel ezek közül a NIST adatbázisa, amelyben az egyes komponensekről készült referencia spektrumokhoz az interferogramok is elérhetők, sajnos azonban az adatbázis jelenleg csak 21 komponens referencia spektrumát tartalmazza).

2.2.2.3. A hőmérséklet és a nyomás hatása a kvantitatív analízisre [S4]

Az előzőekben tárgyaltaktól ugyan ritkábban előforduló probléma de lényeges, hogy a mennyiségi analízis során a minta és a referencia színek azonos hőmérsékleten és nyomáson legyen rögzítve, mert ezek a paraméterek befolyásolják az infravörös sávok alakját. A hőmérséklet mennyiségi elemzésre való hatásával már foglalkoztak Heise és munkatársai,^[56] a nyomások eltéréséből adódó hibát pedig részletesebben vizsgáltuk laboratóriumunkban.

Szén-monoxid parciális nyomását határoztuk meg a különböző nyomáson (0,5-1,5 atm) felvett színekben. Referencia spektrumként az 1 atm össznyomáson felvett CO spektrumot ($3,03 \times 10^{-3}$ atm CO, argonban) használtuk. (Feltételeztük tehát, hogy az aktuálisan vizsgált színek légköri nyomáson lett rögzítve.) Bár a nyomás változásával a forgási finomszerkezetben a sávok magassága illetve szélessége változik, a sávok alatti terület állandó marad. Ennek ellenére a CLS módszerrel meghatározott CO mennyiségekben különbségeket kapunk. A 2.10. ábrán a kalibrációs színek esetén a mennyiségi meghatározás hibáját ábrázoltuk a vizsgált színekhez tartozó össznyomás függvényében. Amennyiben a koncentrációkat színekpi kivonással határoztuk meg automata kivonási faktor megállapítással a hiba még ennél is jelentősebb mértékűnek adódott.

Az alacsonyabb össznyomású tartományban (1 atm alatt) a CO parciális nyomása alulbecsült; ha például a 0,5 atm össznyomáson felvett színek alapján végzünk analízist, atmoszférikus nyomást feltételezve, akkor közel 20 %-os hibát követünk el CLS módszert alkalmazva (ppm koncentrációban ez a hiba már kb. 60 %-nak adódik!). Ha a kérdéses nyomás az atmoszférikus nyomás („referencia”-nyomás) fölé esett, a koncentráció-meghatározás hibája kisebbnek mutatkozott, az 1,5 atm össznyomáson felvett színek analízise esetén – atmoszférikus nyomást feltételezve – kevesebb mint 4 %-os hibát követünk el (ppm koncentrációban ebben az esetben is kb. 60 % a hiba).

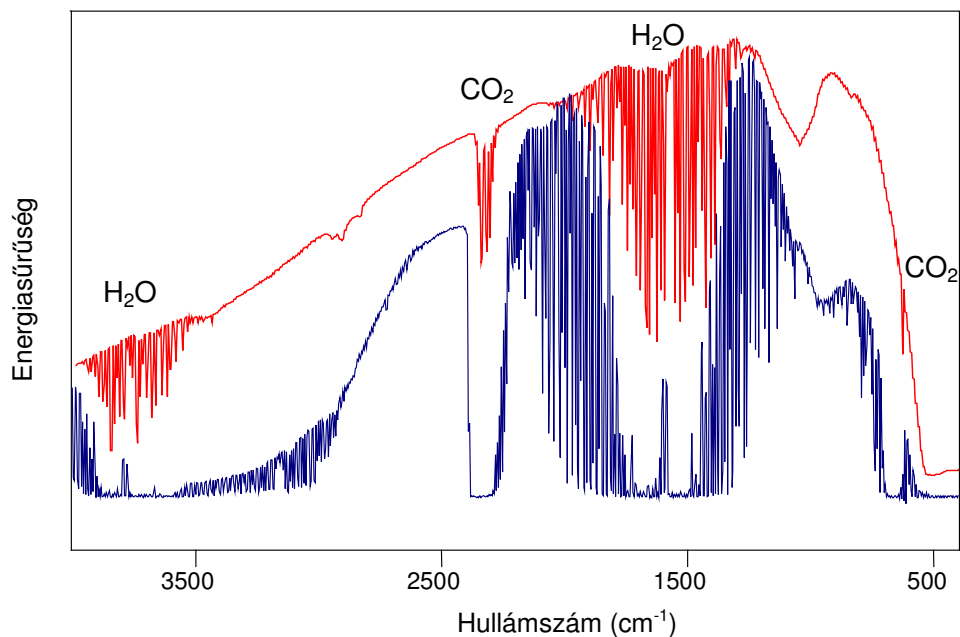


2.10. ábra: Néhány spektrum ($3,03 \times 10^{-3}$ atm CO argonban, 0,5-1,5 atm össznyomáson, fényúthossz: 10 cm) CLS analízise során a mért és a valós CO parciális nyomások különbsége (Δ , %), atmoszférikus nyomású referencia színeképet használva ($3,03 \times 10^{-3}$ atm CO argonban, fényúthossz: 10 cm)

Általánosan megállapítható, hogy minél inkább eltér a nyomás a minta és a referencia spektrum felvételekor, annál nagyobb a mennyiségi analízis hibája. Így a referencia és a mintaspektrum felvételekor meglévő nyomáskülönbség nem hanyagolható el. A fenti vizsgálat azt is jól mutatja, hogy a kalibrációban milyen lépésközöket célszerű alkalmazni, hogy a mennyiségi analízis során a kívánt pontosságot elérjük. A kalibrációs színekép kiválasztására, azaz tulajdonképpen a nyomás infravörös színekép alapján való meghatározására módszert dolgoztunk ki (3.1.2. fejezet).

2.2.2.4. A vízgőz és a szén-dioxid elnyelése

Laboratóriumi körülmények között a gázok kimutatási határait úgy csökkenthetjük hatékonyan, ha megnöveljük a fény-anyag kölcsönhatás mértékét, vagyis a fény úthosszát az ún. White-féle^[13] multireflexió, hosszú fényutas gázcellák segítségével. Ezzel együtt azonban például a levegőben a légszennyezőknél lényegesen nagyobb koncentrációban mindig jelen lévő vízgőz és a szén-dioxid infravörös fényelnyelése is lényegesen nagyobb lesz, ami megnehezíti vagy akár megakadályozza azoknak az anyagoknak a vizsgálatát, melyek infravörös színeképe e zavaró komponensek sávjai által „elfoglalt” spektrális tartományba esnek (pl. benzol, NO₂, SO₂ stb.).

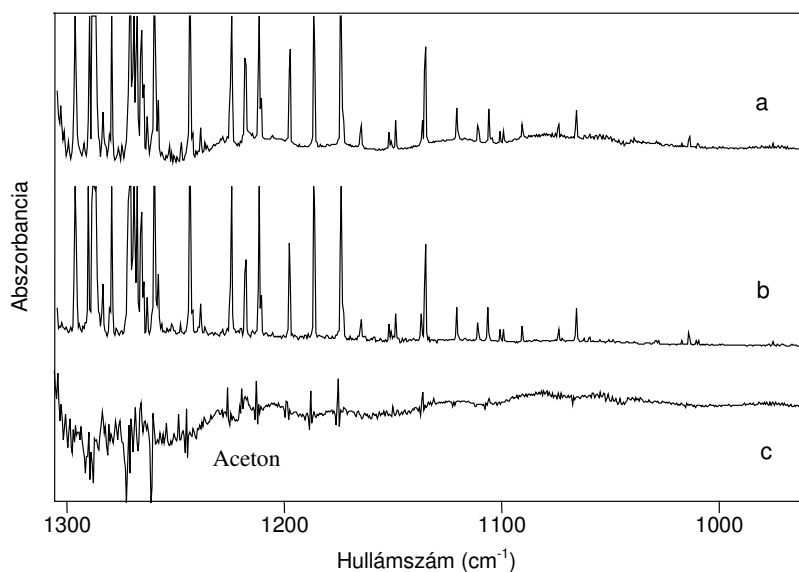


2.11. ábra: Levegő 10 cm (felső színek) illetve 360 m (alsó színek) fényúthosszon MCT detektorral felvett egysugaras színeképe

Amíg például a 10 cm-es fényúthosszon felvett egysugaras spektrum a teljes spektrális tartományban átereszt, addig a 360 m fényúthosszon rögzített egysugaras spektrum néhány tartományában az elnyelés gyakorlatilag 100 %-os, így azok a színeképe kiértékelésében nem használhatók (2.11. ábra). E tartományokon kívül is, gyakorlatilag alig van a spektrumon olyan elemzésre használható tartomány, amelyekben a szén-dioxid és főként a vízgőz sávjai ne lennének jelen. Ha egy ilyen spektrumon a szennyezők sávjait láthatóvá szeretnék tenni, sőt azokból mennyiségi elemzést végezni, akkor a vízgőz és a szén-dioxid elnyelését eliminálni kell az abszorbancia színeképből. Ez gyakorlatilag kétféle módon lehetséges:

- Ha a háttér és a mintaspektrumban a zavaró komponensek elnyelése megegyezik, akkor sávjaik az abszorbancia színeképen nem jelennek meg. Ez a feltétel azonban a gyakorlatban ritkán teljesül, hiszen a hosszú fényút miatt kis különbség például a vízgőz koncentrációjában a színeképen jelentős változást okoz. Ily módon végtelen sok különböző vízgőz és szén-dioxid tartalmú háttérpektrumra lenne szükség, amit az adott mintaspektrumhoz mindig pontosan ki kell választani. Ráadásul a legközelebb eső háttérpektrum használata esetén is az abszorbancia spektrumban a maradék vízgőz és szén-dioxid „sávok” a torzulásuk miatt gyakran nem is valós sávok.
- Második lehetőségként egy evakuált gázküvetéről felvett színeképet használunk háttérként, majd a vízgőz és a szén-dioxid sávjait színeképi kivonással távolítjuk el. Ebben az esetben a nagy elnyelések miatt a sávok nem követik a Lambert-Beer-törvényt (lásd

még a 1.4.5. és a 2.2.2.2. fejezeteket), azaz a koncentráció-abszorbancia összefüggés nem lineáris. A nagyobb abszorbanciájú sávok kisebbek, mint amilyenek valójában lenniük kellene. Ha tehát egy adott koncentrációjú referencia spektrumot kivonunk a színeképből, akkor az intenzívebb sávok már a negatív tartományban lesznek, amikor a kisebb abszorbanciával rendelkezők kivonása éppen megfelelő (2.12. ábra). Így az elemzésre használni kívánt spektrum olyan zajos lehet, hogy nem alkalmas a szennyezők kimutatására ill. mennyiségi elemzésére.



2.12. ábra: A vízgőz színeképi kivonása egy hosszú fényúton (25,7 m) felvett mintaspektrumból a) mintaspektrum, b) vízgőz referencia spektrum, c) mintaspektrum a vízgőz kivonása után

A fent felvázolt stratégiák részben megoldást jelenthetnek a vízgőz és a szén-dioxid hosszú fényutas cellákban való jelentős elnyelésének és zavaró hatásának kiküszöbölésére, ám a legtöbb esetben ezektől lényegesen praktikusabb és jobb megoldás lehet az általunk kidolgozott 3.1.1. fejezetben bemutatott ún. árnyékspektroszkópai módszer.

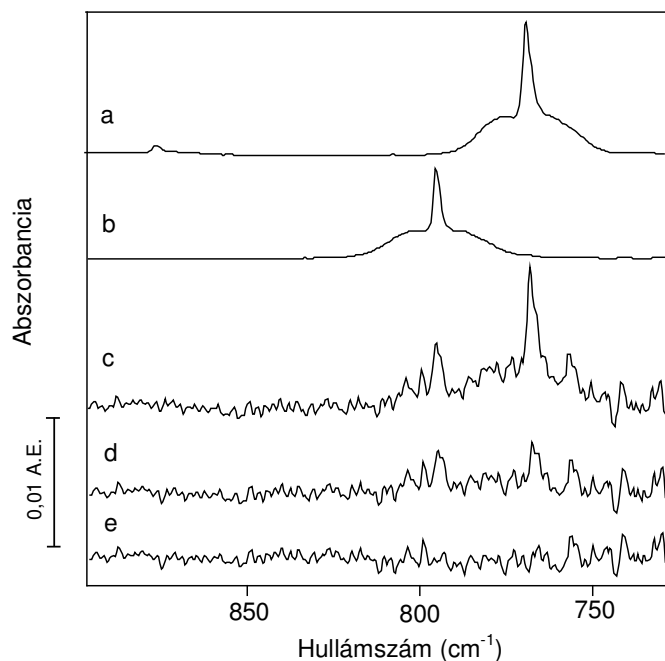
Nyílt fényutas mérések esetén természetesen nem alkalmazható az árnyékspektroszkópia, sőt a vízgőz és szén-dioxid mennyisége akár a mérés ideje alatt is változhat, így háttér-spektrummal való kompenzációjuk igen nehéz. Nyílt fényutas háttér-spektrum méréseink során három módszert alkalmaztunk: az ún. rövid fényutas technikát (1.3.2.3. fejezet) találtuk a legkevésbé célravezetőnek, míg az upwind/downwind technika (1.3.2.2. fejezet) a legtöbb esetben kielégítő eredményt szolgáltatott. A szintetikus háttér-spektrum alkalmazását főként a koncentrációk hozzávetőleges értékeinek megadására javasoljuk, arra azonban kiváló, hiszen

valós háttérspektrum felvétele nélkül tudunk információt nyújtani a mért légtérről (pl. 3.2.3.2. *fejezetben* a légkör állandó komponenseinek koncentráció meghatározása).

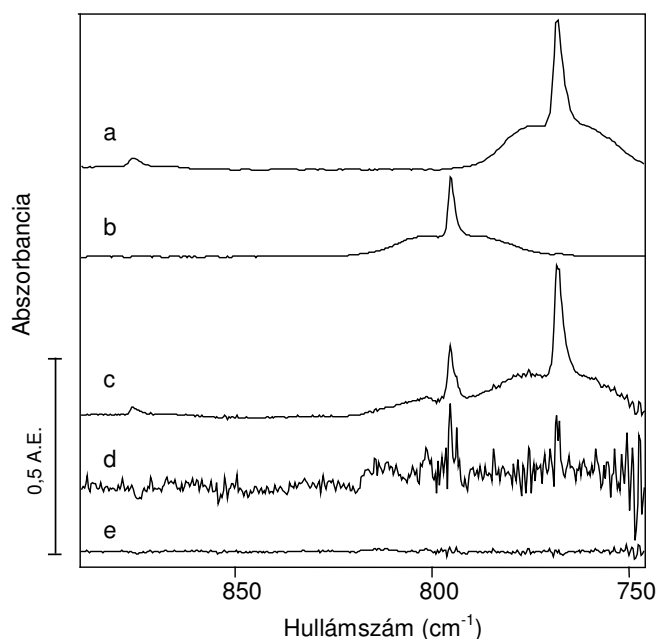
2.2.3. A kimutatási határok megállapítása

A kimutatási határokat a színeképi kivonás utáni maradék spektrumokból határoztuk meg minden mérés minden komponensére külön-külön. A zajból kiemelkedő jel nagyságának megállapítására a normál valószínűség-eloszlás függvényt vettük alapul. Elsőként a spektrumon lévő zaj amplitúdójának a nagyságát állapítottuk meg, közvetlenül az analitikai sáv mellett ill. környékén. Ezt az értéket $4s_D$ -nek vettük, majd átlagértékként meghatároztuk az alapvonalat, amelytől a zaj maximális amplitúdói $2s_D$ távolságra vannak. A megállapított alapvonalától számított $3s_D$ intenzitású lévő „csúcsról” 99,5 %-os pontossággal elmondható, hogy valamilyen anyag elnyelési sávja. Ennek abszorbanciájához viszonyítható az adott analitikai sáv alapvonalától a „csúcsmagasságig” mért abszorbancia értéke, melynek koncentrációját a már elvégzett mennyiségi analízisből ismerve, meghatározható a még kimutatható jelhez tartozó koncentráció is.

Ezek az értékek lényegesen közelebb vannak a valósághoz, mint a más szerzők által általában használt adatok, amelyek a detektor zajszintjéből indulnak ki a kimutatási határok megállapításánál. Az 2.13. és a 2.14. ábrán nyomon követhető egy színeképi kivonás és a detektálási határok meghatározása. A 2.13. (c) ábra a meglehetősen zajos nyílt fényúton felvett spektrum a *p*- és a *m*-xilol sávjait tartalmazza. Az alsó spektrum a kivonás utáni maradék, míg a középső spektrum a $3s_D$ nagyságú, a legkisebb még detektálható sávokat tartalmazza. Az 2.14. ábra ugyanezt az eljárást szemlélteti egy laboratóriumi spektrum esetén.



2.13. ábra: A *m*- illetve *p*-xilol színképi kivonása egy terepen felvett spektrumból, ahol a) *m*-xilol referencia spektrum, b) *p*-xilol referencia spektrum, c) az eredeti mintaspektrum (17 m nyílt fényút, 1 cm⁻¹ felbontás, 16 scan), d) a xilolok legkisebb detektálható sávja (3σ_D), e) maradék spektrum 5,64 mg m⁻³ *m*-xilol és 4,51 mg m⁻³ *p*-xilol sávjainak kivonása után



2.14. ábra: A *m*- illetve *p*-xilol színképi kivonása egy laboratóriumban felvett spektrumból, ahol a) *m*-xilol referencia spektrum, b) *p*-xilol referencia spektrum, c) az eredeti minta spektrum (360 m fényúthosszú gázcella, 0,5 cm⁻¹ felbontás, 256 scan), d) a xilolok legkisebb detektálható sávja (3σ_D) (8-szorosan kiterjesztett abszorbanca skála), e) maradék spektrum 6,337 mg m⁻³ *m*-xilol és 3,739 mg m⁻³ *p*-xilol kivonása után

3. EREDMÉNYEK

Az eddigi fejezetek is tartalmaznak számos új ötletet és eredményt. Ezek közül megemlítenénk, hogy a szakirodalmi összefoglaló (*1. fejezet*) nagymértékben támaszkodik az általunk publikált két összefoglaló cikkünkre [S1, S2], mely két közlemény együtt közel 130 oldalas és kb. 400 irodalmi hivatkozást tartalmaz.

Hasonlóan új ötletnek tartjuk a szilárd anyag göznyomásának számítása alapján készült 2,4-diklór-fenol referencia színek elkészítését (*2.1.3.3. fejezet*), valamint a minta illetve a referencia színek felvétele közben a cellában lévő össznyomások eltéréseivel a mennyiségi analízisben okozott hibának a részletes analízisét (*2.2.2.3. fejezet*). A további új ötleteinket ill. azok adaptálását, szakmai eredményeinket az alábbiakban foglaltam össze.

3.1. Módszerek kidolgozása

3.1.1. Új háttértechnika: az árnyékspektroszkópia [S5]

Görög Sándor^[259] ketoszteroidok spektrofotometriás meghatározása során olyan reagenst alkalmazott, amely a meghatározni kívánt komponenst eltávolította a spektrumból így gyakorlatilag nem a komponenst, hanem annak hiányát detektálták. Hasonló jellegű módszert alapozott meg Hanst^[20] az IR gázspektroszkópiában, amelyet részleteiben kidolgoztunk és a technika jellege miatt árnyékspektroszkópiának neveztünk el, hiszen gyakorlatilag nem az adott komponenst, hanem annak a „hült helyét” határozzuk meg.

3.1.1.1. Az árnyékspektroszkópia elve

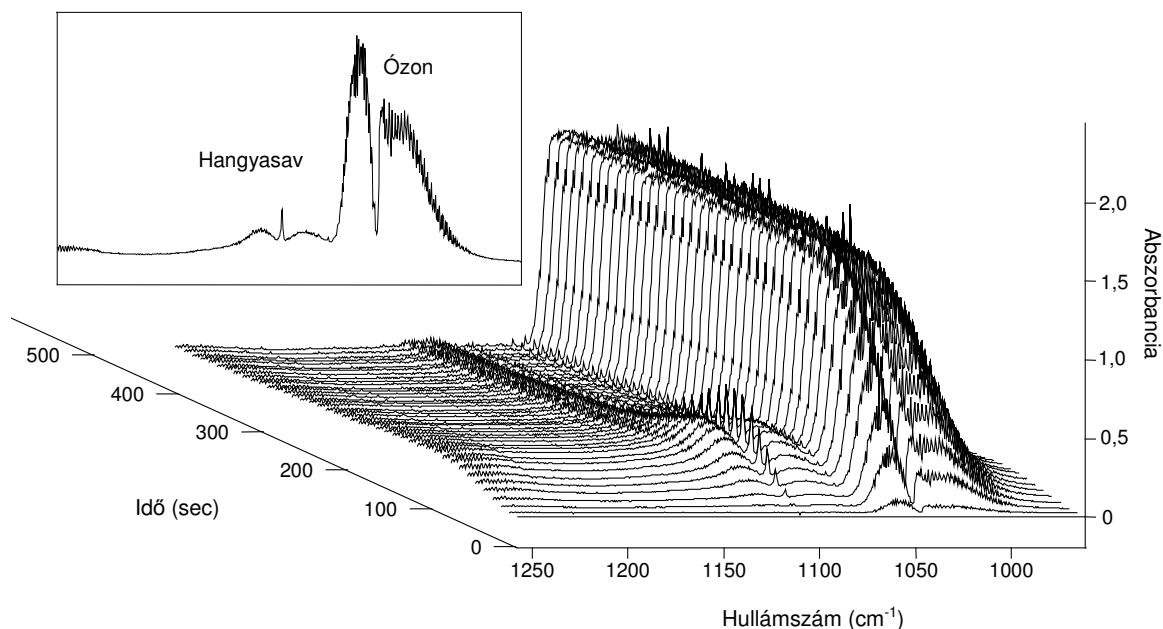
A módszer minden olyan anyag esetén alkalmazható, amely UV-fény hatására levegőn oxidálódik. Ide tartozik a szerves légszennyezők nagy része, valamint néhány nitrogén tartalmú vegyület és ezek oxidációs termékei, stb. Alkalmazása során a mintából az oxidálható szerves anyagokat UV-fény besugárzással közvetve vagy közvetlenül oxidáljuk, így ezek elnyelési sávjai a spektrumból eltűnnek, ugyanakkor a vízgőz és szén-dioxid mennyisége nem, ill. csak az oxidált anyagok mennyiségével összevethető kis mértékben változik, mivel a teljes oxidáció során végtermékként H₂O és CO₂ keletkezik.

Ha az UV-fénnyel történő besugárzás előtt, valamint az utána felvett egysugaras színeképeket egy közös evakuált gázcella színeképével elosztjuk, majd kivonjuk egymásból, végeredményként az „árnyékspektrumot” kapjuk, amelyen csak az elreagált gázok sávjai, és kis mennyiségű vízgőz és szén-dioxid színeképe található. Ez utóbbiak azonban színeképi kivonással viszonylag könnyen eltávolíthatók a spektrumból, mert olyan abszorbancia-tartományban vannak, ahol az abszorbancia-koncentráció összefüggés lineáris.

3.1.1.2. Az oxidációs idő megállapítása

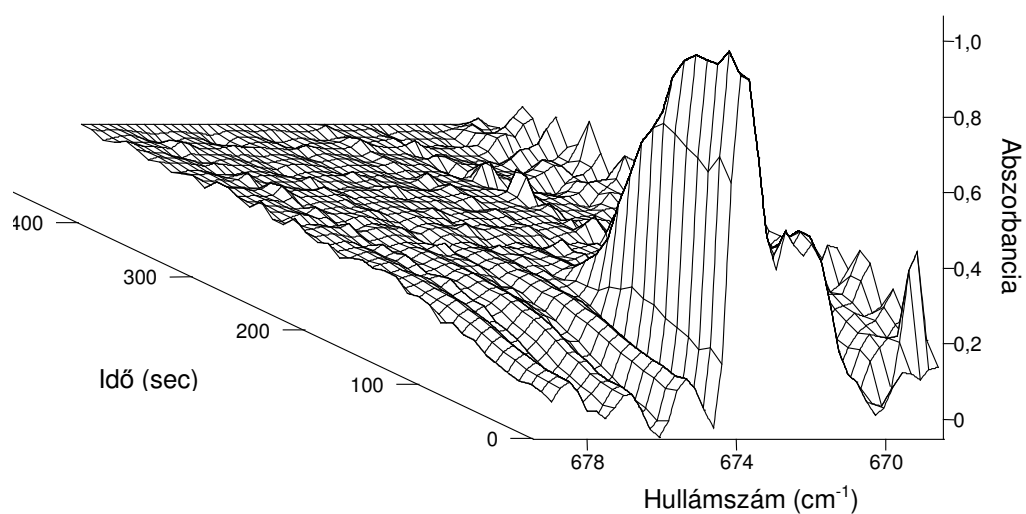
A módszerünk feltételezi, hogy a szerves anyagot teljes mértékben oxidáljuk. Ezért ún. kinetikai mérés során követtük a szerves anyagok UV-fénnyel történő oxidációját és megállapítottuk a szükséges besugárzásának idejét. A vegyületeket a 2.1.3. fejezetben leírtaknak megfelelően az UV-fényforrással felszerelt hosszú fényutas gázküvetébe (2.1.1.1. fejezet) juttattuk, majd az UV-besugárzás alatt 10 másodpercenként vettünk fel egy-egy négy felvétel átlagából kapott egysugaras színeképet 7 percen keresztül.

A 3.1. ábrán, a benzol oxidációja közben ózon keletkezése figyelhető meg, amely az UV fény hatására kezdetben rohamosan növekszik, majd 8-10 felvétel, azaz kb. 1 perc után állandósul ill. csak kis mértékben növekszik tovább a mennyisége. Az ózon sávjai mellett egy közti termék, a hangyasav keletkezése és azt követő bomlása is jól nyomon követhető.



3.1. ábra: Az ózon színeképének a változása benzol oxidációja során

A benzol analitikai sávjának változását az oxidáció időtartama alatt nyomon követve (3.2. *ábra*) megállapítható, hogy a sáv nagysága az idő előrehaladtával folyamatosan csökken, majd kb. 100 másodperc után eltűnik. Az oxidáció idejét – a biztos teljes oxidáció miatt – 3 percnél választottuk, hiszen ennyi idő alatt a konverzió teljesnek mutatkozott, amelyet a koncentrációértékek hagyományos módszerekkel és az árnyékspektroszkópiával való meghatározásával alátámasztottunk (3.1. *táblázat*). A toluol, a xilol és az aceton vizsgálatánál is ennek megfelelően jártunk el, mivel ezek az anyagok a fotolízist tekintve a benzolhoz hasonlóan viselkednek.



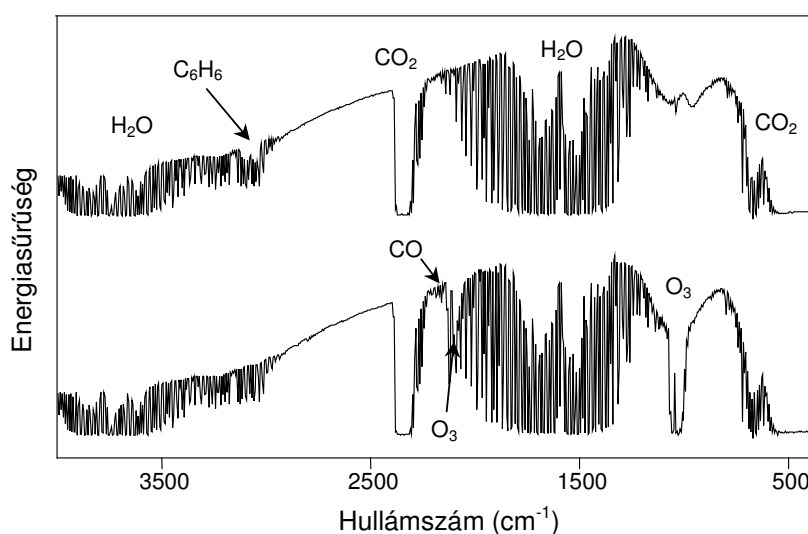
3.2. ábra: A benzol sávjának változása az oxidáció ideje alatt

3.1. táblázat: A vizsgált illékony szerves komponensek koncentrációi különböző háttértechnikák alkalmazása mellett

Koncentráció (ppm)		
Evakuált gázcella háttér-spektrummal	Levegő háttér- spektrummal	Árnyékspektrum alapján
benzol		
4,27	4,29	4,30
3,40	3,41	3,41
2,88	2,86	2,89
-	1,23	1,18
-	0,39	0,36
toluol		
1,66	1,63	1,62
0,92	0,92	0,92
0,47	0,46	0,47
0,31	0,31	0,31
0,21	-	0,22
<i>m</i>-xilol		
2,31	2,23	2,26
0,80	0,77	0,80
0,60	0,54	0,52
0,45	0,45	0,44
0,37	0,34	0,33
<i>o</i>-xilol		
-	0,23	0,22
-	0,07	0,08
-	0,03	0,04
<i>p</i>-xilol		
1,22	1,20	1,25
0,40	0,43	0,40
0,24	0,25	0,24
-	0,18	0,17
-	-	0,06
aceton		
2,67	2,44	2,62
1,25	1,05	0,99
-	0,72	0,70
-	0,44	0,45
-	0,30	0,30

3.1.1.3. Az árnyékspektrum előállítása

A benzol vizsgálata során felvett egysugaras színekpek láthatók a 3.3. ábrán, ahol a felső az oxidáció előtti az alsó pedig az oxidáció utáni spektrum. A felső színekpen kb. 3010-3100 cm^{-1} tartományban jelennek meg a benzol CH-vegyértékrezgéshez tartozó sávjai, amelyek az oxidáció után teljesen eltűnnek. Bár az UV-fénnyel történő besugárzás utáni színekpen 1000 cm^{-1} hullámszámnál megjelenik az ózon intenzív elnyelési sávja, a vízgőz és a szén-dioxid sávjai csak kis mértékben változnak meg. Meg kell még említeni, hogy az oxidáció után a színekpen a CO sávjának intenzitása is megnövekszik, a reakciók során tehát kis mennyiségű CO is keletkezik.



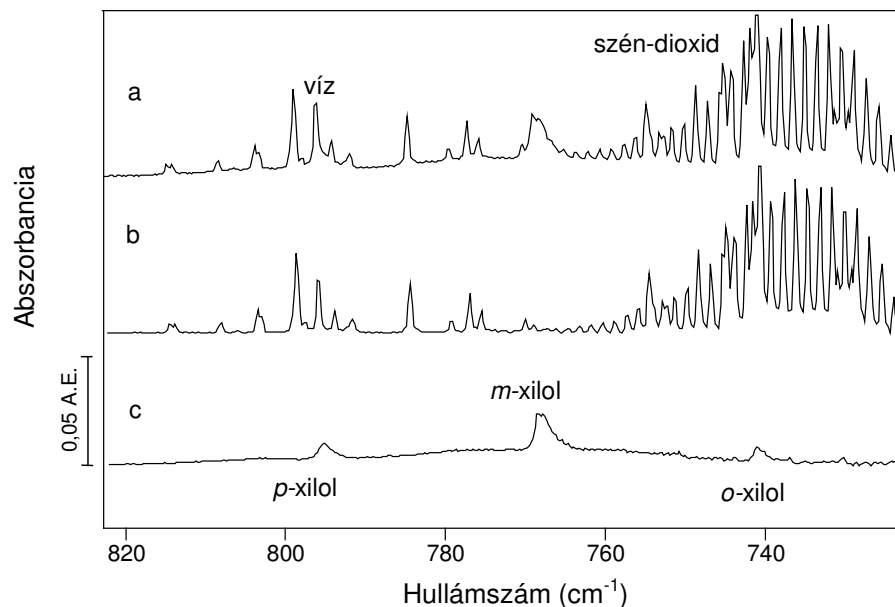
3.3. ábra: A benzolt tartalmazó minta egysugaras színekpe oxidáció előtt (felső színekp) és után (alsó színekp)

Az árnyékspektrum előállításának főbb lépései:

- A minta egysugaras színekpének felvétele, majd vákuumozott gázküvetta háttérrel abszorbanca spektrum előállítás (3.4. (a) ábra),
- az oxidálható szerves komponensek UV-fényforrás segítségével való oxidálása,
- a minta egysugaras színekpének újbóli rögzítése, majd vákuumozott gázküvetta háttérspektrummal abszorbanca színekp előállítás (3.4. (b) ábra),
- a két abszorbanca színekp különbségeként az árnyékspektrum előállítás (3.4. (c) ábra).

A 3.4. ábra a fenti lépéseket szemlélteti az *o*-, *m*- és *p*-xilol példáján. A minta oxidáció előtti és utáni színekpében csak a xilolok jelenlétében van különbség, a CO₂ és a H₂O mennyiségek gyakorlatilag azonosak. Az árnyékspektroszkópia előnyét kitűnően demonstrálja az ábra, hiszen az eredeti mintaspektrumban szinte csak a *meta*-xilolt lehet detektálni, mivel a

para- és *orto*-izomerek a vízgőz és a szén-dioxid sávjaival átfedésben vannak. A két spektrum egymásból történő kivonásával azonban egy nagyon jó jel/zaj viszonyú, vízgőz és szén-dioxid sávjaitól mentes színképet kapunk, amelyből mind a három xilol izomer koncentrációja könnyen meghatározható.



3.4. ábra: Az árnyékspektrum előállítása xilolok példáján

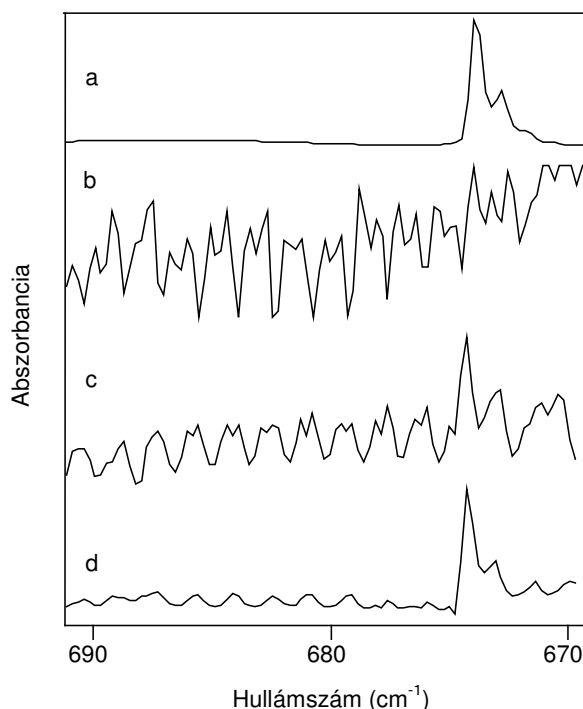
a) a minta spektruma, b) a minta spektruma 3 perc UV-besugárzás után, c) az árnyékspektrum

3.1.1.4. Az árnyékspektroszkópia alkalmazásának előnyei

Az árnyékspektroszkópia tesztelésére a 2.2.2.4. fejezetben már vázolt stratégiákkal (evakuált gázcella háttér, majd azt követő könyvtári víz és szén-dioxid színképi kivonás, ill. levegő háttér alkalmazása) hasonlítottuk össze az árnyékspektrumok minőségét, illetve az azokból meghatározható kimutatási határokat az egyes komponensekre.

A szén-dioxiddal interferáló benzol esetén lényegesen jobb jel/zaj viszony érhető el az árnyékspektroszkópia alkalmazásával (3.5. (d) ábra), hiszen a hagyományos színképi kivonással mindig zajt viszünk az eredeti színképre (3.5. (b) ábra), a sávrendszer eltérő abszorbanciája, a referenciaspektrum zaja, illetve a frekvencia-eltolódás miatt. Mindezek a kedvezőtlen, a spektrum minőségét negatívan érintő hatások hatványozottan jelentkeznek akkor, ha a minta- és a referenciaspektrum abszorbancia értékei között nagy a különbség, hiszen ilyenkor a kivonási faktor nagy, és annak értékével a zaj is szorozódik. Az árnyékspektroszkópiával ezek a hibák kiküszöbölhetők, ezt igazolja, hogy a benzol kimutatása könnyebb, és lényegesen kisebb koncentrációban is lehetséges.

Levegő háttérspektrum alkalmazása esetén már jobb minőségű spektrumot kaphatunk (3.5. (c) ábra), itt azonban a spektrum minősége erősen függ attól, hogy mennyire sikerül a mintaspektrum felvételi körülményeihez hasonló vízgőz és szén-dioxid (a két komponens egymáshoz viszonyított aránya is lényeges) mennyiségeket a gázküvetába juttatni. A 3.5. (c) spektrumhoz ugyanazt a labor levegőt használtuk, amellyel a minta mérésekor a gázcellát légköri nyomásra töltöttük, így a vízgőz és szén-dioxid koncentrációk meglehetősen közel voltak egymáshoz a minta illetve a háttérspektrumban, de az árnyékspektrum minőségét így sem közelítettük meg.

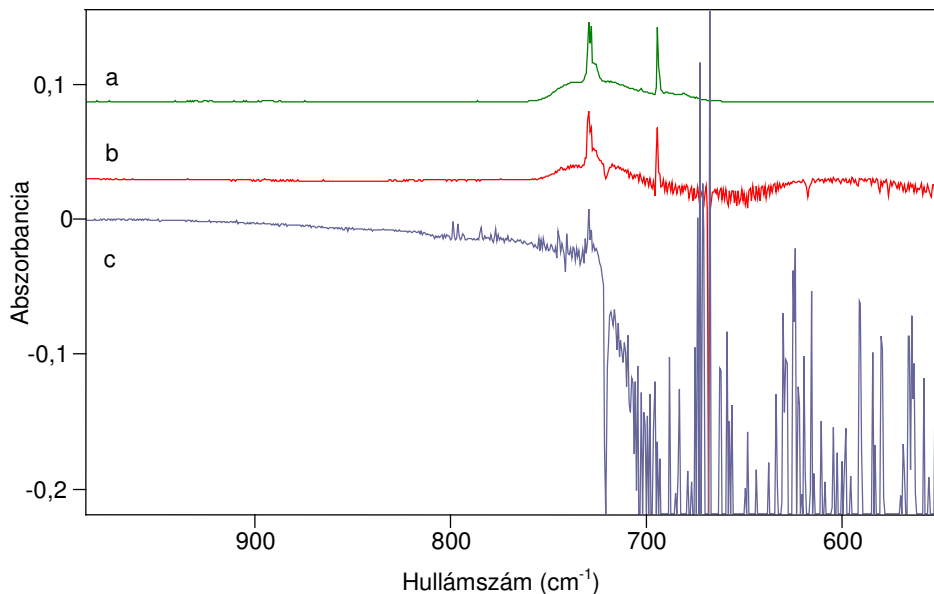


3.5. ábra: A benzol színekének jel/zaj viszonya különböző feltételek mellett

a) benzol referencia, b) könyvtári szén-dioxid színekéi kivonása a mintaspektrumból, c) a minta levegő háttérspektrummal, d) a benzol árnyékspektruma.

A toluol példáján lehet talán a legjobban bemutatni a vízgőz és a szén-dioxid könyvtári színekének kivonásával járó problémákat (3.6. ábra). Ha az eredeti mintánkból a toluol melletti kis intenzitású sávok alapján vonjuk ki a szén-dioxidot, a nagy intenzitású sávok negatív tartományba kerülnek. Amint már említettük ilyen nagy koncentrációk, ill. IR-fényelnyelés esetén a sávok nem követik a Lambert-Beer-törvényt, a koncentráció-abszorbancia összefüggés már nem lineáris, így az eltérő intenzitású sávrendszer kivonása igen nagy zajt eredményez a színekben. 700 cm^{-1} alatt csupán zajt detektálunk ezért a toluol 694 cm^{-1} -nél lévő sávját a CO_2 kivonásával gyakorlatilag nem lehet reprodukálni (3.6. (c)

ábra). Ezzel szemben nagyon jól megfigyelhető (bár az árnyékspektrum sem zajmentes), hogy ennek ellenére a CO₂ eliminálása a színeképből igen sikeres (3.6. (b) ábra). A toluol 728 cm⁻¹-es sávja (Q-ág) a CO₂ könyvtári színeképének kivonása után közel van a kimutatási határhoz, míg az árnyékspektrumon a sáv valódi alakja is jól kivehető.



3.6. ábra: A CO₂ eliminálása a színeképből színeképi kivonás ill. árnyékspektroszkópia segítségével. a) a toluol referencia, b) az árnyékspektrum, c) a mintaspektrum evakuált gázküvetta háttérrel, szén-dioxid könyvtári referencia spektrum kivonásával

3.1.1.5. A kimutatási határok megállapítása

A kimutatási határok megállapításához a felvett színeképeken egy adott anyag analitikai sávjának magasságához képest vizsgáltuk a zajból még kiemelkedő jel nagyságát, majd az ahhoz tartozó abszorbania érték segítségével koncentrációkat számoltunk (2.2.3. fejezet).

Az előzetes várakozásokkal összhangban a benzol esetén értük el a kimutatási határ leglátványosabb javulását (3.2. táblázat), amelyek analitikai sávjai teljes átfedésben vannak a szén-dioxid merőleges sávjának R-ágával. Amennyiben evakuált gázküvetta háttérrel, és az azt követő könyvtári vízgőz és szén-dioxid színeképének kivonásával készítettük az elemzésre használt abszorbania színeképeket, úgy a kimutatási határok minden vizsgált szerves gőz esetén nagyobbak adódtak az árnyékspektrumból meghatározott értékeknél. Levegő háttérspektrum használatával (amelynek a vízgőz és szén-dioxid elnyelése közel megegyezik a mintaspektrum vízgőz és szén-dioxid elnyelésével) a legnagyobb kimutatási határ csökkenést a jelentősen átlapoló benzol és toluol esetén értük el, de a többi vegyület esetén is legalább hasonló vagy kisebb értékeket kaptunk az árnyékspektroszkópia alkalmazásával.

3.2. táblázat: A vizsgált szerves gőzök kimutatási határai (ppm) különböző háttérspektrumok alkalmazása mellett

Komponensek	Vákuum háttér	Levegő háttér	Árnyékspektrum
<i>o</i> -Xilol	-	0,020	0,040
<i>p</i> -Xilol	0,220	0,070	0,060
Benzol	2,500	0,350	0,030
Toluol	0,120	0,240	0,030
Aceton	0,250	0,020	0,020
<i>m</i> -Xilol	0,160	0,020	0,010

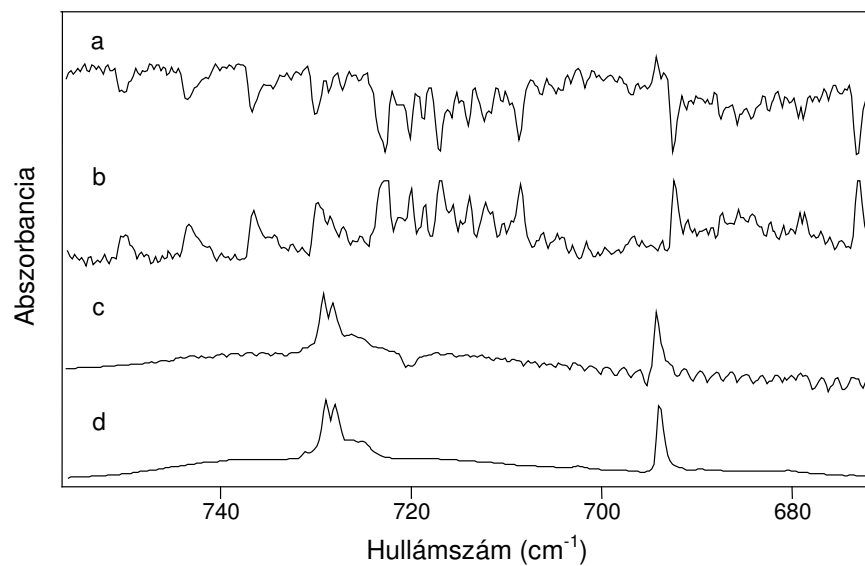
3.1.1.6. A módszer alkalmazásának korlátjai

Nehezen oxidálható vegyületek

A módszer alkalmazhatóságának a legfőbb korlátja, hogy a nem túl reaktív, nehezen oxidálható gázok esetén nem alkalmazható. Ilyen gáz például a minden levegőmintában jelenlévő metán, amely ugyan részt vesz a cellában lejátszódó fotokémiai reakciókban, de a teljes mennyiségét még 30 perc UV-sugárzás alatt sem sikerült oxidálni: koncentrációja 11,29 ppm-ről mindössze 2,02 ppm-re csökkent.

Átlapolás a keletkező ózon sávjaival

Ha a 3.7. ábrán lévő árnyékspektrumon szeretnénk a toluol analitikai sávjait azonosítani, nem járunk sikerrel, gyakorlatilag az UV-fény hatására keletkezett ózon (negatív) sávjai teljesen elfedik azokat, lényegesen nagyobb intenzitásuk miatt. Így ha az elemzendő komponens sávjai az ózon elnyelési tartományába esnek, a spektrum további feldolgozására van szükség. A 3.1. ábrán láthatjuk, hogy a szennyező komponenseket is tartalmazó levegőben az UV-fény hatására keletkező ózon koncentrációja egy bizonyos idő elteltével csaknem állandósul. Ha egy levegővel töltött gázküvetát UV-fénnyel besugárzunk, akkor a 3. percben rögzített színeképet ózon referenciaként használhatjuk, ha háttérspektrumként az eredeti levegőről készült egysugaras spektrumot használjuk. Ha ezt az ózon referencia színeképet (3.7. (b) ábra) kivonjuk az árnyékspektrumból, gyakorlatilag a toluol színeképet kaphatjuk meg (3.7. (c) ábra).



3.7. ábra: Ózon színképi kivonása a toluol árnyékspektrumából

a) az árnyékspektrum, b) ózon referencia spektrum, c) az árnyékspektrum ózon kivonása után, d) toluol referencia spektrum

3.1.2. A nyomás meghatározása infravörös színek alapján [S4]

Amennyiben egy adott mérés esetén légköri össznyomást feltételezünk, de a mért mintagáz attól eltérő össznyomású, akkor az hibát okoz a gázok mennyiségi analízisében (2.2.2.3. fejezet), ezért a mintagáz nyomásának megfelelő referencia spektrumot kell használni. Amennyiben a minta egy olyan zárt térben van, amelyben a nyomást műszerrel nem tudjuk megmérni, akkor alkalmazhatjuk az általunk kidolgozott új módszereket, amelyek alkalmazása során a gáztérrel felvett infravörös színek alapján határozzuk meg annak össznyomását. A módszer segítségével olyan analitikai feladatot is megvalósítottunk (3.2.2.2. fejezet), amelyhez hasonló példát a szakirodalomban nem találunk.

3.1.2.1. Mérési körülmények

A spektrométer 2.1.1. fejezetben leírtakkal azonos, detektornak azonban InSb félvezető detektort használtunk, amely az IR tartomány 1800 cm^{-1} feletti részében az egyik legérzékenyebb. A spektrumokat $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban rögzítettük, 512 interferogram átlagolásával (*number of scans*). A spektrális felbontás $0,5\text{ cm}^{-1}$ volt, a színek feldolgozásához háromszög apodizációt alkalmaztunk.

A műszer kalibrációját egy egyszerű 10 cm -es gázcella segítségével oldottuk meg. A cellát egy vákuumrendszerre kötöttük és evakuálása után nyomásmérés alapján $3,03 \times 10^{-3}$ atm parciális nyomású CO-t eresztettünk bele (2.1.3. fejezet). Ezután a CO mennyiségét állandó értéken tartva, argonnal töltöttük a gázcellát különböző össznyomást beállítva $0,5\text{--}1,5$ atm értékig, $0,1\text{ atm}$ lépésközökkel. A nyomás mérésére egy széles tartományban működő vákuum- és nyomásmérőt használtunk (Kurt Lesker Co, KJL902074).

3.1.2.2. A nyomás meghatározására kidolgozott módszerek

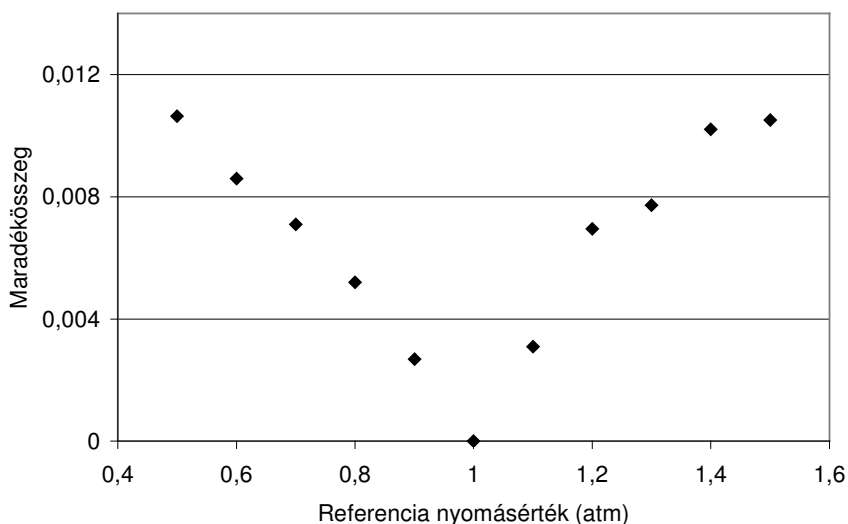
A nyomás vonalszélesítő hatása jól ismert és nagyfelbontású ($0,1\text{ cm}^{-1}$ alatt) mérésekkel jól követhető. Az általunk használt felbontás (vagyis az interferométer mozgó tükrének utazási hossza) és az alkalmazott háromszög apodizáció azonban meghatározzák a felvett spektrumon lévő sávok alakját. Az általunk vizsgált szén-monoxid, mint célvegyület forgási finomszerkezetében atmoszférikus körülmények között kis koncentráció esetén a vonalszélesség kb. $0,15\text{ cm}^{-1}$, az ütközési sávki szélesedési koefficiens pedig ennek az értéknek is kb. harmadrésze. Munkánk során azt vizsgáltuk, hogy az előbb leírtak ellenére a

nyomás vonalszélesítő hatása mennyire követhető egy hagyományos, $0,5\text{ cm}^{-1}$ maximális spektrális felbontású FTIR spektrométerrel.

Két különböző módszert dolgoztunk ki és alkalmaztunk a nyomás meghatározására: a CLS és a félérték-módszert. A módszerek alkalmazhatóságában lényegi különbség, hogy a félérték-módszer csak nagy jel/zaj viszonyú, igen jó minőségű spektrumok esetén használható megfelelő pontossággal.

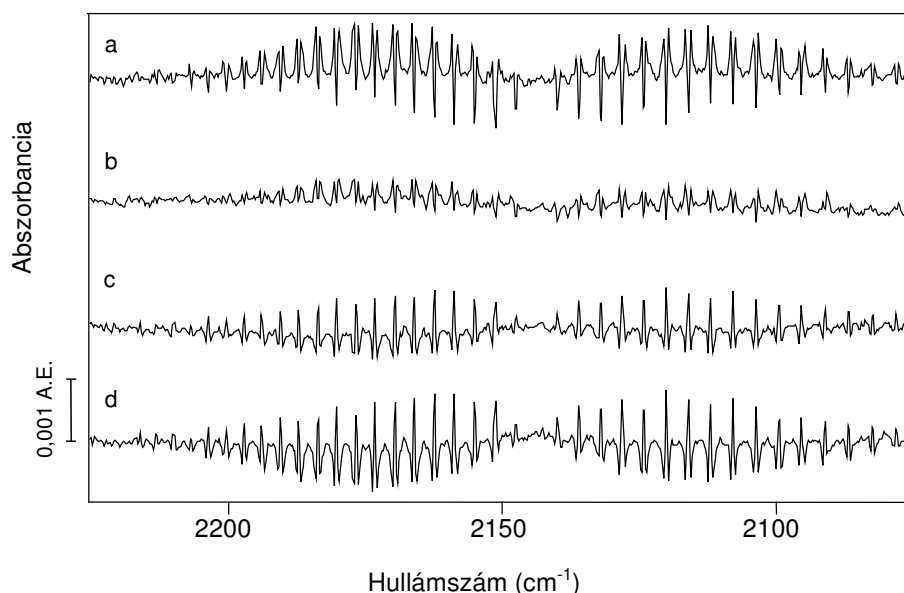
3.1.2.2.1. A CLS-módszer

A CLS (1.4.2.2., 2.2.1.2. fejezetek) a legegyszerűbb többváltozós, legkisebb négyzetek módszerén alapuló eljárás. Kísérleteink során egy mért CO spektrumhoz illesztettük a kalibráció során elkészített ismert nyomáson felvett referencia spektrumokat, majd vizsgáltuk a maradék spektrumok négyzetösszegét. Minél kisebb a két összehasonlított spektrum között a különbség, a maradékspektrum négyzetösszege annál kisebb lesz, ha pedig a minta és referencia színeképek egymástól egyre eltérőbb nyomáson készülnek, a sávok alakjának különbsége miatt a négyzetösszeg egyre nagyobb lesz. Ha egy ismeretlen nyomáson készült minta színeképét összevetjük a meglévő különböző nyomású referencia színeképekkel, akkor különböző maradék négyzetösszegeket kapunk eredményül. Amennyiben ezeket ábrázoljuk a referenciaspektrumok nyomásának a függvényében, a minimum értékének kijelölésével megkaphatjuk azt a nyomást, amelyen a mintaszínekép készült (3.8. ábra).



3.8. ábra: A maradék spektrumok négyzetösszege a referencia spektrumokhoz tartozó nyomás függvényében. Ismeretlennek az 1 atm össznyomású spektrumot választottuk, az összes többi spektrumot pedig referenciaként használtuk. A maradékösszeg minimuma kijelöli az ismeretlen nyomáson készült színeképhez tartozó nyomást.

Tipikus maradék spektrumok láthatók a 3.9. ábrán abban az esetben, amikor a minta színképétől eltérő nyomású referencia színképet használunk a CLS analízis során. Ha a referencia spektrumok kisebb nyomáson készülnek, mint a mintaspektrum, a maradék spektrumok a 3.9. ábrán látható (a) és (b) spektrumokhoz hasonlóak: a vonalak közepén egy kis csúcs a negatív abszorbanciák irányába mutat. Ha a referencia spektrumok nagyobb nyomáson készülnek, mint a mintaspektrum, akkor pedig az előzőekhez hasonló, de éppen fordított szerkezetű maradék spektrumokat kapunk [(c) és (d) spektrumok]. Az előzőekben tárgyalt négyzetösszegek $11,3 \times 10^{-5}$, $2,71 \times 10^{-5}$, $5,98 \times 10^{-5}$ és $11,0 \times 10^{-5}$ adódnak az (a), (b), (c) illetve (d) maradék spektrumokra.



3.9. ábra: Maradék spektrumok $3,03 \times 10^{-3}$ atm CO (1 atm össznyomás, argonban) CLS analízise után, referenciaként ugyanilyen parciális nyomású CO színképet használva a) 0,5, b) 0,8, c) 1,3 és d) 1,5 atm össznyomáson rögzítve

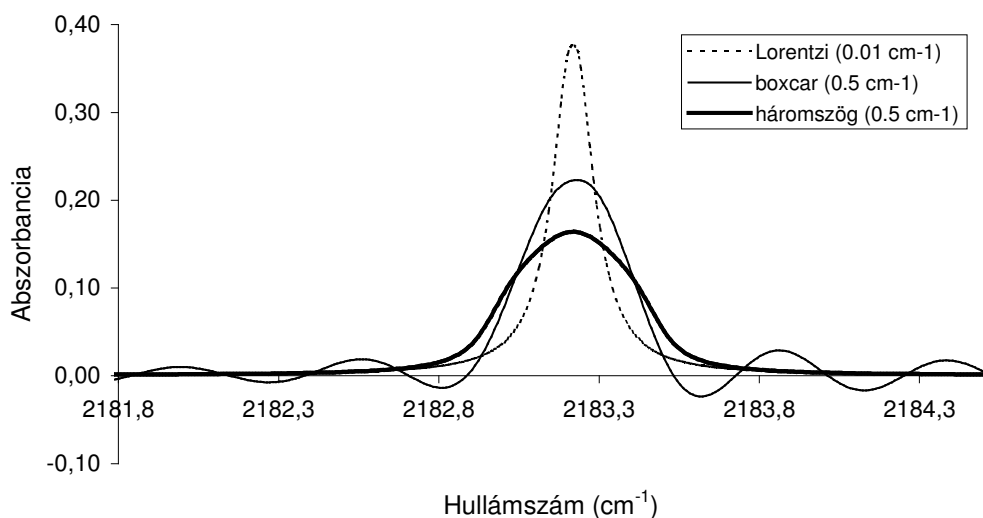
A kvantitatív analízisre azt a referencia spektrumot választjuk ki, amelynél a maradék spektrum négyzetösszege minimumot mutat. Ha a minimum nem állapítható meg egyértelműen (például a legkisebb értékek nagyon közel esnek egymáshoz), akkor a nagyobb nyomáshoz tartozó referenciaspektrumot kell kiválasztani a mennyiségi analízishez: a 2.10. ábrán látszik, hogy az analízis relatív hibája kisebb, ha a referencia spektrum nagyobb nyomáson van rögzítve, mint a mintaspektrum. Figyelembe véve, hogy a minta és referencia spektrumokhoz tartozó nyomások különbsége 0,05 atm lehet a fenti kalibrációs spektrumokat használva, a CO parciális nyomása igen alacsony relatív hibával határozható meg.

3.1.2.2.2. Félérték-módszer

Ez a módszer a nyomás okozta sávkiszélesedés ezen belül is a félértékszélesség változásának nyomon követésén alapul a CO alaprezgési sávjának finomszerkezetében.

A sávok alakja $0,5\text{ cm}^{-1}$ felbontás használat mellett

Az ütközési sávkiszélesedési koeficiensek a legtöbb légköri jelenségekben fontos gázra (összesen 38 db) megtalálható a HITRAN^[30] és GEISA^[31] adatbázisokban (természetesen a CO adatai is), de számos ilyen adatot közöltek a közelmúltban CO-ra levegő,^[260, 261] széndioxid,^[262] hidrogén,^[261-264] nitrogén^[265, 266], hélium,^[267, 268] argon^[269-272] közegben, vagy több különböző közeg esetén.^[273, 274] Ezek az adatok azonban nem használhatók közvetlenül kis felbontású ($0,5\text{ cm}^{-1}$) mérésekben, mert ilyenkor a mért spektrum jelentősen különbözik az elméleti spektrumtól. Mindez amiatt van, mert egy FTIR spektrométerrel az interferogram nem vehető fel tetszőlegesen hosszú, a végtelenhez közelítő fáziseltolással (az interferométerben a mozgó tükör elmozdulási hosszának növelésével), így annak felbontása véges lesz, a készülék válaszfüggvénye (ILS) pedig a valós spektrum és az ún. boxcar függvény Fourier-transzformáltjának $[\sin(x)/x]$ vagy $\text{sinc}(x)$ függvény] a konvolváltja. Mivel a gyakorlatban a $\text{sinc}(x)$ függvény második minimumának a színeképből való eltüntetésére egy eljárást, az apodizációt használják, így az általunk mért sávok gyakorlatilag a valós sávok és az apodizációs függvény Fourier-transzformáltjának a konvolváltja (3.10. ábra).



3.10. ábra: A CO alaprezgési sávjának R(10) Lorentzi-sávalakkal közelített vonalának (0,01 % CO; $0,01\text{ cm}^{-1}$ felbontás; 1 atm) sávalak változása boxcar (0,01 % CO; $0,5\text{ cm}^{-1}$ felbontás; 1 atm) illetve háromszög apodizáció (0,01 % CO; $0,5\text{ cm}^{-1}$ felbontás; 1 atm) alkalmazása mellett. (Az ábra a HITRAN^[30] adatai alapján készült a Spectroscopy of Atmospheric Gases^[72] program segítségével.)

Griffiths és Anderson^[258, 275] vizsgálta a sávok alakját Lorentz-féle sávalak függvény és sinc és sinc² készülék válaszfüggvény konvolváltjaként. Bemutatták, hogy ha kis intenzitású sávokat detektálunk háromszög apodizáció használata mellett, akkor a valós (*true*) illetve a mért (*apparent*) abszorbanca között a különbség nagyobb, mint apodizáció használata nélkül. A fentiek alapján elmondható, hogy a nagyfelbontású (<0,1 cm⁻¹) spektrometriás adatok nem használhatók közvetlenül a kisebb felbontást alkalmazó mérésekben, bár meg kell jegyezni, hogy vannak olyan algoritmusok, amelyekkel a valós sávalak számolható,^[276-278] akár apodizáció használatával is.^[75]

A félértékszélesség meghatározása

A 0,5 cm⁻¹ spektrális felbontást használva a félértékszélesség nem határozható meg közvetlenül, hiszen egy spektrális vonal túl kevés, mindössze 10-13 pontból áll. A mért pontokra a PeakFit v.4.12 szoftver használatával a spektroszkópiában használatos különböző sávalakokat illesztettünk, amelyek segítségével a félértékszélesség egyértelműen meghatározható. A különböző sávalak függvény illesztések adatainak összehasonlításából (3.3. táblázat) kiderül, hogy a legjobb illesztés a Voigt-függvény alkalmazásával érhető el.

A vizsgálatok során nem feltételeztük, hogy a Voigt-függvény jó illeszthetőségének valamilyen konkrét fizikai tartalma lenne, hiszen ilyen nyomás mellett a valós sávalak Doppler-kiszéledésből eredő Gaussi komponense elhanyagolható, ezért az elméleti sávalakra minden bizonnyal a Lorentz-függvénynek kellene a legjobban illeszkednie. Ugyanakkor a mért sávalakot – amint az előzőekben már említettem – leginkább az interferométer mozgó tükrének utazási hossza és a használt háromszög apodizációs függvény Fourier-transzformáltja határozza meg. Mindezekből következik, hogy a sávalakot gyakorlatilag egy digitális jelként dolgozzuk fel, a tapasztalati úton meghatározott legjobban illeszkedő sávalak függvény illesztésével. (Ez a dilemma igen hasonlatos az infravörös gázspektrumok felvétele során alkalmazott felbontásról folytatott tudományos vitához: valóságához közeli spektrumot, avagy a cél szentesítésével egy gyakorlatban jobban hasznosítható digitális jelet szeretnénk látni? A párhuzam azonban „sántít”: ebben az esetben a nagy felbontással készült spektrumot nem lenne nehezebb feldolgozni, viszont annak elkészítését egy rutin készülékkel nem lehet megoldani.)

Nyomás (atm)	Illesztési függvény	r^2	SSR $\times 10^{-6}$	SSR/SSR _{Voigt}
0,5	Gauss	0,9955	2,2999	1,6221
	Lorentz	0,9812	9,5784	6,7554
	Voigt	0,9972	1,4179	1,0000
	Pearson VII	0,9964	1,8458	1,3018
0,6	Gauss	0,9952	2,4526	1,8391
	Lorentz	0,9868	6,7146	5,0348
	Voigt	0,9974	1,3336	1,0000
	Pearson VII	0,9965	1,7786	1,3337
0,7	Gauss	0,9941	3,0070	2,0617
	Lorentz	0,9872	6,5346	4,4804
	Voigt	0,9972	1,4585	1,0000
	Pearson VII	0,9962	1,9599	1,3438
0,8	Gauss	0,9954	2,3491	1,9836
	Lorentz	0,9865	6,8898	5,8179
	Voigt	0,9977	1,1842	1,0000
	Pearson VII	0,9969	1,5563	1,3142
0,9	Gauss	0,9954	2,3039	1,8843
	Lorentz	0,9857	7,1989	5,8876
	Voigt	0,9976	1,2227	1,0000
	Pearson VII	0,9969	1,5376	1,2576
1,0	Gauss	0,9945	2,5811	2,2881
	Lorentz	0,9862	6,4451	5,7136
	Voigt	0,9976	1,1280	1,0000
	Pearson VII	0,9969	1,4555	1,2903
1,1	Gauss	0,9941	2,8705	2,5955
	Lorentz	0,9872	6,2428	5,6447
	Voigt	0,9977	1,1060	1,0000
	Pearson VII	0,9971	1,4297	1,2927
1,2	Gauss	0,9939	2,9368	2,7036
	Lorentz	0,9871	6,1814	5,6907
	Voigt	0,9977	1,0862	1,0000
	Pearson VII	0,9971	1,4109	1,2989
1,3	Gauss	0,9939	2,8673	2,6620
	Lorentz	0,9867	6,2098	5,7651
	Voigt	0,9977	1,0771	1,0000
	Pearson VII	0,9971	1,3435	1,2473
1,4	Gauss	0,9932	3,1184	3,1426
	Lorentz	0,9875	5,6908	5,7351
	Voigt	0,9978	0,9923	1,0000
	Pearson VII	0,9973	1,2280	1,2376
1,5	Gauss	0,9928	3,1773	3,0052
	Lorentz	0,9870	5,7367	5,4260
	Voigt	0,9976	1,0572	1,0000
	Pearson VII	0,9972	1,2511	1,1833

3.3. táblázat: Különböző sávalak függvények illesztése a CO R(10) vonalára különböző össznyomásokon. A regressziós koeficiensek és a maradék spektrumok négyzetösszege (SSR) megadják az illesztés minőségét. A táblázat utolsó oszlopa a Voigt-függvény illesztésének minőségét hasonlítja össze a további függvények illesztésének minőségével.

A 3.3. táblázatban illesztett sávalak-függvények az alábbi formulákkal adhatók meg:

Lorentzi:

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\gamma}{(x-x_0)^2 + \left(\frac{1}{2}\gamma\right)^2}, \quad (3.1.)$$

ahol x_0 és γ a függvény maximumhelye ill. félértékszélessége

Gauss:

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}, \quad (3.2.)$$

ahol μ és σ^2 a Gauss-függvény maximumhelye és varianciája

Voigt:

$$K(x, y) \equiv \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt, \quad (3.3.)$$

ahol $y \equiv \frac{\alpha_L}{\alpha_G} \sqrt{\ln 2}$ a Gauss és Lorentz szélességek aránya és $x \equiv \frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\alpha_G} \sqrt{\ln 2}$, ahol α_G és

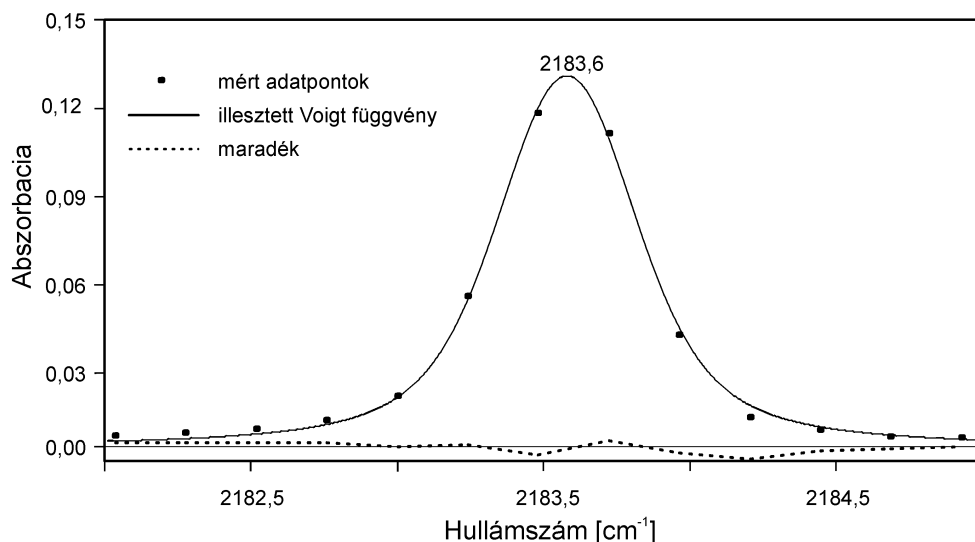
α_L a Gauss illetve Lorentz sávszélességek, $\bar{\nu}$ - hullámszám, $\bar{\nu}_0$ - hullámszám a sávintenzitás maximum helyén.

Pearson VII:

$$P(x) = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2(x-x_0)\sqrt{2^{1/\omega}-1}}{\sigma}\right)^2\right]^\omega}, \quad (3.4.)$$

ahol x_0 a függvény maximum helye, σ és ω pedig a függvény szélességét meghatározó paraméterek. A Pearson függvény $\omega = 1$ esetén a Cauchy, $\omega = 2$ esetén a Lorentzi, míg $\omega \rightarrow \infty$ esetén a Gauss függvénnyel egyenértékű.

A Voigt-függvény illesztésre egy tipikus példát szemléltet a 3.11. ábra. Látható, hogy CO R(10)-es vonalának mért adatpontjaira jól illeszkedik a Voigt-függvény. A maradék spektrum maximális intenzitása 0,003 abszorbancia egység, kevesebb mint 2 %-a az eredeti vonal intenzitásának.

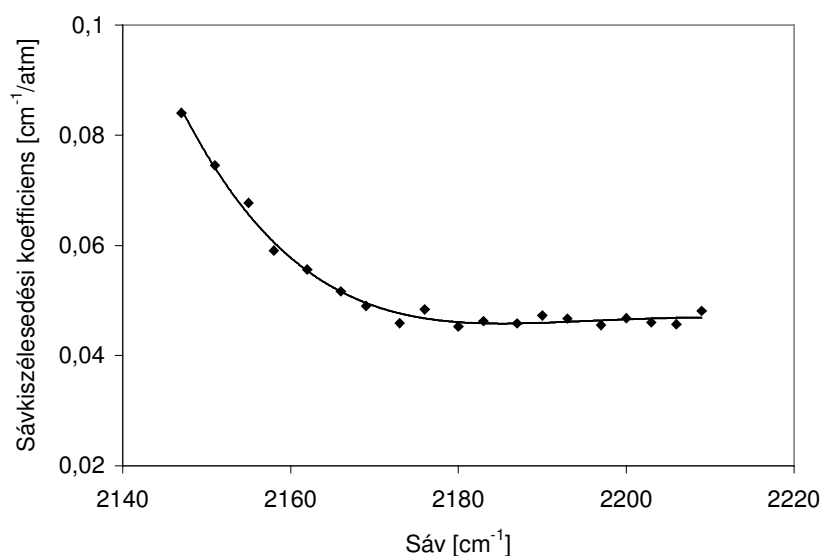


3.11. ábra: Voigt-függvény illesztése a CO ($3,03 \times 10^{-3}$ atm CO argonban, össznyomás: 1,0 atm, hőmérséklet: 23 °C, fényúthossz: 10 cm) R(10) vonalára. Az alapvonal (vékony vonal) és a maradék spektrum (pontosított vonal) szintén fel vannak tüntetve.

Tizenegy kalibrációs spektrum ($3,03 \times 10^{-3}$ atm CO argonban, 0,5-1,5 atm össznyomás, 0,1 atm lépésközzel) CO alapsávjának R-ágában lévő 18 vonalra illesztettünk Voigt-függvényt, így összesen 18 kalibrációs görbét vettünk fel, ábrázolva a mért félértékszélességeket az össznyomás függvényében. A kalibrációs görbék adatait az 3.4. táblázat tartalmazza. A kalibrációs görbék meredeksége adja meg az ütközési sávkiszélesedési koefficienseket. Ezek az értékek láthatón függenek a vonalak pozíciójától (3.12. ábra), és a szintén argonban mért nagyfelbontású irodalmi értékekkel egészen jól egyeznek (3.5. táblázat).

3.4. táblázat: A különböző össznyomáson (0,5-1,5 atm) felvett $\nu(\text{CO})$ ($3,03 \times 10^{-3}$ atm CO argonban) sáv R(0)-R(17) vonalaira illesztett Voigt-függvény alapján felvett kalibrációs görbék tengelymetszete, meredeksége és a 95 % megbízhatósági intervallumhoz tartozó regressziós koeficiensek.

Vonal	Tengelymetszet [cm ⁻¹]	Meredekség [cm ⁻¹ atm ⁻¹]	r ²
R(0)	0,5176 ± 0,0015	0,0840 ± 0,0015	0,9994
R(1)	0,5213 ± 0,0026	0,0745 ± 0,0025	0,9979
R(2)	0,5212 ± 0,0015	0,0677 ± 0,0015	0,9991
R(3)	0,5269 ± 0,0028	0,0590 ± 0,0027	0,9962
R(4)	0,5273 ± 0,0023	0,0556 ± 0,0022	0,9972
R(5)	0,5294 ± 0,0018	0,0516 ± 0,0017	0,9981
R(6)	0,5311 ± 0,0022	0,0489 ± 0,0021	0,9968
R(7)	0,5337 ± 0,0022	0,0458 ± 0,0020	0,9965
R(8)	0,5308 ± 0,0014	0,0483 ± 0,0013	0,9986
R(9)	0,5294 ± 0,0016	0,0452 ± 0,0014	0,9981
R(10)	0,5323 ± 0,0011	0,0462 ± 0,0010	0,9991
R(11)	0,5324 ± 0,0019	0,0458 ± 0,0018	0,9973
R(12)	0,5268 ± 0,0024	0,0472 ± 0,0022	0,9959
R(13)	0,5282 ± 0,0026	0,0467 ± 0,0024	0,9951
R(14)	0,5323 ± 0,0016	0,0455 ± 0,0015	0,9980
R(15)	0,5278 ± 0,0016	0,0467 ± 0,0015	0,9980
R(16)	0,5229 ± 0,0031	0,0460 ± 0,0030	0,9924
R(17)	0,5322 ± 0,0028	0,0456 ± 0,0027	0,9936

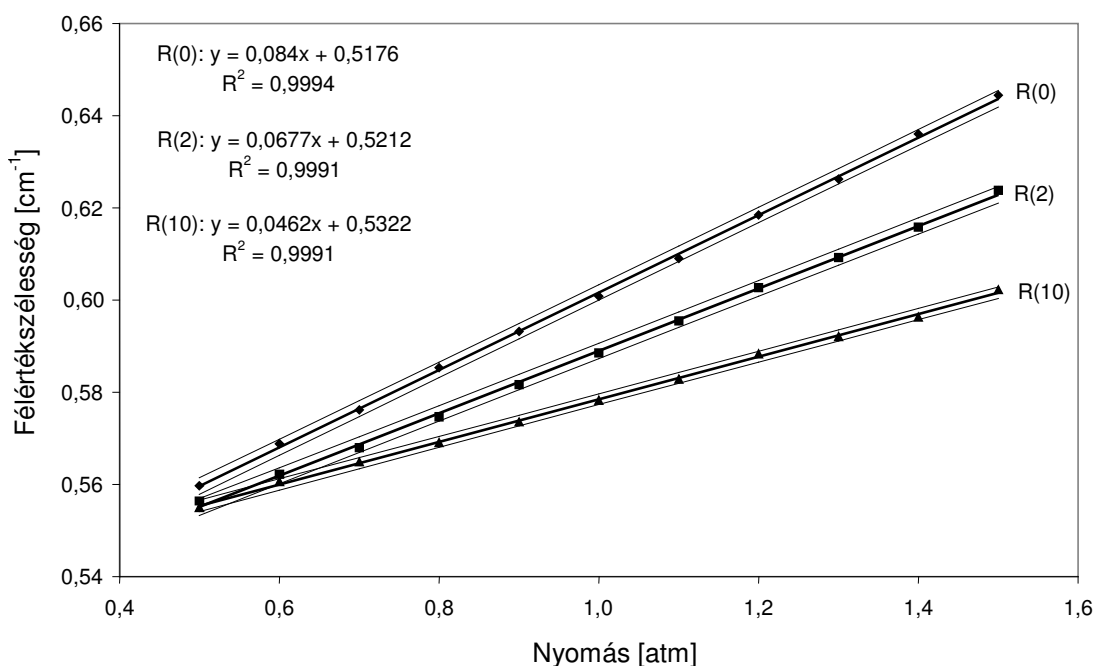


3.12. ábra: A méréseink során meghatározott sávkiszélesedési koeficiensek a CO R-ágában

3.5. táblázat: Argonban mért CO R(7) vonal ütközési sávkiszélesedési koefficiensei

Referencia	Sávkiszélesedési koeficiens ($\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)
Luo ^[271]	0,04653
Sinclair ^[272]	0,04666
Mantz ^[269]	0,04618
Ez a munka	$0,0458 \pm 0,002$

Ha a 3.4. táblázatot közelebbről is megvizsgáljuk, akkor a regressziós koefficiensek alapján látható, hogy minden kalibrációs görbe gyakorlatilag lineáris, és a $0,5 \text{ cm}^{-1}$ spektrális felbontás alkalmazása ellenére a kismértékű sávkiszélesedés jól nyomon követhető. Szemléltetésként néhány vonalra a 3.13. ábrán illusztráljuk a kalibrációs görbéket.



3.13. ábra: Kalibrációs görbék konfidencia intervallummal (vékony vonal) a CO R(0), R(2) és R(10) vonalaira

A spektrum alapján meghatározott nyomás pontossága

Az alkalmazott kalibráció mellett megvizsgáltuk a nyomás meghatározásában a módszer hibáját. A 3.6. táblázatban összehasonlítottuk a félérték-módszerrel meghatározott, illetve a nyomásmérő műszeren beállított nyomásértékeket. Az abszolút különbség valamennyi mérési pont esetén $0,015 \text{ atm}$ alatt maradt, amely még a kisebb értékeknél is mindössze 2 % körüli relatív hibát jelent, ami a módszer alkalmazhatóságát mutatja ebben a nyomástartományban.

Valószínűleg a vizsgálható tartomány még tovább bővíthető. A módszer hátránya, hogy érzékeny az elemzett színek jel/zaj viszonyára, amelynek ehhez a szintű pontossághoz kb. 100 körüli értéken kell lennie.

3.6. táblázat: A félérték-módszerrel meghatározott, illetve a nyomásmérő műszeren beállított nyomásértékek összehasonlítása

Nyomás		Különbség	
Beállított	Mért	Abszolút	Relatív
[atm]	[atm]	[atm]	[%]
0,5	0,492	-0,008	-1,60
0,6	0,613	0,013	2,17
0,7	0,705	0,005	0,71
0,8	0,797	-0,003	-0,38
0,9	0,894	-0,006	-0,67
1,0	0,995	-0,005	-0,50
1,1	1,095	-0,005	-0,45
1,2	1,213	0,013	1,08
1,3	1,295	-0,005	-0,38
1,4	1,386	-0,014	-1,00
1,5	1,514	0,014	0,93

Ezt a módszert a jövőben olyan irányban szeretnénk továbbfejleszteni, hogy az időigényes kalibráció helyett a nagyfelbontású spektroszkópai adatok^[pl. 30, 31] és elméleti spektrumszámítások^[pl. 75] alapján generáljuk a színeképeket, ami lehetővé teszi, hogy rövid idő alatt szélesebb nyomás (esetleg hőmérséklet) tartományban hozzuk létre a nyomás meghatározására szolgáló referenciaspektrum-adatbázist.

3.2. Gyakorlati alkalmazások

Miután laboratóriumunkban megteremtettük a korszerű gázanalitika feltételit és a terepi nyílt fényutas rendszer hatékony működtetésének módját megismertük, lehetőségünk nyílt számos gázanalitikai feladat megoldására. Az alábbiakban ezekből bemutatok néhány fontosabbat, illetve azokat, amelyekben a kidolgozott módszereinket alkalmazni tudtuk.

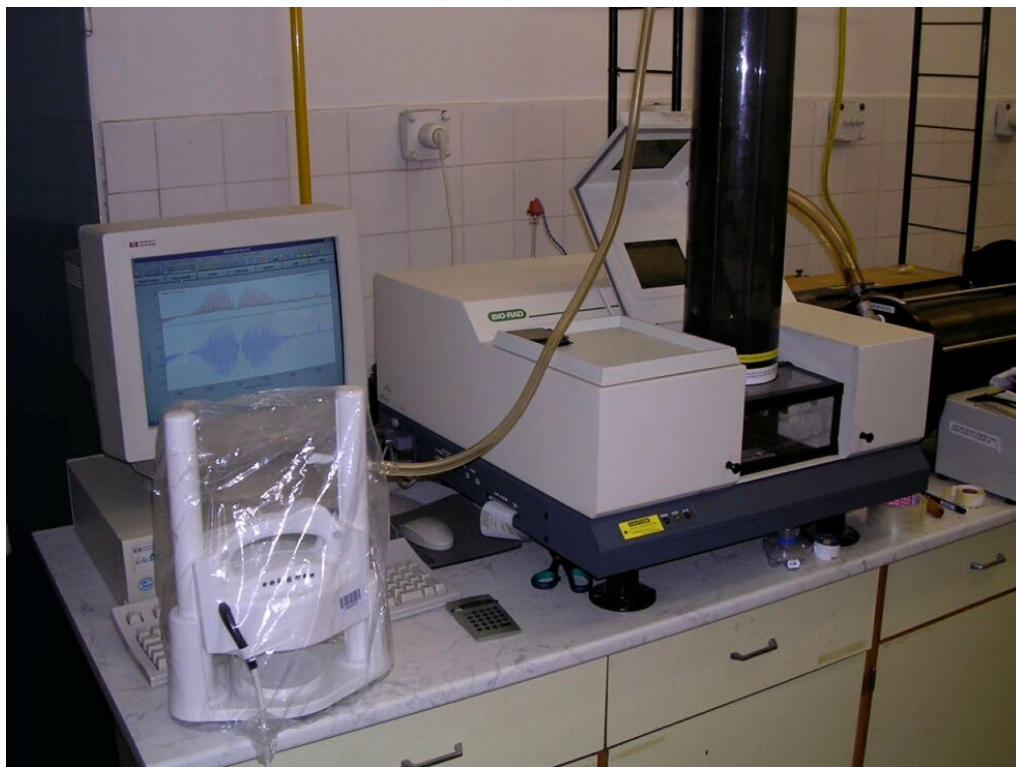
A gyakorlati alkalmazások egyben igazolják, hogy az általunk kidolgozott mérés technikák és módszerek számos különböző jellegű feladat megoldására adnak lehetőséget. Az itt vázolt alkalmazások részletesebb leírását a már megjelent [S2-S5], illetve a megjelenés alatt [S6] vagy előtt álló publikációink tartalmazzák.

E munkánkon kívül megvalósítottuk még biomassa égéstermékek analízisét, különböző PVC műanyagok pirolízisének vizsgálatát, galvanizáló üzemben tetraklór-etilén folyamatos monitorozását, gázok tisztaságvizsgálatát stb.

3.2.1. Az árnyékspektroszkópia alkalmazásának egy gyakorlati példája

Egy polietilén-tereftalát (PET) alapú műanyag palackokat zsugorító készülék működése során történő káros anyag kibocsátását vizsgáltuk. A készülékben egy nagy teljesítményű fűtőszál van, amely a PET palackot lágyulásig melegíti, így a készülék segítségével az könnyen összehémozható az eredeti térfogatának körülbelül nyolcadrészére. Az ún. zsugorítmányt a készülék gyártója visszaveszi, ledarálják, majd újrahasznosítják.

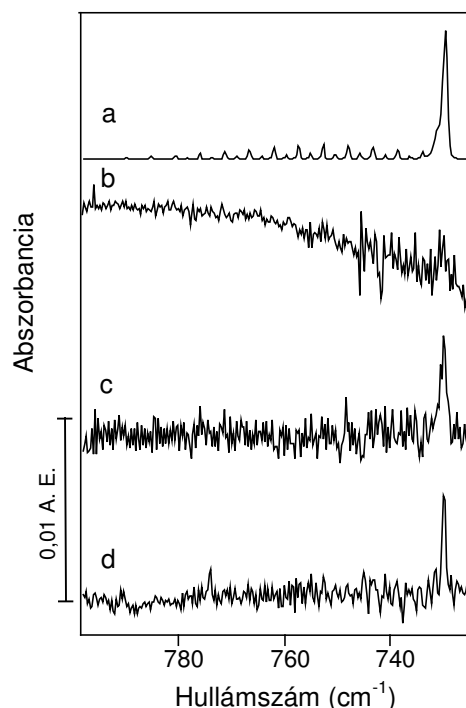
A mérésekhez a zsugorító készüléket gyakorlatilag egy mintavevő zsákba „csomagoltuk”, majd egy palack összenyomása után, a zsákban lévő levegőt az előzetesen evakuált gázcellába szívattuk (3.14. ábra).



3.14. ábra: PET-palackzsugorító készülék gáz emissziójának FTIR spektrometriai mérése

A 25,7 m fényúthosszú gázküvetába juttatott mintáról felvettük az egysugaras színeképet, majd 3 perc UV besugárzás után újra rögzítettük a fotolízisnek alávetett minta színeképet majd az elemzést elvégeztük az árnyékspektrum alapján, a hagyományos vákuum háttér és könyvtári szén-dioxid kivonásával is (3.15. ábra). Az evakuált cella háttérspektrummal az acetilén sávjának Q-ága gyakorlatilag a szén-dioxid kivonásából eredő zajába veszik (3.15. (b) ábra), viszont az árnyékspektrum segítségével ez a komponens is meghatározható (3.15. (d) ábra). Abban az esetben, amikor a levegő háttérspektrumot alkalmaztuk, akkor is az elemzéshez megfelelő minőségű (ám az árnyékspektrumnál nagyobb zajszintű) spektrumot tudtunk előállítani (3.15. (c) ábra), mivel ugyanazt a levegőt használhattuk, amely később a mintaspektrum felvétele alkalmával a készülék által kibocsátott szennyezőket tartalmazta. Ha ez nem állt volna módunkban, az árnyékspektroszkópia segítségével akkor is meg tudtuk volna határozni az acetilén mennyiségét.

Lényeges megjegyeznünk, hogy az árnyékspektroszkópia alkalmazásával nem feltétlenül döntünk a hagyományos módszerek elhagyásáról, hanem mintegy további információforrást alkalmazzuk a hagyományos módszerek mellett. A példában az árnyékspektroszkópia egy további gázkomponens, az acetilén kimutatását tette lehetővé.



3.15. ábra: PET palackzsugorító készülék gázemissziójának különböző háttértechnika alkalmazásával készült infravörös spektruma. a) az acetilén referencia, b) az evakuált gázcella háttér és könyvtári szén-dioxid spektrum kivonásával készült spektrum, c) a “tisztá” levegő háttér spektrum használatával készült spektrum, d) az árnyékspektrum

A készülék minősítése során kiderült, hogy a káros anyag kibocsátása kizárólag a fűtőszálból ered, a palack lágyulása során káros anyag nem keletkezik. A 10. alkalommal használt palackzsugorító készülék által a palack összenyomásakor kibocsátott gázok koncentrációja a 3.7. táblázatban vannak feltüntetve.

3.7. táblázat: Az új, 10. alkalommal használt palackzsugorító készülék által a palack összenyomásakor kibocsátott gázok koncentrációja (A 11 liter térfogatú minta a készülék üzemeltetése során keletkezett összes gázt tartalmazta.)

Komponens	Koncentráció (ppm)
acetilén	0,097±0,014
etilén	0,083±0,009
formaldehid	2,018±0,121
hangyasav	0,014±0,002
metán	0,545±0,144
metanol	0,048±0,024
szén-monoxid	13,459±1,239

Méréseinkből az is kiderült, hogy a zsugorító többszöri használata, vagyis a fűtőszál „kiegése” után a készülék által kibocsátott szennyező komponensek koncentrációja lecsökken, illetve azok nem keletkeznek.

3.2.2. Gázanalízis technológiai folyamatokban

3.2.2.1. Gáztisztításban használt katalizátorok vizsgálata

Számos olyan technológia folyamat működik az iparban vagy mezőgazdaságban, ahol különböző gázok analízisére van szükség a folyamatok ellenőrzésére, vizsgálatára, stb. Egy általunk kidolgozott speciális módszert szeretnénk az alábbiakban bemutatni.

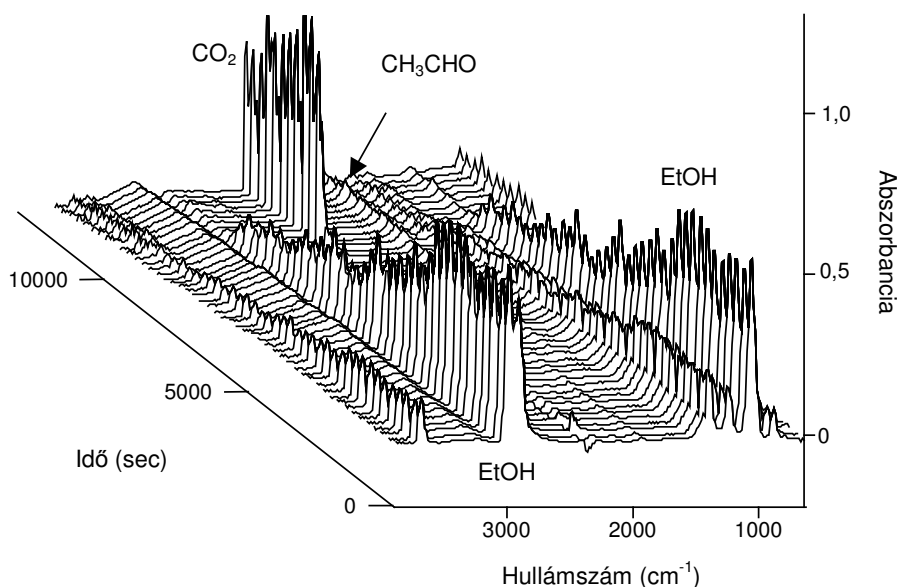
Véggázok tisztításában jelentős szerepet játszó palládium katalizátorok működésének hatékonyságát vizsgáltuk extraktív FTIR technika alkalmazásával. A folyamatos mintavételezést egy átfolyó 10 cm-es gázküvetta segítségével valósítottuk meg (3.16. ábra).



3.16. ábra: Katalizátor üzem közbeni folyamatos vizsgálata FTIR spektrométerrel

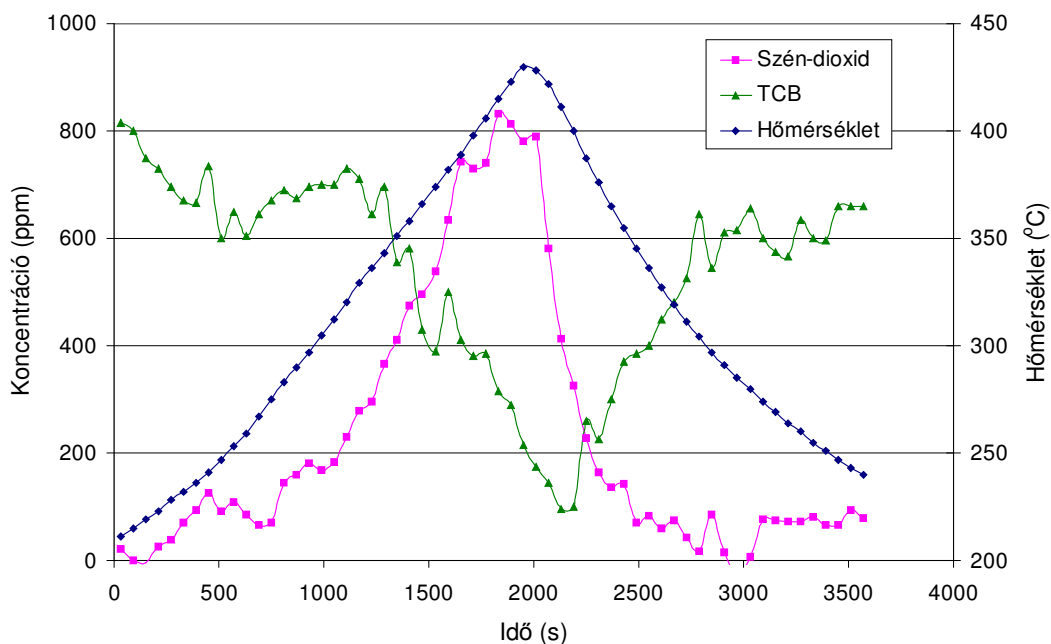
A mérésben egy néhány cm^3 térfogatú töltetet tartalmazó katalizátoron, szabályozott térfogatárammal, klórozott szénhidrogént tartalmazó mintagázt áramoltattunk keresztül. Spektrumok szabályos időközönkénti felvételével a hőmérsékletet folyamatos változtatása mellett vizsgáltuk a véggáz összetételét.

A klórozott szénhidrogének mérése előtt etanollal teszteltük a rendszer viselkedését; ebben a kísérletben rögzített spektrumok láthatók a 3.17. ábrán. A hőmérséklet emelésével amikor elértük a katalizátor üzemi hőmérsékletét az oxidáció termékeként acetaldehid és szén-dioxid keletkezett, az etanol sávja pedig eltűnt a színeképből.



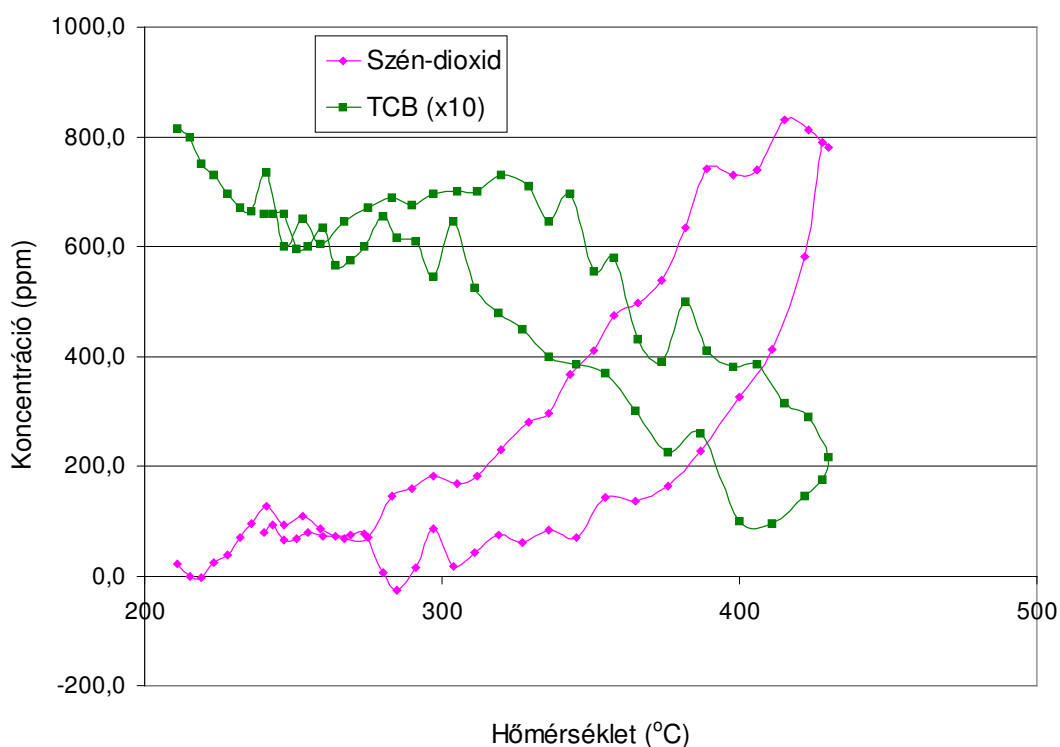
3.17. ábra: Etanol palládium alapú katalizátoron való oxidációja közben felvett színeképek

Triklór-benzol (TCB) oxidációs folyamatát vázoltuk a 3.18. ábrán. A felfűtési szakaszban körülbelül 350 °C-on kezd a katalizátor működésbe lépni, a triklór-benzol koncentrációja csökken, az oxidáció végtermékeként keletkező szén-dioxid koncentrációja pedig növekszik. A katalizátor visszahűtésével a reakció lelassul és végül a TCB változás nélkül átjut a reaktoron.



3.18. ábra: Triklór-benzol katalitikus bontása közben a TCB és CO₂ koncentrációjának változása a vizsgálat idejének és a hőmérséklet függvényében

A fenti jelenséget még szemléletesebben mutatja be a 3.19. ábra, amelyen az előbb mért TCB és szén-dioxid koncentrációkat a hőmérséklet függvényében ábrázoltuk. A katalizátor felfűtése és lehűlése alatt nem teljesen ugyanazt a görbét kapjuk, de az nagyon jól látszik, hogy a kiindulási hőmérsékletre visszatérve a TCB illetve a szén-dioxid koncentrációja az alapértékre áll vissza. Ez minden kétséget kizáróan a katalizátor aktív működését mutatja. A mérésekből megbecsülhető a katalizátor hatékonysága a különböző hőmérsékleteken, így optimalizálni lehet azok működését a szennyezőanyag-eltávolítás szükséges mértékének figyelembevételével. A vázolt példában kb. 400 °C-on működik ideálisan a katalizátor, a TCB koncentrációja körülbelül az eredeti hetedrészére csökken ezen a hőmérsékleten, a választott térfogatáram mellett. Az optimalizáláshoz további lehetőség a térfogatáram változtatása, de ezekre a vizsgálatokra e helyütt terjedelmi okokból már nem szeretnék kitérni.



3.19. ábra: Triklór-benzol és CO₂ katalitikus bontás közben mért koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében

A katalizátorok FTIR spektrometriai vizsgálata az OMFB 00320/2004 szerződés keretében végzett munka része.

3.2.2.2. Gázkisülő lámpák kvarc anyagában keletkező gázzárványok vizsgálata [S4]

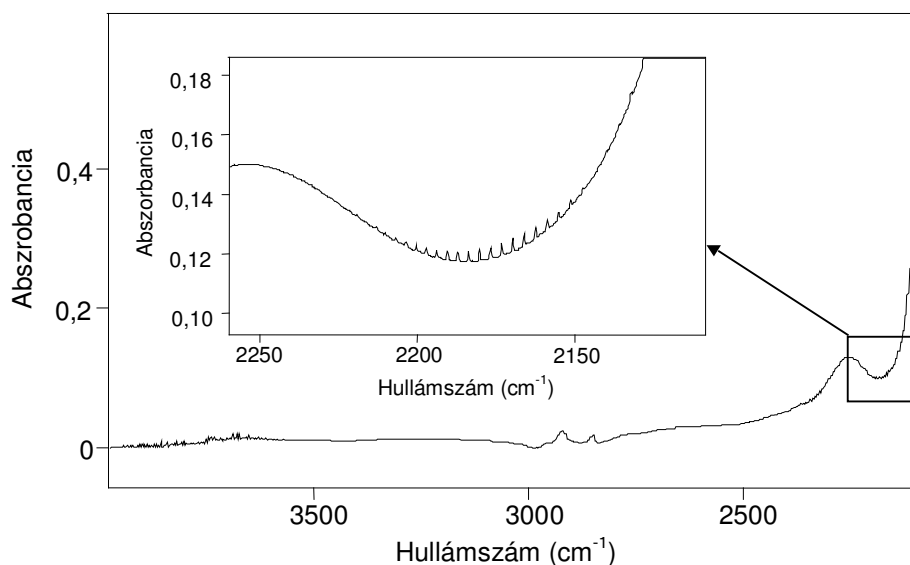
Az infravörös színekben a sávok alakja és a nyomás között az összefüggés régóta ismert, analitikai feladatban ezt idáig ($0,5 \text{ cm}^{-1}$ maximális spektrális felbontással működő spektrométer használatával bizonyosan) nem használták ki.

Nyomás és koncentráció meghatározására az általunk kidolgozott CLS módszert (3.1.2.2.1. fejezet) sikeresen alkalmaztuk gázkisülő lámpák kvarc anyagában található gázzárványok CO koncentrációjának, illetve a zárványokban lévő össznyomás meghatározására. A vizsgált lámpák argon atmoszférában készülnek, így elméletileg azon kívül más anyag nem jelenhet meg a kvarc testben. Azonban ha a lámpa volfrám elektródjához az áramot vezető molibdén fólia szénhidrogénnel szennyezett, az olvasztás során CO keletkezik, ami kis buborékok, ún. gázzárványok formájában a kvarc lámpatestben

marad, rontva annak élettartamát. Mivel a kvarc kb. 2080 cm^{-1} felett az infravörös fényt átterszi, az FTIR spektrometria alkalmas a CO gázzárványokban való mérésére.

A mérések kivitelezéséhez a 2.1.1. fejezetben bemutatott spektrométer mintaterébe egy fényfókuszáló egységet (*beam condenser*) helyeztünk, és egy a lámpatest befogására alkalmas speciális mintatartó egységet készítettünk. A mintát úgy helyeztük a mintatartóba, hogy alumínium fóliából diafragmát képezve az infravörös fény csak a gázzárványon keresztül jutathatott a detektorba. Ilyen körülmények között a mintatartó pozícióját addig változtattuk, amíg az így behelyezett minta infravörös fényáteresztése maximális nem lett.

Egy gázzárványról felvett infravörös spektrumot mutat a 3.20. ábra. A színekép kinagyított részében a CO forgási finomszerkezetét figyelhetjük meg.

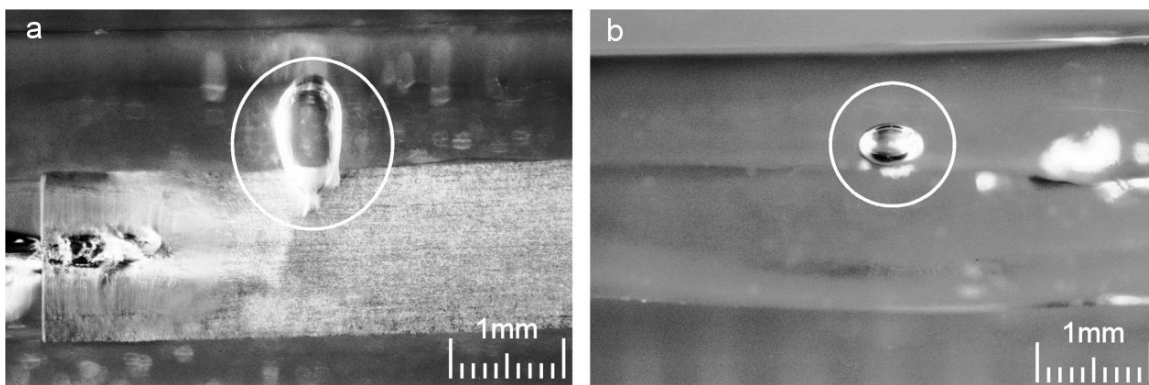


3.20. ábra: Gázzárványról felvett infravörös színekép. A CO sávjának R-ága a spektrum kinagyított részén észlelhető

A 3.20. ábrán lévő színekép alapján a minőségi analízis megvalósítható, de a mennyiségi analízishez szükség van a fényút, vagyis a gázzárvány méretének ismeretére, illetve a megfelelő referencia spektrum kiválasztásához a zárványban uralkodó össznyomás ismeretére. A gázzárványok méretét egyszerű fénymikroszkópos felvételek segítségével határoztuk meg. Egy konkrét példát mutat a 3.21. ábra. A buborékok alakját egy ellipszoiddal lehet közelíteni, amelynek térfogata:

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r_w \cdot r_d \cdot r_h,$$

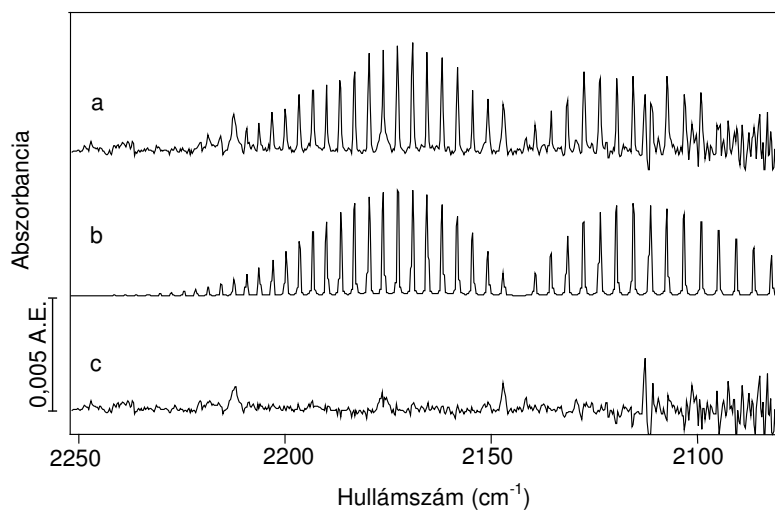
ahol r_w , r_d , és r_h az ellipszoid sugarai: szélesség (w), mélység (d) és magasság (h).



3.21. ábra: a) Gázzárvány egy izzó kvarc anyagában, b) ugyanaz a zárvány másik irányból (a h tengely mentén). A gázzárvány méretei: $r_w = 300 \mu\text{m}$, $r_d = 455 \mu\text{m}$, and $r_h = 195 \mu\text{m}$

Az infravörös fény zárványon belüli úthosszát egy közelítő (viszont jól definiálható) számítással adtuk meg: az ellipszoid fény irányára merőleges területét kiszámoltuk, majd a térfogatát elosztottuk ezzel a területtel. A fény útja így $4/3 r$ -nek adódik, ahol r az ellipszoid infravörös fénnel párhuzamos tengelyének fele.

A színeképek alapvonalazása után a CLS módszerrel meghatároztuk a zárványban uralkodó össznyomást, majd kiszámoltuk a CO koncentrációját. A 3.22. ábrán egy zárványban felvett CO színeképhez a legközelebb eső (a minta és referencia spektrumok összevetése után a legkisebb négyzetösszeget adó) 0,6 atm össznyomáson felvett kalibrációs színeképet vontuk ki.



3.22. ábra: A CO mennyiségi meghatározása színeképi kivonással: a) az alapvonalazott mintaszínekép, b) a CO referencia spektrum ($3,03 \times 10^{-3}$ atm CO argonban, össznyomás: 0,6 atm, fényút: 10 cm), c) a maradék spektrum

Méréseink szerint a gázzárványokban uralkodó össznyomás 0,55-0,80 atm, a CO koncentrációja pedig 0,8-4 % (v/v) közé esett.

3.2.3. Környezetvédelmi mérések

A mérések nehézségét részben az a tény szolgáltatta, hogy a nyílt fényutas FTIR spektrometria terepen való gyakorlati alkalmazásában úttörőmunkát végeztünk Magyarországon, hiszen idáig nem voltak hazánkban hasonló jellegű mérések – kivéve a Nyugat Magyarországi Egyetemen lévő együttműködő partnerünket. Mindezek ellenére számos tudományos és módszertanilag fontos témában fejtettük ki véleményünket, például a mennyiségi analízis vagy a falhatás tanulmányozásának területein, másrészt a vizsgált objektumok üzemeltetőinek hasznos információkkal szolgálhattunk az adott légszennyezésről.

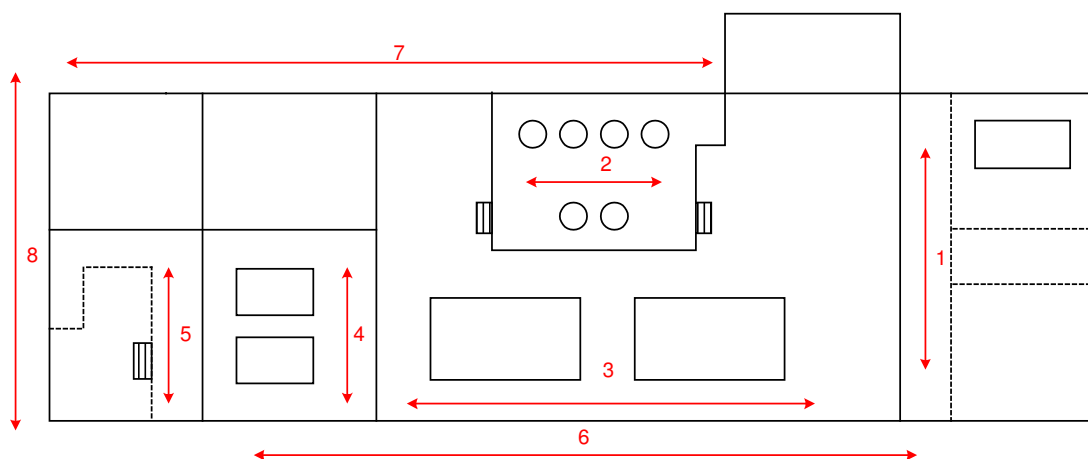
3.2.3.1. Vegyipari üzem vizsgálata [S2]

A Balaton mellett, Fűzfőgyártelepen végeztünk méréseket egy növényvédőszergyártó üzemben és annak közvetlen környezetében a káros légszennyező anyagok, illetve a környéken észlelhető szaghatás okozóinak nyomon követése végett.

A méréseket a 2.1.2. *fejezetben* bemutatott nyílt fényutas spektrométerrel végeztük, bistatikus elrendezésben. A spektrumokat a mérések ideje alatt minden ötödik percben vettük fel, 16 felvétel átlagolásával, 1 cm^{-1} -es spektrális felbontást alkalmazva. A referencia spektrumokat a QASoft^[57] spektrumkönyvtárból vettük, kivéve a 2,4-diklór-fenolt, amelyről a referencia spektrumot saját magunk készítettük, a koncentrációját pedig számítással adtuk meg (2.1.3.1.3. *fejezet*).

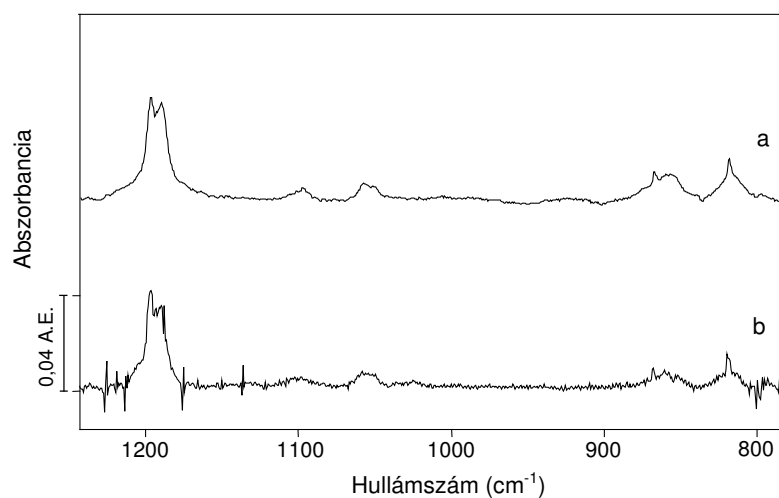
3.2.3.1.1. Mérési eredmények

A növényvédőszer-gyártó üzemben ill. annak közvetlen környezetében 8 mérőhelyen vettünk fel színeképeket (3.23. *ábra*) a környezetvédelmi vezetőkkel és az üzemvezetővel egyeztetve.

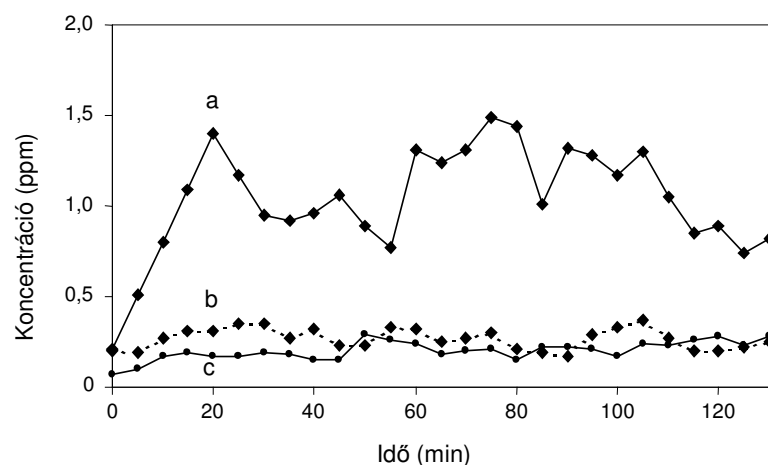


3.23. ábra: A növényvédőszer üzemben ill. az üzem épülete körül felvett mérőhelyek

Az előzetesen egyik legkritikusabbnak vélt – 3-as számú – mérőhelyen kétféleképpen mértünk. Az üzem déli oldalán lévő szárnyas ajtók teljes nyitva tartása mellett 0,3 ppm körüli 2,4-diklór-fenol (3.24. és 3.25. (b) ábra) koncentrációkat sikerült meghatároznunk, majd a nyílászárókat mind az üzemcsarnok északi ill. déli falán bezártuk. Egy óra elteltével ugyanazon mérési helyen ismét megvizsgáltuk a 2,4-diklór-fenol koncentrációját, amelyet 1-1,6 ppm közötti mennyiségben tudtunk kimutatni (3.25. (a) ábra). Ezek a mérések részben alátámasztják azt a feltételezést, hogy az üzemből a nyitott nyílászárókon keresztül a 2,4-diklór-fenol igen hatékonyan kerülhet ki az üzemen kívüli légterbe.



3.24. ábra: A 2,4-diklór-fenol azonosítása egy, a 3-as mérőhelyen felvett spektrumból
a) a 2,4-diklór-fenol referencia spektruma; b) a mintaspektrum



3.25. ábra: Légszennyezők koncentrációjának változása a 3-as mérőhelyen

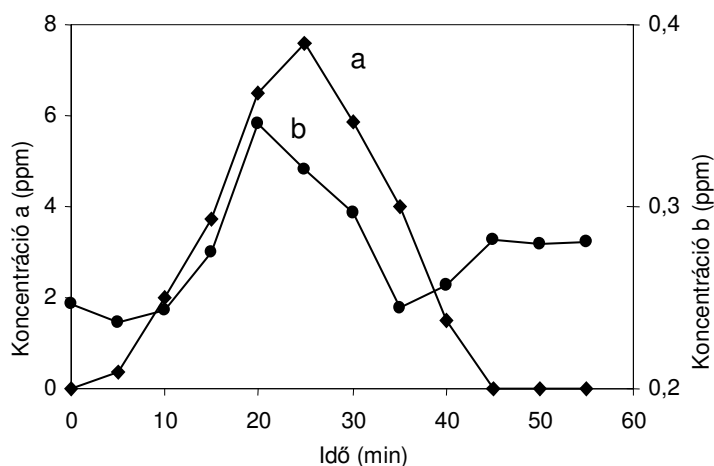
- a) a 2,4-diklór-fenol koncentrációja szellőztetés nélkül, b) a 2,4-diklór-fenol koncentrációja szellőztetés mellett, c) az ammónia koncentrációja szellőztetés nélkül

A 3-as mérőhelyen Tedlar mintavevő zsákokba pontszerű mintát is vettünk a terepi méréseink során „használt” fényút nyomvonalában. Ennek analízis eredményét foglalja össze a 3.8. táblázat. A 2,4-diklór-fenol koncentrációja igen alacsonynak adódott, de ez – a mintavételi hely helytelen megválasztása vagy a mintavételi eszközök falán való adszorpció miatt – nem valós koncentráció. Az ammóniát, amelyet szintén meghatároztunk az *in situ*, terepi mérések során (3.25. (c) ábra), hasonló okokból nem tudtuk a laboratóriumban kimutatni, azonban két további új komponenst (hangyasav, formaldehid) határoztunk meg, amelyek koncentrációja a nyílt fényutas mérések kimutatási határai alá estek. A légkör állandó komponenseinek koncentrációja átlagosnak mondható.

3.8. táblázat: A vákuumdobszűrők mellett vett pontszerű minta analízis eredménye

Komponens	Sáv (cm ⁻¹)	Koncentráció (ppm)
Szén-dioxid	732-738	350
Szén-monoxid	2188-2204	1,428
Metán	3019	1,942
Dinitrogén-oxid	2224	0,381
Hangyasav	1106	0,233
Metanol	1034	0,119
2,4-diklór-fenol	1193	0,065
Formaldehid	2720-2990	0,410

Az 1-es mérőhelyen üstmaradék átfejtés közben mértük, hogy mely egyéb komponensek jelennek meg ilyenkor a csarnok légterében. Az eredmények alapján kiderült, hogy a 2,4-diklór-fenol viszonylag alacsony koncentrációja csak kis mértékben emelkedett az adott mérési helyen, azonban a hidrogén-klorid a levegőben átmenetileg viszonylag nagy koncentrációban jelent meg (3.26. ábra), de a szellőztetés hatására hamar el is tűnt az üzemsz rész légteréből. Fontos megjegyezni, hogy a hidrogén-klorid olyan reaktív komponens, amelynek mérésére a nyílt fényutas FTIR az egyik legmegbízhatóbb technika.



3.26. ábra: A 2,4-diklór-fenol és a hidrogén-klorid koncentrációjának változása a klórozó üzemben az üstmaradék átfejtése közben (a-HCl, b-2,4-diklór-fenol)

Összegzésül elmondható, hogy a kellemetlen szagért elsősorban felelőssé tehető komponens eloszlása az üzem egyes részein kiválóan nyomon követhető volt (3.9. táblázat), legnagyobb mennyiségben a vákuumdobszűrők ill. a reaktorok környezetében találtuk a levegőben. Az üzemből (az elszívott és tisztított üzemi levegőről, amely a kéményen keresztül távozik nincs információnk) a déli oldalon található nyílászárókon keresztül távozik, hiszen azok nyitva tartása mellett az üzemben lecsökken a mérhető érték, szélsőséges esetben közel az egy tizedére. Az üzemen belül azonban mindig mérhető mennyiségben van jelen az intenzív emisszióknak köszönhetően. A mérések alapján megállapítható, hogy a teljesen kiszellőztetett csarnokban a nyílászárók bezárása után kb. 20 perc alatt nőtt a hatszorosára a 2,4-diklór-fenol koncentrációja és 1,25 ppm körüli átlagos koncentrációértékre állt be (3.25. ábra). Az üzemszarnok körül a déli oldalon tudtuk detektálni a 2,4-diklór-fenolt a detektálási határ közelében, azonban ha a nyílászárók hosszára számoljuk ki az átlagkoncentrációt, akkor a szellőztetett üzemihez igen hasonló értéket kapunk, tehát az üzemből a nyitva tartott nyílászárókon kerül ki a környezetbe ez a komponens.

3.9. táblázat: 2,4-diklór-fenol átlagkoncentrációk az egyes mérőhelyeken

Mérőhelyek	Fényúthossz (m)	2,4-D koncentráció (ppm)	Kimutatási határ (ppm)
1. (klórozó)	16	0,85-1,30	0,05
1. (klórozó) szellőztetés mellett	16	0,37-0,65	0,05
2. (reaktorok)	9	1,51-1,75	0,06
3. (vákuumdobszűrők) szellőztetés nélkül	30	0,95-1,61	0,02
3. (vákuumdobszűrők) szellőztetés mellett	30	0,24-0,44	0,02
3. (vákuumdobszűrők)	30	0,76-1,16	0,02
4. (savazó)	9,3	0,27-0,54	0,10
5. (aminozó)	6	-	0,10
6. (az üzem déli oldala)	45	0,07-0,12	0,01
7. (az üzem északi oldala)	45	-	0,01
8. (az üzem keleti oldala)	24	-	0,02

A nyílt fényutas FTIR méréseinkkel tehát sikeresen rámutattunk az üzemben történő kritikus kibocsátásokra és a gyártás kritikus lépéseire, és a 2,4-diklór-fenol környezetbe kerülésének a legfőbb okára.

3.2.3.2. Szennyvízülepítő medencék vizsgálata [S3]

Fűzfőgyártelepen, vegyipari üzemek két különböző szennyvíz előülepítő medencéjét vizsgáltuk. Mind az extraktív, mind a nyílt fényutas módszereket alkalmaztuk, és összehasonlítottuk az alkalmazás során tapasztalható előnyeiket, illetve a mérések során felmerülő nehézségeket.

3.2.3.2.1. A mérések célja

Mivel a laboratóriumi mérésekben már nagyobb tapasztalattal rendelkezünk ezért párhuzamosan a nyílt fényutas mérésekkel mintákat is vettünk, amelyeket hosszú fényutas gázküveták segítségével elemeztünk, majd a mérési eredményeket összehasonlítottuk, annak tudatában, hogy bár a légköri diffúziós tulajdonságokat ideálisnak állapítottuk meg, a mért eredmények eltérése a mintavételezés módjából is adódhat. A pontszerű minták (főként gázkromatográfiás elemzéssel) és a nyílt fényúton mért eredmények összevetése nem teljesen

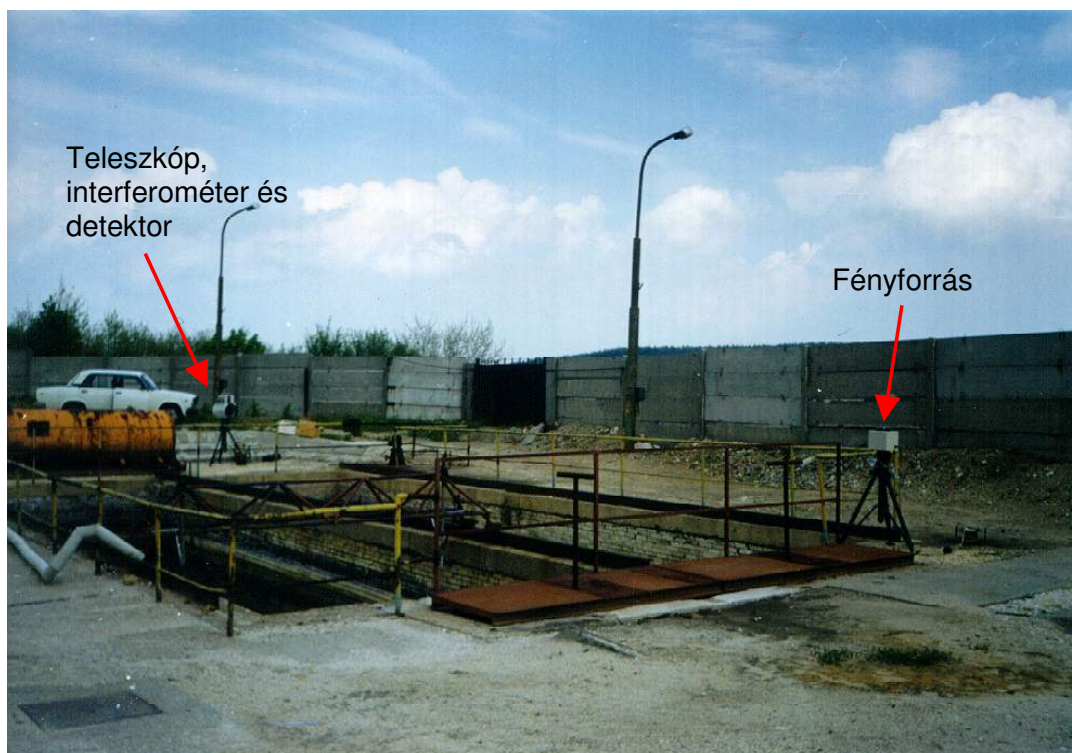
új keletű, több tanulmány is foglalkozott ilyen jellegű problémákkal,^[279, 280] és eredményeik szerint számos esetben különbségeket találtak (15-30 %) a két módszerrel meghatározott koncentrációk között, viszont több esetben igen jó egyezéseket állapítottak meg.^[280-282]

A rendelkezésünkre álló irodalom, és tapasztalataink alapján a nyílt fényutas és extraktív hosszú fényutas módszereket összehasonlítottuk. Ez az összevetés az FTIR technikák gyakorlóit, vagy egy adott légszennyezés mérési feladat elő álló szakemberei számára hasznos információkat szolgáltathatnak, magyarázatot adhatnak az eredmények hibájára, illetve megmutathatják annak forrását.

3.2.3.2.2. *A mérések kivitelezése*

A méréseket Fűzfőgyártelepen végeztük, két különböző rendeltetésű medencénél. Az egyik medencénél egy herbicid, nevezetesen a metaloklór gyártása során keletkező szennyvíz fölötti légtérben vizsgáltuk, hogy szennyezőként megjelennek-e az elméletileg a gyártástechnológia során visszanyert szerves anyagok. A másik medencénél a gyártelep több helyéről származó szennyvíz fölött az oltott mésszel történő semlegesítés után a levegőbe kerülő komponensek koncentrációit mértük.

Mindkét helyen mintákat vettünk, amelyeket a laboratóriumban elemeztünk, és a helyszínen *in situ* nyílt fényutas méréseket is végeztünk. Ez utóbbi rendszert a bistatikus elrendezésben használtuk (3.27. ábra), háttértechnikának pedig a 1.3.2.2. fejezetben leírt ún. upwind/downwind módszert használtuk.



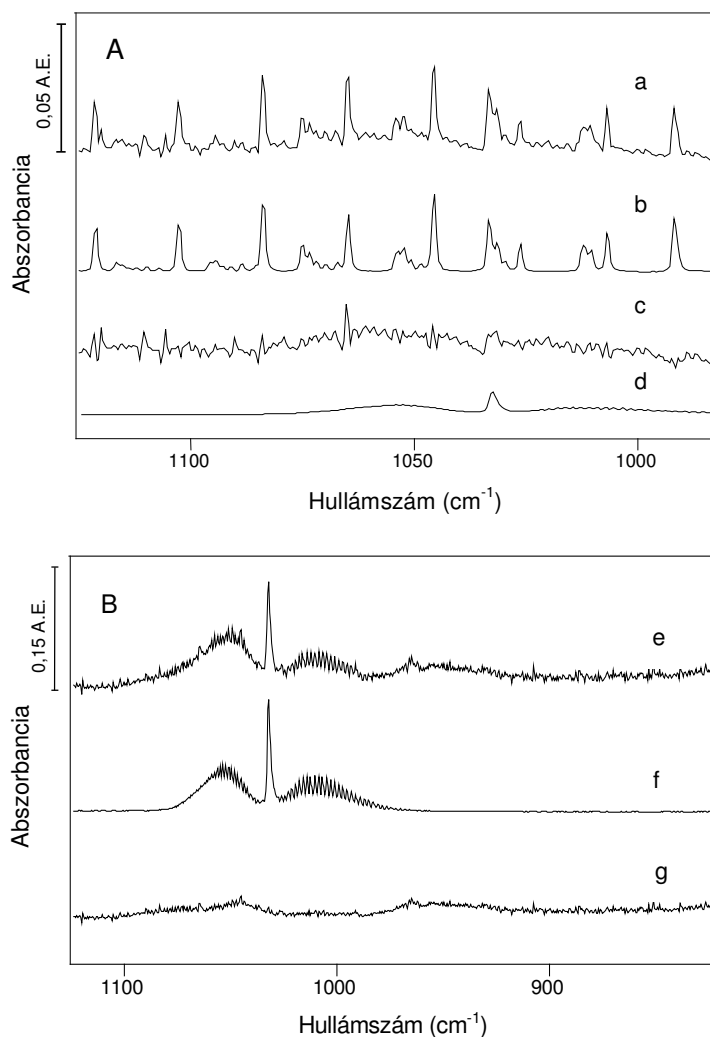
3.27. ábra: Nyílt fényutas FTIR rendszer elhelyezése egy szennyvízülepítő medencénél

3.2.3.2.3. Mérési eredmények

A terepi és laboratóriumi mérések spektrumait (2.13. és 2.14. ábrák) összehasonlítva a különbség egyértelmű. A laboratóriumi spektrumok jel/zaj viszonya 50-100-szor nagyobb, mint a nyílt fényúton felvett spektrumoké, annak ellenére, hogy a laboratóriumi spektrumok $0,5 \text{ cm}^{-1}$ -es spektrális felbontással készültek. A különbség több tényező hatása:

- az úthosszkülönbségek (17 illetve 360 méter),
- az eltérő felvételszámok (*number of scans*),
- a nyílt fényúton folyamatosan változó körülmények,
- a két interferométer minőségbeli eltérése (a laboratóriumi javára).

A nyílt fényutas és a gázcellában felvett xilol spektrumokhoz hasonlóan alakul a metanol színeképek minőségi különbsége (3.28. ábra). A terepi spektrumokon ráadásul az ammónia és a metanol elemzésre használt sávjának a Q-ágai egymással átfednek, így az ammónia kivonása további zajt visz a színeképre ebben a tartományban, így rendkívül rossz minőségű spektrumból végezhetjük az elemzést, kis precizitással. A laboratóriumi színeképen (3.28.B ábra) gyakorlatilag a metanol sávja dominál ebben a tartományban mivel az ammónia a mintavételezés, szállítás és a mérés során „elveszett”. Az abszorbancia spektrum jel/zaj viszonya nagyon jónak mondható.



3.28. ábra: A és B

a) A metanol ($105 \mu\text{g m}^{-3}$) meghatározása terepen (40 m nyílt fényút, 1 cm^{-1} felbontás, 16 scan), b) az ammónia referencia spektrum, c) a maradék az ammónia színképi kivonása után, d) a metanol referencia spektrum, e) a metanol ($209 \mu\text{g m}^{-3}$) meghatározása a laboratóriumban (360 m fényúthosszú gázcella, $0,5 \text{ cm}^{-1}$ felbontás, 256 scan), f) a metanol referencia spektrum, g) a maradék spektrum a metanol színképi kivonása után

A mérési eredmények részletes közlésétől eltekintenek, csak néhány, a fontosabb következtetések levonásához szükséges eredményt tüntetünk fel.

A koncentráció-meghatározás precizitása a kivonási faktor precizitásán alapszik. Öt független faktort határoztunk meg, majd a koncentrációértékekre ez alapján szórást adtunk meg (3.10. táblázat). A meghatározott koncentrációk és szórások alapján egyértelműen látszik, hogy a mérések precizitása nem túl nagy azokban az esetekben, ahol a sávok nagysága közel esik a zaj szintjéhez.

3.10. táblázat: A szennyvíztisztító telepen detektált vegyületek koncentrációi és kimutatási határa egy adott napra

Komponensek	Koncentráció $\pm s_D$ (mg m^{-3})		Relatív szórás (%)		Kimutatási határ (mg m^{-3})	
	OP*	Ext.*	OP	Ext.	OP	Ext.
<i>m</i> -xilol	5,64 $\pm$ 0,35	6,337 $\pm$ 0,026	$\pm$ 6,1	$\pm$ 0,4	1,880	0,251
<i>p</i> -xilol	4,51 $\pm$ 0,35	3,739 $\pm$ 0,100	$\pm$ 7,7	$\pm$ 2,7	3,327	0,382
ammónia	0,235 $\pm$ 0,017	-	$\pm$ 3,7	-	0,033	-
metanol (A medence-17m)	0,183 $\pm$ 0,069	0,214 $\pm$ 0,004	$\pm$ 38	$\pm$ 1,8	0,069	0,003
metanol (B medence-80m)	0,128 $\pm$ 0,013	0,188 $\pm$ 0,004	$\pm$ 10	$\pm$ 2,8	0,014	0,003

* OP- nyílt fényutas módszer; Ext. - extraktív módszer

A 3.11. táblázatban egy szennyvízülepítő medence mellett mért vegyületek és azok koncentrációi vannak feltüntetve egy olyan napon, amikor az üzemi termelés leállításra került. A leállás után sikeresen követtük nyomon az egyes komponensek koncentrációinak csökkenését a nyílt fényutas technikával. Egy bizonyos időpontban mintavevő zsákban mintát is vettünk, így alkalmunk nyílt az eredmények összehasonlítására is.

3.11. táblázat: Egy szennyvízülepítő medence mellett mért szennyezők koncentrációi egy üzemi leállás közben.

17 méteres nyílt fényút									360 m cella
Komponensek	Koncentráció (mg m^{-3})								
	Időpont								
	13:00	13:30	14:00	14:30	15:00	15:30	16:00	16:30	~13:30
<i>m</i> -xilol	5,55	4,12	4,16	3,86	3,9	3,68	2,90	2,60	3,29
<i>p</i> -xilol	2,17	1,95	1,95	1,78	1,78	1,47	-*	-	2,17
Izopropanol	0,61	0,44	0,54	0,34	0,34	0,34	-	-	0,47
Metanol	0,09	0,09	-	-	-	-	-	-	0,17

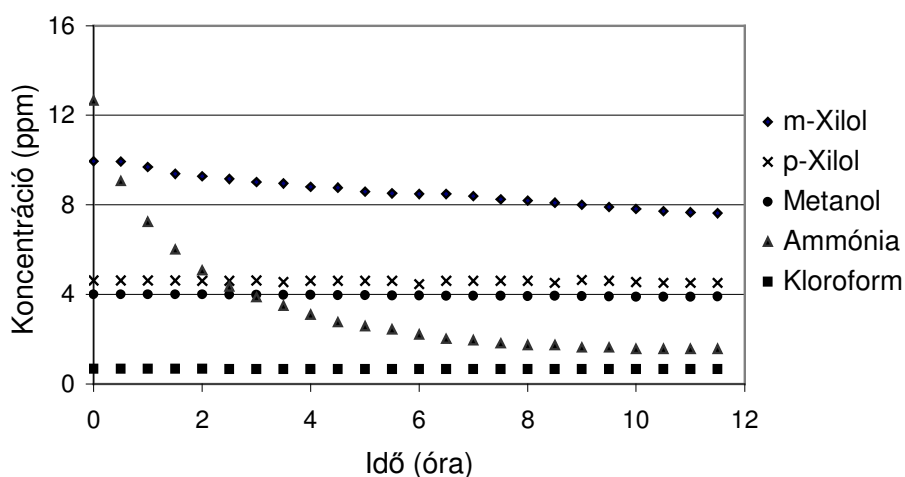
*kimutatási határ alatt.

Az atmoszféra állandó összetevőinek koncentrációja a 3.11. táblázatban nincsenek feltüntetve, de a laboratóriumban meghatározott koncentrációk (metán: 1,27, CO: 0,56 és dinitrogén-oxid 0,5 mg m^{-3}) jó egyezést mutatnak a mesterséges háttérspektrum használatával a nyílt fényutas spektrumokból meghatározott értékekkel (metán: 1,23, CO: 0,52 és dinitrogén-oxid 0,55 mg m^{-3}). Ezek az adatok nagyon jól használhatók a mérési eredmények

helyességének az ellenőrzésére, mert e vegyületek koncentrációi nagyon hasonlóak a teljes légkörben. Főként a dinitrogén-oxid koncentrációja szinte változatlan, a légkörben való hosszú tartózkodási idejének (kb. 120 év) köszönhetően.

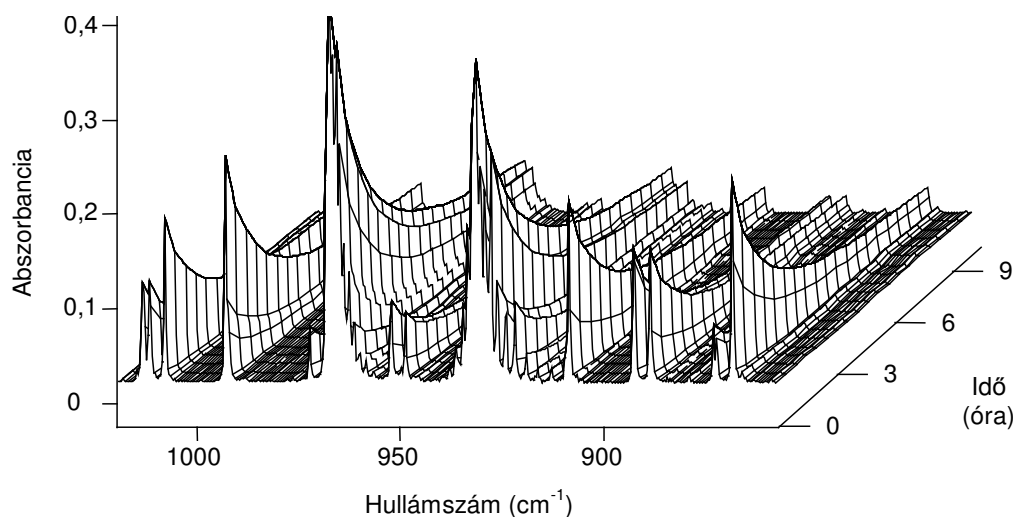
3.2.3.2.4. A falhatás és a memória-effektus tanulmányozása

A mérések során tapasztalható ammónia „veszteségek” miatt a gázcellánk falhatását részletesebben is tanulmányoztuk. Az alkalmazott 25,7 méter fénýúthosszú gázcellába vákuumrendszer segítségével ismert mennyiségű komponenst töltöttünk, majd azt a labor levegőjével légköri nyomásig töltöttük. A bemért anyagok koncentrációjának változását 12 órán keresztül vizsgáltuk, minden 30. percben felvett spektrumok alapján. A vizsgált komponensek koncentrációjának változását szemlélteti a 3.29. ábra.

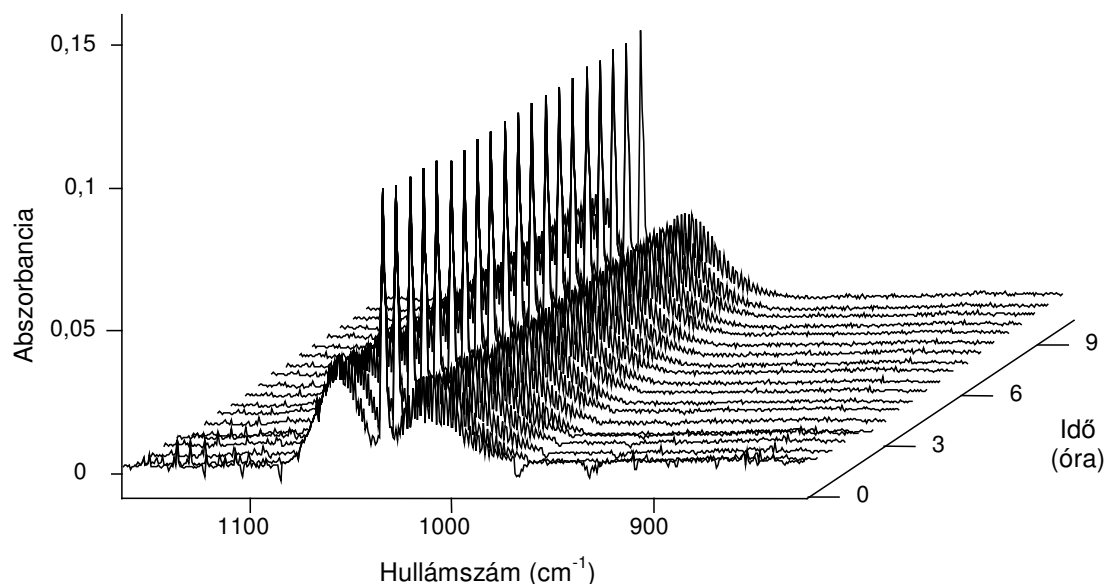


3.29. ábra: A mérések során detektált vegyületek koncentrációjának változása a hosszú fénýutas gázcellában a cella falhatásának tanulmányozása során

Az ammónia koncentrációja csökkent a legdrasztikusabban (3.29. és 3.30. ábra), az egyéb anyagok vesztesége ennél lényegesen kisebb volt. Például az első két óra után a veszteség 60 % volt az ammónia, 6, 7 % *m*-xilol, 1,5 % kloroform, 0,2 % *p*-xilol és 0 % metanol esetén. Poláros molekuláról lévén szó, meglepő a metanol koncentrációjának állandósága (3.31. ábra), de Richardson és munkatársai^[70] is hasonló eredményt kaptak ugyanilyen jellegű vizsgálataik során.



3.30. ábra: Az ammónia színképe a 12 órás falhatás vizsgálat alatt („dróthálós nézet”)



3.31. ábra: A metanol színképe a 12 órás falhatás vizsgálat alatt

Általában elmondható, hogy a mintavétel és a mérés közt eltelt időnek a lehető legrövidebbnek kell lennie a falhatás minél eredményesebb kiküszöbölése érdekében. Ha erősen poláros, reaktív vagy alacsony gőznyomású szerves gőz komponenseket szeretnénk meghatározni, akkor a nyílt fényutas módszer lényegesen jobb választás, de ha az extraktív technikát áll módunkban használni, akkor dinamikus mintavételezést célszerű alkalmazni.^[283] Ezeknek a komponenseknek a kalibrálására szintén dinamikus, átáramlásos rendszereket kell használni.^[67, 69] Célszerű azonban az egyes komponensek viselkedését ismerni az alkalmazott

rendszerben, hiszen a poláros metanol molekula kiválóan meghatározható egy statikus rendszerben is.^[70]

Vizsgálataink során alkalom nyílt egy másik nehézség, az ún. memória-effektus tanulmányozására is. Miután az ammónia nagy része a gázcella falán adszorbeálódott, többszöri öblítés után vizsgáltuk a koncentrációjának alakulását. Hat napon keresztül tartó folyamatos 0,13-1,13 Pa szívás után, levegővel légköri nyomásra töltött gázcellában még mindig $40,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ammóniát határozhattunk meg 10 perc elteltével, és $111 \mu\text{g m}^{-3}$ -t 120 perccel a levegővel való feltöltés után. Ez az effektus tehát a mintánkban nem létező komponensek, illetve hibás koncentrációk meghatározásához vezethet. A falakon adszorbeálódott anyagokat csak többszöri öblítés, és a cella falának melegítésével lehet eltávolítani (lásd még a német nyílt fényutas FTIR szabvány^[284] kalibráció gázcellával fejezetét).

3.2.3.2.5. Az extraktív és nyílt fényutas módszerek összehasonlítása

A 3.12. táblázatban összefoglaltuk a szennyvízülepítő medencék mellett kivitelezett mérések alapján a nyílt fényutas és extraktív módszerek legfontosabb előnyeit, illetve a mérések során felmerülő nehézségeket. A táblázat segítségével szolgálhat egy-egy adott feladathoz a legmegfelelőbb mérési módszer kiválasztásához.

3.12. táblázat: Az extraktív és nyílt fényutas módszerek összehasonlítása

Előnyök		Eredmények		EXTRAKTÍV MÓDSZER
		Általában	Ebben a munkában	
Állandó mintaösszetétel (több interferogram akkumulálható) Elérhető hosszú fényút (360 m) Egyszerűbb háttér-spektrum felvétel		Jó minőségű spektrumok Könnyű azonosítás, alacsony kimutatási határok	A metanol, <i>m</i> -xilol és <i>p</i> -xilol alacsony kimutatási határai A koncentráció meghatározás hibája: $\pm 3\%$ alatt Azonosítatlan komponens, a kloroform detektálása	EXTRAKTÍV MÓDSZER
Hátrányok				
A mintavételi eljárás, szállítás A gázcellák evakuálása illetve feltöltése Falhatás		Reaktív, labilis és nagyon poláris komponensek nem detektálhatók, vagy ezekre a komponensekre hibás koncentrációk	Folyamatos levegő monitoring nem volt megvalósítható. Az ammóniát nem lehetett kimutatni (csak egy esetben, a nyílt fényutas mérési eredményhez képest 2%-nyi koncentrációban)	NYÍLT FÉNYUTAS MÓDSZER
Előnyök				
Nincs szükség a mintavételi procedúrára		Falhatás nem lép fel, memória-effektus nincs <i>In situ</i> mérések Folyamatos monitoring	A metanol, <i>m</i> -xilol, <i>p</i> -xilol és a meglehetősen poláros ammónia igen jó időfelbontással folyamatosan monitorozható volt	NYÍLT FÉNYUTAS MÓDSZER
Hátrányok				
A légkör gyors fluktuációja miatt rövid mérési idő szükséges (kevesebb interferogram akkumulálható) A fényúthossz magnövelése korlátozott a vizsgált objektum méretei miatt Időjárás függés		Meglehetősen zajos terepi spektrumok A koncentráció- meghatározás nagy bizonytalansága	A koncentráció-meghatározás precizitása olykor $\pm 60\%$ volt A megfelelő háttér-spektrum kiválasztása meglehetősen nehéz volt Mérések csak megfelelő időjárási körülmények között voltak kivitelezhetők	

3.2.4. Dohányfüst és dohányfüstös beltéri levegő vizsgálata [S6]

A beltéri levegő talán legjelentősebb szennyezője a dohányfüst. Gázkromatográfiával, különböző detektálási módszerekkel és tömegspektrométerrel gyakorlatilag több ezer komponenst detektáltak már a dohányfüstben,^[pld. 285-290] de az infravörös spektrometria is jelentős módszer az elemzés területén, hiszen szimultán lehet a komponensek koncentrációját folyamatosan nyomon követni.^[291-296]

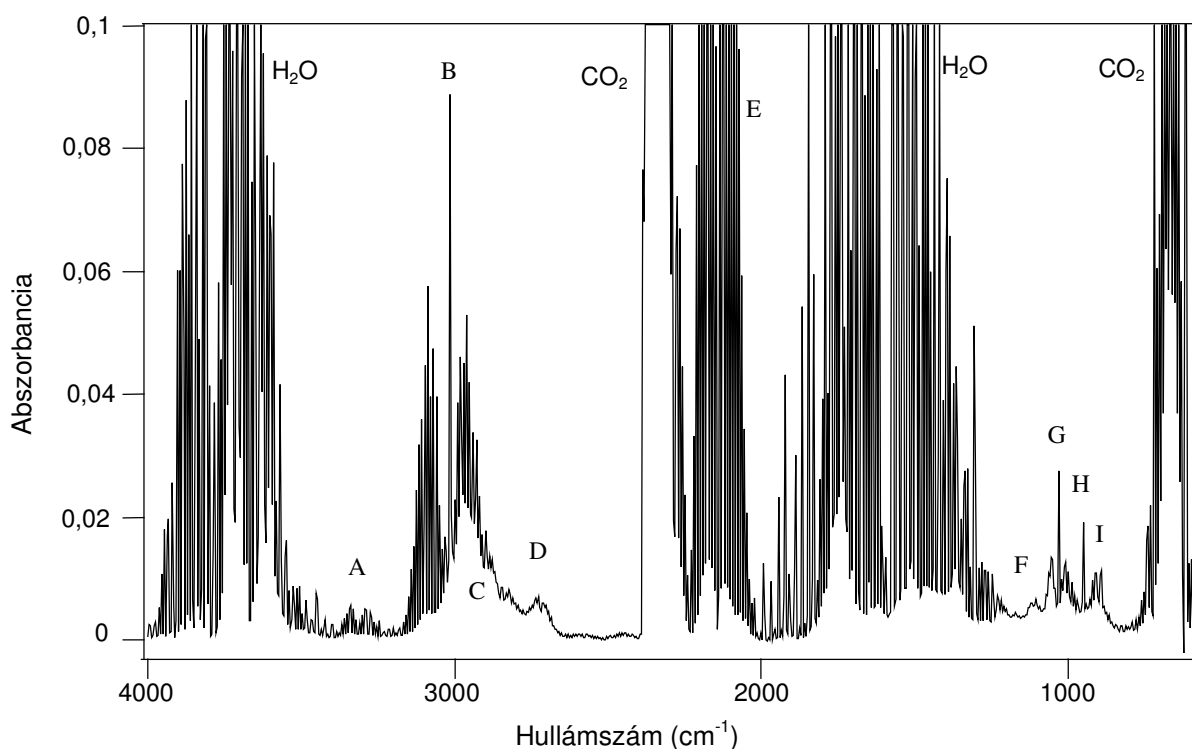
Dohányfüst FTIR spektrometriás analízisével ezért nem az újabb komponensek detektálása volt munkánk fő célja. Számos tanulmány^[pld. 297-300] jelent meg arról, hogy a dohányzók miért választják az alacsonyabb nikotin és kátránytartalmú cigarettákat és a felmérésekben a megkérdezettek nagy része azt a választ adta, hogy kevésbé gondolják károsnak az „light” névjeggyel megjelölt termékeket. A WHO jelentése^[301] szerint azonban a kevesebb nikotin és kátránytartalmú cigaretták nem jelentenek kisebb kockázatot az egészségre (méréseink megkezdése után Magyarországon az EU-szabályozásokkal összhangban már megtiltották a cigaretták „light” megjelöléssel való forgalomba hozatalát). Az ilyen cigarettákat szívó dohányosok ugyanis változtatnak cigarettaszívási szokásaikon, és a káros anyagoknak a bevitele a szervezetbe hasonló mértékű, mint a normál cigarettákat szívóké. Ezt támasztják alá a szervezetben kimutatható ún. biomarker vegyületek vizsgálata, amelyet vér, vagy vizeletminták vizsgálata alapján határoznak meg. A közelmúltban megjelent ilyen jellegű vizsgálatokkal foglalkozó tanulmányok^[302, 303] nem állapítottak meg szignifikáns különbségeket a „light” és a „normál” cigarettákat szívók szervezetében található biomarker vegyületek koncentrációjában.

Munkánk során egy egyszerű mintavételi technikával azt vizsgáltuk, hogy a különböző erősségű (különböző nikotin és kátránytartalmú) cigaretták füstjében mérhető gázok koncentrációjában van-e jelentős különbség. Egyetlen cigarettából csak a gyújtás utáni második „slukkot” vizsgáltuk, ám a megfelelő következtetések így is levonhatók, hiszen Maddox vizsgálataiból^[291] kitűnik, hogy a cigaretta összes slukkjának vizsgálatakor a komponensek koncentrációja nem véletlenszerűen, hanem lineárisan változik slukkról-slukkra.

A nyílt fényutas rendszerrel lehetőségünk volt modellezni egy dohányfüstös termet is, amelyben a kilélegzett és a mellékfüst együttesen, illetve csak a kilélegzett füst volt jelen.

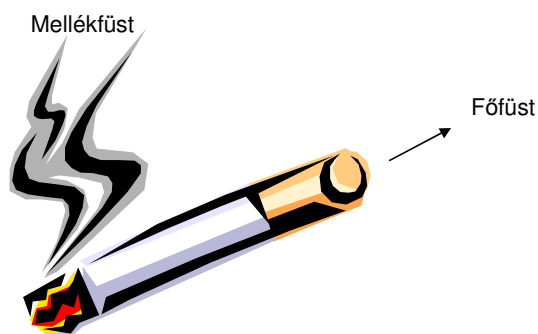
3.2.4.1. A mérések kivitelezése

Az extraktív méréseket a 2.1.1. fejezetben ismertetett mérőrendszeren végeztük, egy egyszerű 10 cm-es gázküvetta segítségével. A színeképeket a $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban rögzítettük $0,5\text{ cm}^{-1}$ -es felbontással, mérésenként 64 felvétel átlagolásával. Egy tipikus dohányfüst spektrumot tüntettünk fel a 3.32. ábrán (az abszorbancia skála maximumát $0,1\text{ A.E.}$ -nek választva, amely alatt a Lambert-Beer-törvény bizonyosan érvényes minden molekulára). A színeképen már ilyen nagyítás mellett is majdnem minden vizsgált komponens sávja jól láthatóan elkülöníthető. A mennyiségi elemzést színeképi kivonással végeztük.



3.32. ábra: Egy tipikus dohányfüst (főfüst) spektrum. Jelölések: A – HCN, B – metán, C – a nem metán szénhidrogének (NMHC), D – acetaldehid, E – CO, F – acetaldehid, G – metanol, H – etilén, I – izoprén.

A cigarettát a gázküvetta-hoz egy csiszolatos üvegszipkán keresztül csatlakoztattuk a meggyújtás után, majd az előzetesen evakuált cella csapjának a határozott megnyitásával pontosan mindig 125 ml mintát vettünk a cigaretta főfüstjéből (3.33. ábra). Bár ez a mintavételezés nem tűnhet túl egzaktnak, ám a dohányzó vagy a dohányzógép (a cigaretták minősítésénél használatos) cigaretta szívásánál mindenképpen reprezentatívabb, mert a füstöt – mint a dohányzó – közvetlenül a vizsgált térbe juttatjuk.



3.33. ábra: Cigarettafüst típusok

3.2.4.2. Mérési eredmények

A vizsgált cigaretták dobozon feltüntetett nikotin és kátránytartalmát a 3.13. táblázatban a detektált vegyületeket és az elemzésre használt tartományokat illetve sávokat a 3.14. táblázatban adtuk meg.

3.13. táblázat: A vizsgált cigaretták névleges kátrány és nikotin tartalma

	<i>King Size</i>	<i>Extra Light</i>	<i>Super Light</i>	<i>Ultra Light</i>
<i>Kátrány / mg</i>	12	8	5	3
<i>Nikotin / mg</i>	0,8	0,6	0,4	0,3

3.14. táblázat: A vizsgált komponensek, és az elemzésre használt tartomány, illetve sávok

Komponens	Hullámszám (cm⁻¹)
metán	3000-2500
etán	3050-2900
acetaldehid	2900-2600
szén-monoxid	2250-2050
nitrogén-monoxid	1876 (Q-ág)
ammónia	970-920
metanol	1033 (Q-ág)
etilén	950 (Q-ág)
izoprén	900 (Q-ág)
propilén	913 (Q-ág)
hidrogén-cianid	712 (Q-ág)

Minden cigarettával legalább hat párhuzamos mérést végeztünk. Az eredmények relatív szórása minden cigaretta minden komponensét figyelembe véve 20 % alatt maradt, ami a

mérés viszonylag jó reprodukálhatóságát mutatja. A 3.15. táblázatban a Super Light jelzésű cigarettára adtuk meg a koncentrációértékeket móltört formájában.

3.15. táblázat: A Super Light cigaretták elemzésekor a főfüstben mért komponensek koncentrációja az összes mért komponens %-os eloszlásában (móltört)

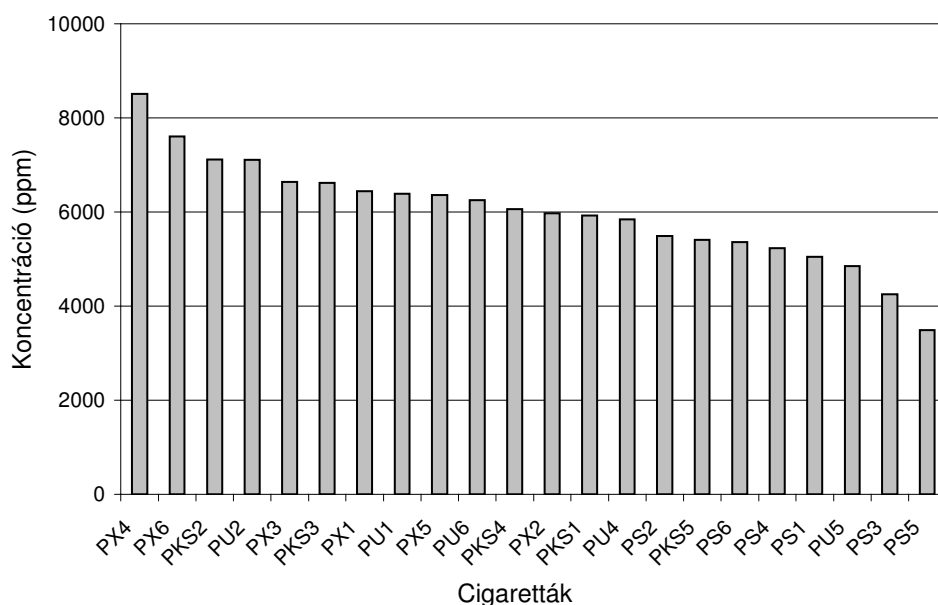
	Koncentráció (%)						Átlag	Szórás,	Rel. szórás, %
	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS6			
metán	13,2	12,1	14,5	13,9	15,2	13,2	13,7	1,1	8,1
etán	3,0	2,9	3,5	3,2	3,6	3,2	3,2	0,3	7,9
acetaldehid	2,9	3,1	3,1	3,3	3,3	3,3	3,2	0,2	5,3
CO	74,2	74,2	71,9	72,5	69,9	73,2	72,6	1,6	2,3
metanol	2,2	2,7	2,5	2,8	3,1	2,6	2,7	0,3	10,6
etilén	1,2	1,2	1,2	1,2	1,4	1,2	1,2	0,1	6,3
izoprén	0,9	0,8	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	0,1	16,8
propén	0,6	0,8	0,8	0,7	0,8	0,7	0,7	0,1	10,9
HCN	1,0	1,2	1,2	1,0	1,0	1,1	1,1	0,1	7,3
NO	0,8	1,0	0,8	0,8	1,0	0,8	0,9	0,1	13,9

Ha különböző erősségű cigaretták esetén mért átlagértékeket szemügyre vesszük (3.16. táblázat), akkor kiderül, hogy a két legerősebb cigaretta mindig az első két hely (legmagasabb koncentrációk) valamelyikén szerepel. A cigaretták között a legnagyobb különbség az NO koncentrációban van 42 %-kal, a legkisebb a CO-tartalom esetén: 20 %. Az átlagos különbség 28 %, ami valamivel nagyobb, mint az eredmények szórása, így nem meglepő, hogy statisztikai módszerekkel (PCA, t-próba, alakfelismerés) a cigaretták között szignifikáns különbséget nem lehet tenni. Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy a cigaretták szívásakor az általunk mért gázokból közel azonos dózist kap a dohányzó, a cigaretta erősségétől függetlenül.

3.16. táblázat: A főfüstben mért átlagkoncentrációk

Komponens	Koncentráció / ppm			
	King Size	Extra Light	Super Light	Ultra Light
metán	1206,1±134	1097,7±115,8	896,1±84,5	1064,8±218,9
etán	272,8±23,9	294,2±53,1	211,9±21,7	224,9±33,3
acetaldehid	271,5±48,2	329,7±96,9	209,5±31,4	245,5±74,8
CO	6226,9±658,8	6919,8±948,4	4811,8±781,2	5837,7±962,5
metanol	212,9±24,6	246,9±40,7	175,1±26,0	168,1±49,7
etén	103,9±14,0	123,1±38,4	81,5±9,3	108,0±36,8
izoprén	47,2±11,7	54,8±13,8	46,2±11,0	66,2±27,6
propén	62,2±6,0	71,1±19,0	47,8±7,0	56,5±16,3
HCN	95,0±13,5	122,6±42,8	70,7±11,9	91,7±43,4
NO	96,2±14,6	83,5±23,2	57,4±10,4	75,7±24,9

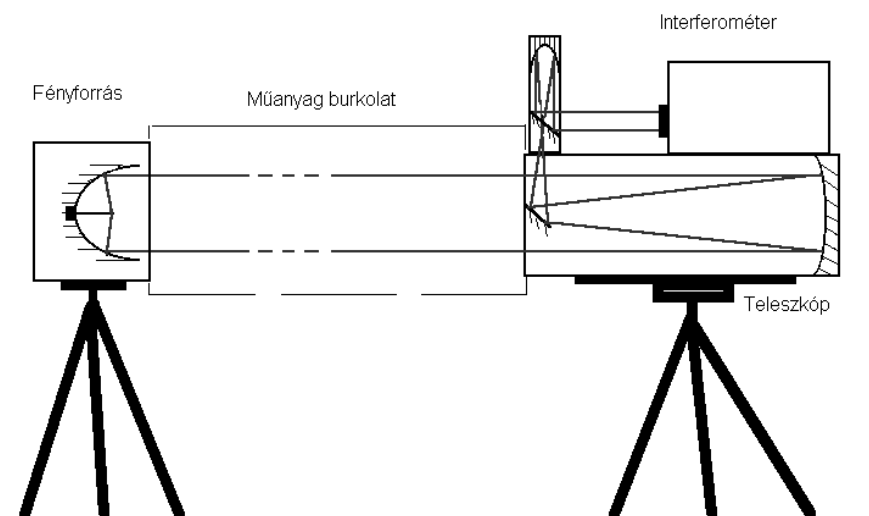
Érdeemes még megnézni, hogyan alakul a CO koncentrációja minden egyes vizsgált cigaretta esetén (3.34. ábra). Ma már a cigaretták dobozán a standardizált körülmények között mért CO értékek is fel vannak tüntetve egy szál cigarettára számolva. Ha feltételezzük, hogy a dobozon feltüntetett CO értékek arányosak a kátránytartalommal (ahogyan az ma már a cigarettákon fel is van tüntetve), akkor a King Size cigaretták esetén körülbelül négyszer akkora koncentrációértékeket kellene mérnünk. Ezzel szemben a méréseink alapján gyakorlatilag a CO koncentrációk alapján sem lehet valós sorrendet felállítani a cigaretták között.

**3.34. ábra:** Szén-monoxid koncentráció egy “slukk” cigarettában

(Jelölés: P-főfüst, KS-king size, X-extra light, S-super light, U-ultra light)

3.2.4.3. Füstös terem modellezése

A nyílt fényutas módszer, és egy műanyag cylinder segítségével egy füstös szobát is modelleztünk (3.35. ábra). Két darab cigarettát szívunk el úgyelve arra, hogy mind a mellékfüst (3.33. ábra), mind a tüdőből kifújt füst a cylinderbe kerüljön. Második esetben ugyanezt a kísérletet ismételtük meg, de ezúttal a mellékfüstöt nem engedjük a cylinderbe kerülni. Az eredmények (3.17. táblázat) egyértelműen mutatják, hogy a tüdőben ill. a légcsőben ezek a gázok adszorbeálódnak, részben elreagálnak, egy részük pedig folyamatosan hosszabb időn keresztül kerülnek ki a szervezetből. [288, 304]



3.35. ábra: A mérőrendszer összeállítása a kifújt és mellékfüst illetve a kifújt füst önálló vizsgálatára

3.17. táblázat: A kifújt és mellékfüst és a kifújt füst analízis eredményei

Komponens	Koncentráció (ppm)		Kimutatási határ
	Kifújt és mellékfüst	Kifújt füst	
Metán	5,01	1,97 (39,3)	0,50
Etán	0,50	n.a.	0,34
Acetaldehid	n.a.*	n.a.	1,5
CO	29,30	7,02 (24)	0,4
Ammónia	6,04	n.a.	0,13
Metanol	1,48	n.a.	0,19
Etilén	1,29	0,25 (19,4)	0,13
Izoprén	0,85	n.a.	0,19
Propén	0,67	n.a.	0,25
HCN	n.a.	n.a.	0,1
NO	n.a.	n.a.	1,00

*nem azonosított komponens

ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozatban és a témájához szorosan kapcsolódó cikkekben összefoglaltam a témához kapcsolódó szakirodalmat. Légköri szennyezők FTIR spektrometriai detektálásának témájában az idézett két cikkünk nyújtja az eddig megszületett összefoglaló cikkek közül a legátfogóbb feldolgozást a mintegy 400 tudományos közleményre való hivatkozással.

A létrehozott laboratóriumban kidolgoztuk a mennyiségi analízis körülményeit, leírtuk a legfontosabb nehézségeket, a felmerülő problémákat, és azok megoldására ill. a csökkentésére módszereket dolgoztunk ki. Rámutattunk, hogy mennyiségi analízis során lényeges, hogy a minta és az elemzéskor használt ismert koncentrációjú vegyületről készült referencia színek felvételekor a nyomás körülmények azonosak legyenek, fontos a frekvencia-eltolódás korrekciója és a kis abszorbanciák használata a Lambert-Beer-törvény alkalmazhatósága miatt.

Rámutattunk az analízist zavaró vízgőz és szén-dioxid sávok okozta problémákra, amelynek megoldására egy új módszert dolgoztunk ki. A mindig nagy koncentrációban jelenlévő atmoszférikus vízgőz és szén-dioxid zavaró elnyelését az ún. árnyékspektroszkópiai módszer segítségével küszöböltük ki. A módszerrel a hosszú fényutas gázküvetében felvett szennyezett levegő minták elemzésekor a vízgőz és szén-dioxid elnyelését a lehető legjobban tudjuk kompenzálni, biztosítva ezzel a szennyező vegyületek kis koncentrációban való kimutatását szinte a teljes spektrális tartományban. A módszer lényege, hogy a szennyező gázokat tartalmazó levegő mintát rövid UV-sugárzásnak vetjük alá, majd az oxidáció után rögzített színeképet használjuk az eredeti mintaspektrum háttérpektrumaként. A hagyományos módszerekkel elérhető kimutatási határokhoz képest az árnyékspektroszkópia alkalmazásával lényegesen csökkentettük néhány illékony szerves vegyület (benzol, toluol, *p*-, *o*- és *m*-xilol, acetone) kimutatási határát. Rámutattunk a módszer alkalmazásának korlátjaira is: nehezen oxidálható vegyületek esetén a módszer nem használható, illetve amennyiben a fotolízis során keletkező ózon és a detektálni kívánt vegyület sávjai átfednek egymással, akkor a spektrum további feldolgozására van szükség. Az árnyékspektroszkópia sikeres alkalmazhatóságát egy konkrét analitikai feladat során mutattam be.

Igazoltuk, hogy a $0,5\text{ cm}^{-1}$ maximális felbontással működő ún. rutin FTIR spektrométerrel is detektálható a forgási finomszerkezet sávjainak a kis mértékű ütközési kiszélesedése, így megoldható a nyomás infravörös színek alapján való meghatározása, amelyre két megoldást dolgoztunk ki. A CLS módszer alkalmazása során a különböző nyomáson felvett kalibrációs spektrumokat hasonlítottuk össze az ismeretlen minta

spektrumával, és a maradék spektrum intenzitás négyzetösszeg minimuma alapján határoztuk meg az ismeretlen nyomást. A CLS módszert speciális mikroanalitikai feladat során alkalmaztuk korszerű gázkisülő lámpák kvarc testében megjelenő gázzárványok szén-monoxid koncentrációjának és a zárványban uralkodó össznyomás meghatározására. A sikeres alkalmazás alapján elmondható, hogy a módszer alkalmas lehet egyéb zárt terekben uralkodó össznyomás roncsolásmentes meghatározására akkor, ha a minta a szükséges infravörös tartományban átereszt és egy megfelelő koncentrációjú, a színekben forgási finomszerkezettel rendelkező komponens jelen van a térben.

A félérték módszer esetében – amely csak nagyon jó minőségű spektrumok esetén alkalmazható – a nyomás sávszélesítő hatását használtuk fel: a kiszélesedés mértékéből határoztuk meg a nyomást. A vizsgált nyomástartományban (0,5-1,5 atm) a sávok alakját elméletileg a Lorentz-függvénnyel lehet a legjobban közelíteni, azonban a $0,5\text{ cm}^{-1}$ -es felbontás mellett a sávalakot a legnagyobb mértékben az interferométer tükrörelmozdulásának úthossza határozza meg, ráadásul a spektrumok feldolgozásához háromszög apodizációt is használtunk, ami szintén jelentős hatással van a sávalakra. A szén-monoxid alapvizsgálathoz tartozó sávjának R-ágára ezért különböző sávalak-függvényeket (Gauss, Lorentz, Voigt, Pearson VII) illesztettünk: a legjobb illesztést a Voigt-függvény esetén kaptunk, amelynek segítségével a kalibrációs színeképeken meghatároztuk az adott nyomáshoz tartozó félértékszélességeket 0,5-1,5 atm nyomástartományban. Az általunk megállapított ütközési sávkiszélesedési koefficiensek az irodalmi értékekkel jó egyezést mutattak. A módszert a kalibrációban szereplő spektrumokra alkalmazva a nyomás meghatározásának hibája 2 % alattinak adódott. A módszert a jövőben nagyfelbontású spektroszkópai adatok (pl. HITRAN,^[30] GEISA^[31]) és elméleti spektrumszámítás alkalmazásával, az időigényes kalibráció elhagyásával szeretnénk továbbfejleszteni.

Miután laboratóriumunkban megteremtettük a korszerű gázanalitika feltételit és a terepi nyílt fényutas rendszer működtetésének módját kidolgoztuk számos gázanalitikai feladatot megoldottunk. Ezek közül csak azok a témák kerültek a dolgozatba, amelyekben a saját módszereinket alkalmaztuk, vagy az infravörös spektrometria más analitikai módszerekkel szemben mutatkozó előnyeit használtuk ki. Méréseket végeztünk ipari környezetben a nyílt fényutas mérőrendszerrel, amelyben egy vegyipari üzemet vizsgáltunk. Megállapítottuk, hogy a legfőbb szennyező és szagkeltő vegyület a 2,4-diklór-fenol, az üzemben belül pedig rámutattunk a kibocsátás szempontjából kritikus helyekre, illetve a környezetbe kerülésének okára. Ipari szennyvízülepítő medencék vizsgálata során főként az extraktív és nyílt fényutas méréseket hasonlítottuk össze. Sikertelenül az üzemben alkalmazott technológia során a

szennyvízből elpárolgó szerves komponensek jelenlétét is kimutatnunk az ülepítő medence fölötti légtérben.

A gázspektroszkópai laboratóriumban módszert dolgoztunk ki a környezetvédelemben használatos palládium-alapú katalizátorok működésének optimalizálására. A reaktorba belépő és kilépő gázáram összetételének folyamatos monitorozásával különböző üzemelési paramétereket (hőmérséklet, gázáram, összetétel, stb.) sikerült optimalizálni.

Dohányfüst analízisét valósítottuk meg az extraktív technika alkalmazásával. Méréseinkben igazolást nyert, hogy a vizsgált gázok (metán, etán, acetaldehid, CO, metanol, etén, izoprén, propén, HCN, NO) inhalációjának szempontjából nem számít, hogy a dohányzó személy milyen erősségű (névleges nikotin és kátránytartalmú) cigarettát szív, azaz a főfüst toxikus gáztartalmában nincs lényeges különbség közöttük. Nyílt fényutas dohányfüstös szoba modellünkkel pedig bemutattuk, hogy a toxikus gázok többsége a szervezetben marad vagy visszatartódik, azaz a „legtisztább” dohányfüst a dohányzó által kifújta füst.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Hanst, P.L.; Hanst, S.T. Gas Measurements in Fundamental Infrared Region. In *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*; Sigrist, M.W. Ed.; Wiley-Interscience: New York, **1994**; 335-466.
- [2] Griffith, D.W.T.; Jamie, I.M. Fourier Transform Infrared Spectrometry in Atmospheric and Trace Gas Analysis. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R.A. Ed.; Wiley: Chichester, **2000**, 1979-2007.
- [3] Russwurm GM, Childers JW In: Chalmers JM, Griffiths PR (eds) Handbook of Vibrational Spectroscopy: Open-path Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Wiley, New York, **2002**, Vol2. 1750-1773
- [4] Spellicy RL, Webb JD In: Chalmers JM, Griffiths PR (eds) Handbook of Vibrational Spectroscopy: Atmospheric Monitoring Using Extractive Techniques, Wiley, New York, **2002**, Vol2. 1721-1749
- [5] Bacsik, Z.; Mink, J.; Keresztury, G. FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods, *Applied Spectroscopy Reviews* **2004**, 39, 295-363.
- [6] Bacsik, Z.; Mink, J.; Keresztury, G. FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. II. Applications, *Applied Spectroscopy Reviews* **2005**, 40, 327-390.
- [7] Mink, J. Optikai spektroszkópia I. Jegyzet, Veszprém, **1993**.
- [8] Levine, I.N., Molecular Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, London, Sidney, Toronto, 1975. 133-135.
- [9] McDowell, R.S. High Resolution Infrared Spectroscopy with Tunable Lasers, In *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* Vol5, Clark R.J.H, Hester R.E. Eds., Heyden and Son Ltd., **1980**.
- [10] Schiff, H.I.; Mackay G.I.; Bechara J. In *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*; Sigrist, M.W. Ed.; Wiley-Interscience: New York, **1994**, 243-244.
- [11] Griffiths, P.R.; Haseth, J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley: New York, **1986**. pp. 24-26. and 338-340.
- [12] Müller, U.; Heise, H.M.; Mosebach, H.; Gärtner, A.G.; Häusler, T. Improved Strategies for Quantitative Evaluation of Atmospheric FTIR Spectra Obtained in Open-path Monitoring. *Field Anal. Chem. Tech.* **1999**, 3, 141-159.
- [13] White, J.U. Long Optical Paths of Large Aperture. *J. Opt. Soc. Am.* **1942**, 32, 285-288.
- [14] Hanst, P.L. Long Path Gas Cells. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Chalmers, J.M., Griffiths, P.R. Eds.; Wiley: New York, **2002**; Vol2, 960-968.
- [15] Chernin, S.M. New Generation of Multipass Systems in High Resolution Spectroscopy. *Spectrochim. Acta A* **1996**, 52, 1009-1022.
- [16] Doussin, J.F.; Ritz, D.; Durand-Jolibois, R.; Monod, A.; Carlier, P. Design of an Environmental Chamber for the Study of Atmospheric Chemistry: New Developments in the Analytical Device, *Analysis* **1997**, 2, 236-242.
- [17] Vitushkin, A.L.; Vitushkin, L.F. Design of a Multipass Optical Cell Based on the Use of a Shift Corner Cubes and Right-angle Prisms. *Appl. Optics* **1998**, 37, 162-165.
- [18] Esler, M.B.; Griffith, D.W.T.; Wilson, S.R.; Steele, L.P. Precision Trace Gas Analysis by FT-IR Spectroscopy. 1. Simultaneous Analysis of CO₂, CH₄, N₂O and CO in Air. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 206-215.
- [19] Esler, M.B.; Griffith, D.W.T.; Wilson, S.R.; Steele, L.P. Precision Trace Gas Analysis by FT-IR Spectroscopy. 2. The ¹³C/¹²C Isotope Ratio of CO₂. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 216-221.

- [20] Hanst, P.L. Photolysis Assisted Pollution Analysis (PAPA), In: *Measurement of Toxic and Related Air Pollutants*, Proceedings of the 1994 US EPA/AWMA International Symposium, Durham, North Carolina, May 2-6, **1994**, 576-582.
- [21] Lechner, B.; Sturm, P.J. Different Methods of Evaluating Sharp-Peaked Compounds in FTIR Spectra Using Benzene as an Example. *Proc. SPIE* **1998**, 3493, 88-93.
- [22] EPA FT-IR Open-path Monitoring Guidance Document. US EPA: Research Triangle Park, 1996.
- [23] Xiao, H.; Levine, S.P. Application of Computerized Differentiation Technique to Remote-Sensing Fourier Transform Infrared Spectrometry for Analysis of Toxic Vapors. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2262- 2269.
- [24] Giese-Bogdan, S.; Levine, S.P.; Molt, K. Methods for Background Correction in Open-path Fourier Transform Infrared Spectroscopy: the Shifting Method as a New Tool. *Proc. SPIE* **1997**, 3106, 199-209.
- [25] Giese-Bogdan, S.; Levine, S.P.; Molt, K. Application of the Shifting Method as a Technique to Correct for the Background in Quantitative Analysis by Open-path FTIR. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **1999**, 49, 114-124.
- [26] Espinoza, L.H.; Niemczyk, T.M.; Stallard, B.R. Generation of Synthetic Background Spectra by Filtering the Sample Interferogram in FT-IR. *Appl. Spectrosc.* **1998**, 52, 375-379.
- [27] Hart, B.K.; Berry, R.J.; Griffiths, P.R. Effects of Resolution, Spectral Window, and Background on Multivariate Calibrations Used for Open-Path Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Field Anal. Chem. Tech.* **1999**, 3, 117-130.
- [28] Griffiths, P.R.; Hart, B.K.; Yang, H.; Berry, R.J. Open-path FT-IR Spectrometry: is Completely Unattended Operation Feasible. *Talanta* **2000**, 53, 223-231.
- [29] Rothman, L.S.; Rinsland, C.P.; Goldman, A.; Massie, S.T.; Edwards, D.P.; Flaud, J.-M.; Perrin, A.; Camy-Peyret, C.; Dana, V.; Mandin, J.Y.; Schroeder, J.; McCann, A.; Gamache, R.R.; Wattson, R.B.; Yoshino, K.; Chance, K.; Jucks, K.; Brown, L.R.; Nemtchinov V.; Varanasi, P. The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **1998**, 60, 665-710.
- [30] Rothman, L.S.; Barbe, A.; Chris Benner, D.; Brown, L.R.; Camy-Peyret, C.; Carleer, M.R.; Chance, K.; Clerbaux, C.; Dana, V.; Devi, V.M.; Fayt, A.; Flaud, J.-M.; Gamache, R. R.; Goldman, A.; Jacquemart, D.; Jucks, K.W.; Lafferty, W.J.; Mandin, J.-Y.; Massie, S.T.; Nemtchinov, V.; Newnham, D.A.; Perrin, A.; Rinsland, C.P.; Schroeder, J.; Smith, K.M.; Smith, M.A.H.; Tang, K.; Toth, R.A.; Vander Auwera, J.; Varanasi, P.; Yoshino, K. The HITRAN Molecular Spectroscopic Database: Edition of 2000 Including Updates through 2001, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **2003**, 82, 5-44.
- [31] Jacquinet-Husson, N.; Arie, E.; Ballard, J.; Barbe, A.; Bjoraker, G.; Bonnet, B.; Brown, L.R.; Camy-Peyret, C.; Champion, J.-P.; Chedin, A.; Chursin, A.; Clerbaux, C.; Duxbury, G.; Flaud, J.-M.; Fourrie, N.; Fayt, A.; Graner, G.; Gamache, R.; Goldman, A.; Golovko, V.; Guelachvilli, G.; Hartmann, J.-M.; Hilico, J.C.; Hillman, J., Lefevre, G.; Lellouch, E.; Mikhailenko, S.N.; Naumenko, O.V.; Nemtchinov, V.; Newnham, D.A.; Nikitin, A.; Orphal, J.; Perrin, A.; Reuter, D.C.; Rinsland, C.P.; Rosenmann, L.; Rothman, L.S.; Scott, N.A.; Selby, J.; Sinita, L.N.; Sirota, J.M.; Smith, A.M.; Smith, K.M.; Tyuterev, V.I.; Tipping, R.H.; Urban, S.; Varanasi, P.; Weber, M.; The 1997 Spectroscopic GEISA Databank, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **1999**, 62, 205-254.
- [32] Kricks, R.J.; Pescatore, D.E.; Perry, S.H.; Dubois, A.E. Simultaneous Use of Two Open-path FTIR Spectrometers for Data Collection in Complex Source Environments. *Proc. SPIE* **1995**, 2365, 206-217.
- [33] Yang, H.; Griffiths, P.R. Application of Multilayer Feed-forward Neural Networks to Automated Compound Identification in Low-Resolution Open-path FT-IR Spectrometry. *Anal. Chem.* **1999**, 71, 751-761.

- [34] Yang, H.; Griffiths, P.R. Encoding FT-IR Spectra in a Hopfield Network and Its Application to Compound Identification in Open-path FT-IR Measurements. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3356-3364.
- [35] Yang, H.; Jegla, J.D.; Griffiths, P.R. Classification and Recognition of Compounds in Low-resolution Open-path FT-IR Spectrometry by Kohonen Self-organizing Maps. *Fresen. J. Anal. Chem.* **1998**, *362*, 25-33.
- [36] Visser, T.; Luinge, H.J.; Van der Maas, J. Neural Networks as a Tool for Identity Confirmation of IR Spectra. *Mikrochim. Acta* **1997**, [Suppl.] *14*, 287-288.
- [37] Luinge, H.J.; Leussink, E.D.; Visser, T. Trace-level Identify Confirmation from Infrared Spectra by Library Searching and Artificial Neural Networks. *Anal. Chim. Acta.* **1997**, *345*, 173-184.
- [38] Zhang, J.; Gong, Y. Automated Identification of Infrared Spectra of Hazardous Clouds by Passive FTIR Remote Sensing, *Proc. SPIE* **2001**, *4548*, 356-362.
- [39] Müller, U.; Heise, H.M. Reliable Component Identification in Atmospheric Open-path FTIR Spectroscopy by a Cross-correlation Method. *Field Anal. Chem. Tech.* **2001**, *5*, 50-59.
- [40] Ruyken, M.M.A.; Visser, J.A.; Smilde, A.K. On-line Detection and Identification of Interferences in Multivariate Predictions of Organic Gases Using FT-IR Spectroscopy, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2170-2179.
- [41] Hanst, P.L.; Hanst, S.T.; Williams, G.M. Mouse-Controlled Air Analysis Using Grams-386. *Proc. SPIE* **1996**, *2883*, 640-652.
- [42] Thomas, E.V.; Haaland, D.M. Comparison of Multivariate Calibration Methods for Quantitative Spectral Analysis. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1091-1099.
- [43] Haaland, D.M.; Thomas, E.V. Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses. 1. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and the Extraction of Qualitative Information. *Anal. Chem.* **1988a**, *60*, 1193-1202.
- [44] Haaland, D.M.; Thomas, E.V. Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses. 2. Application to Simulated and Glass Spectral Data. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1202-1208.
- [45] Haaland, D.M.; Melgaard, D.K. New Classical Least-squares/Partial Least-squares Hybrid Algorithm for Spectral Analyses. *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55*, 1-8.
- [46] Hart, B.K.; Berry, R.J.; Griffiths, P.R. Effect of Resolution on Quantification in Open-path Fourier Transform Infrared Spectrometry Under Conditions of Low Detector Noise 2. Partial Least Squares Regression. *Environ. Sci. Tech.* **2000**, *34*, 1346-1351.
- [47] Hart, B.K.; Griffiths, P.R. Effect of Resolution on Quantification in Open-path Fourier Transform Infrared Spectrometry Under Conditions of Low Detector Noise 1. Classical Least Squares Regression. *Environ. Sci. Tech.* **2000**, *34*, 1337-1345.
- [48] Jiang, J.H.; Berry, R.J.; Siesler, H.W.; Ozaki, Y. Wavelength Interval Selection in Multicomponent Spectral Analysis by Moving Window Partial Least-squares Regression with Applications to Mid-infrared and Near-infrared Spectroscopic Data. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3555-3565.
- [49] Bak, J.; Larsen, A. Quantitative Gas Analysis with FT-IR: A Method for CO Calibration Using Partial Least-squares with Linearised Data. *Appl. Spectrosc.* **1995**, *49*, 437-443.
- [50] Johansen, I.R.; Lines, G.T.; Honne, A.; Midtgaard, T. Calibration of an Spectrometer for Ambient Air Monitoring Using PLS. *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 1540-1546.
- [51] Pérez-Ponce, A.; Rambla, F.J.; Garrigues, S.; Garrigues, J.M.; Guardia, M. Partial Least-squares Fourier Transform Infrared Spectrometric Determination of Methanol and Ethanol by Vapour-phase Generation. *Analyst* **1998**, *123*, 1253-1258.
- [52] Griffith, D.W.T.; Esler, M.B.; Steele, L.P.; Reisinger, A. High Precision Quantitative Analysis of Gas Phase FTIR Spectra by Non-Linear Least Squares. *The 2nd International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy*, Nottingham, August 24-29, **2003**.

- [53] Childers, J.W.; Phillips, W.J.; Thompson E.L.; Harris D.B.; Kirchegeessner, D.A.; Natschke, D.F.; Clayton, M. Comparison of an Innovative Nonlinear Algorithm to Classical Least-Squares for Analyzing Open Path Fourier-Transform Infrared Spectra Collected at a Concentrated Swine Production Facility. *Appl. Spectrosc.* **2002**, *56*, 325-336.
- [54] Mattu, M.J.; Small, G.W. Quantitative Analysis of Bandpass-filtered Fourier Transform Infrared Interferograms. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2269-2278.
- [55] Mattu, M.J.; Small, G.W.; Arnold, M.A. Application of Multivariate Calibration Techniques to Quantitative Analysis of Bandpass-filtered Fourier Transform Infrared Interferogram Data. *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 1369-1376.
- [56] Heise, H.M.; Müller, U.; Gärtner, A.G.; Hölscher, N. Improved Chemometric Strategies for Quantitative FTIR Spectral Analysis and Applications in Atmospheric Open-path Monitoring. *Field Anal. Chem. Tech.* **2001**, *5*, 13-28.
- [57] QASoft, Infrared Spectra for Quantitative Analysis of Gases, Infrared Analysis, Inc., Anaheim, 1996.
- [58] EPA Technology Transfer Web, Emission Control Center, <http://www.epa.gov/ttn/emc/ftir/ignam.html>.
- [59] Daugherty, T.; Phillips, B.; Brown, D.; Howard, R.; Lay, L.T. High-temperature Reference Spectra and Spectral Database. *Proc. SPIE* **1995**, *2365*, 407-410.
- [60] Gas Phase Infrared Spectral Standards, MIDAC Corporation: Irvine, USA.
- [61] Chu, P.M.; Rhoderick, G.C.; Van Vlack, D.; Wetzel, S.J.; Lafferty, W.J.; Guenther, F.R. A Quantitative, Infrared Spectral Database of Hazardous Air Pollutants. *Fresen. J. Anal. Chem.* **1998**, *360*, 426-429.
- [62] Chu, P.M.; Guenther, F.R.; Rhoderick, G.C.; Lafferty, W.J. The NIST Quantitative Infrared Database. *J. Res. Natl. Inst. Stan.* **1999**, *104*, 59.
- [63] Chu, P.M.; Guenther, F.R.; Rhoderick, G.C.; Lafferty, W.J.; Phillips, W. Sample and Data Processing Considerations for the NIST Quantitative Infrared Database. *Proc. SPIE* **1999**, *3534*, 204-211.
- [64] Lamp, T.; Radmacher, M.; Weber, K.; Gaertner, A.; Nitz, R.; Broeker, G. Calibration of an Open-path FTIR Spectrometer for Methane, Ethylene, and Carbon Monoxide Using a Fixed 20-m Multipass Cell. *Proc. SPIE* **1997**, *3107*, 126-136.
- [65] Ropertz, A.; Lamp, T.; Douard, M.; Weber, K.; Gaertner, A.; Elbers, C.; Nitz, R. Calibration of a High-resolution Open-path FTIR Spectrometer Combined with an Adjustable 100-m Multipass Cell. *Proc. SPIE* **1997**, *3107*, 137-147.
- [66] Demirgian, J.; Macha, S. Collection of Quantitative Chemical Release Field Data. *Field Anal. Chem. Tech.* **1999**, *3*, 59-104.
- [67] Heise, H.M.; Kirchner, H.H.; Richter, W. Calibration Method for the Infrared-Spectrometric Trace Gas Analysis. *Fresen. Z. Anal. Chem.* **1985**, *322*, 397-400.
- [68] Müller, U.; Heise, H.M. High-Quality Gas Phase FT-IR Reference Spectra of 0.2 cm⁻¹ Spectral Resolution for Reliable Assays in Process Analysis and Atmospheric Monitoring. Twelfth International Conference on Fourier Transform Spectroscopy, Tokyo, Japan, August 22-27, 1999; Itoh, K., Tasumi, M. Eds.; Waseda University: Tokyo, **1999**; 333-334.
- [69] Goelen, E.; Lambrechts, M.; Geyskens, F.; Rymen, T. Development and Performance-Characteristics of a Capillary Dosage Unit with in situ Weight Sensor for the Preparation of Known Amounts of Gaseous VOCs in Air. *J. Environ. Anal. Chem.* **1992**, *47*, 217-225.
- [70] Richardson Jr., R.L.; Griffiths, P.R. Evaluation of a System for Generation Quantitatively Accurate Vapor-phase Infrared Reference Spectra. *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52*, 143-153.
- [71] Tomasko, M.S.; Todd, L.A. Evaluating open-path FTIR Spectrometer Data Using Different Quantification Methods, Libraries, and Background Spectra Obtained under Varying Environmental Conditions. *Proc. SPIE* **1995**, *2365*, 411-417.

- [72] Russian Academy of Science, The Information System Spectroscopy of Atmospheric Gases. (Web-based software for modeling and visualising molecular absorption spectra) Institute of Atmospheric Optics of Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Tomsk, <http://spectra.iao.ru/en>
- [73] Bak, J. Rapid Method for Simulating Gas Spectra Using Reversed PCR Temperature Calibration Models Based on HITRAN Data. *Appl. Spectrosc.* **1999**, 53, 1375-1381.
- [74] Fleckl, T.; Jager, H.; Obernberger, I. Experimental Verification of Gas Spectra Calculated for High Temperatures using the HITRAN/HITEMP database. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2002**, 35, 3138-3144.
- [75] Xiaofei, W.; Weiqi, J.; Rulin, W. New Band Model Used to Calculate Infrared Absorption of CO₂, CO, H₂O and CH₄. *Proc. SPIE* **2001**, 4548, 350-355.
- [76] Griffith, D.W.T. Synthetic Calibration and Quantitative Analysis of Gas-phase FT-IR Spectra. *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, 59-70.
- [77] Yokelson, R.J.; Griffith, D.W.T.; Burkholder, J.B.; Ward, D.E. Accuracy and Advantages of Synthetic Calibration of Smoke Spectra. *Proc. SPIE* **1996**, 2883, 365-378.
- [78] Tate, J.D. Online Spectroscopy in Chemical Manufacturing: Old and New. The 2nd International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Nottingham, August 24-29, 2003.
- [79] Kauppinen, J.K. The Lowest and the Highest Resolution in FT-IR Spectroscopy. *Twelfth International Conference on Fourier Transform Spectroscopy*, Tokyo, Japan, August 22-27, 1999; Itoh, K., Tasumi, M. Eds.; Waseda University: Tokyo, **1999**; 47-49.
- [80] EPA, Long-Path Open Path Fourier Transform Infrared Monitoring of Atmospheric Gases. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Compendium Method TO-16, 2nd Ed., EPA/625/R-96/010b; US EPA: Cincinnati, 1999a.
- [81] EPA, Measurement of Vapor Phase Organic and Inorganic Emissions by Extractive Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. US EPA Test Method 320, Federal Register **1999**, 64, 31937-31962.
- [82] Russwurm, G.M.; Phillips, B. Effects of a Nonlinear Response of the Fourier-transform Infrared Open-path Instrument on the Measurements of Some Atmospheric Gases. *Appl. Optic.* **1999**, 38, 6398-6407.
- [83] Russwurm, G.M.; Phillips, W. Uncertainties in FTIR Data due to a Nonlinear Response. *Proc. SPIE* **1999**, 3534, 176-186.
- [84] Childers, J.W.; Russwurm, G.M.; Thompson, E.L., Jr.; Phillips, B. Resolution Revisited – Practical Considerations in Open-path FT-IR Monitoring. *Proc. SPIE* **1996**, 2883, 167-178.
- [85] Herget, W.F. Effects of Spectral Resolution on Classical Least Squares Analysis of Open-path FTIR Spectra. *Proc. SPIE* **1996**, 2883, 191-202.
- [86] Kagann, R.H.; Walter, W.T.; Wang, C.D. Field Tests to Determine Optimum Resolution for Open-path FTIR Measurements. *Proc. SPIE* **1996**, 2883, 179-190.
- [87] Jaakkola, P.T.; Tate, J.D.; Paakkunainen, M.; Kauppinen, J.; Saarinen, P. Instrumental Resolution Considerations for Fourier Transform Infrared Gas-phase Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **1997**, 51, 1159-1169.
- [88] Bak, J.; Clausen, S. Signal-to Noise Ratio of FT-IR CO Gas Spectra. *Appl. Spectrosc.* **1999**, 53, 697-700.
- [89] Temet Instruments, Theory of FT-IR Spectroscopy. Helsinki, **2001**.
- [90] Griffiths, P.R.; Richardson, R.L.; Qin, D.; Zhu, C. Open-path Atmospheric Monitoring with a Low-resolution FTIR Spectrometer. *Proc. SPIE* **1995**, 2365, 274-284.
- [91] Berry, R.J.; Hart, B.K.; Richardson, R.L.; Griffiths, P.R. A Low-resolution Spectrometer for Open-path Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Field Anal. Chem. Tech.* **1999**, 3, 131-138.

- [92] Ahonen, I.; Riipinen, H.; Roos, A. Portable Fourier Transform Infrared Spectrometer for Use as a Gas Analyzer in Industrial Hygiene. *Analyst* **1996**, *121*, 1253-1255.
- [93] Ahro, M.; Hakala, M.; Kauppinen, J.; Kallio, H. Process Control of Apple Winemaking by Low-resolution Gas-phase Fourier-transform Spectroscopy. *Fresen. J. Anal. Chem.* **2001**, *371*, 541-549.
- [94] Chaffin, C.T.; Marshall, T. L.; Jaakkola, P.T.; Kauppinen, J. K.; Fateley, W.G.; Hammaker, R.M. Assessment of Indoor Air Quality Using Extractive Fourier Transform Infrared (FTIR) Measurements. *Proc. SPIE* **1995**, *2365*, 140-150.
- [95] Makepeace, V.D.; Chase, C.W.; Chaffin, C.T.; Marshall, T.L.; Jaakkola, P.T.; Hoffman, R.M.; Hammaker, R.M.; Fateley, W.G. Monitoring Indoor Air Quality by Extractive FT-IR Spectrometry. *Mikrochim. Acta* **1997**, [Suppl.] *14*, 563-564.
- [96] Wright, R.S.; Howe, G.B.; Jayanty, R.K.M. Evaluation of a portable Fourier transform infrared gas analyzer for measurements of air toxics in pollution prevention research. *J. Air Waste. Manage.* **1998**, *48*, 1077-1084.
- [97] Jaakkola, P.; Vahlman, T.; Roos, A.; Saarinen, P.; Kauppinen, J. On-line Analysis of Stack Gas Composition by a Low Resolution FTIR Gas Analyzer. *Water Air Soil. Poll.* **1998**, *101*, 79-92.
- [98] Larjava, K.T.; Tormonen, K.E.; Jaakkola, P.T.; Roos, A.A. Field Measurements of Flue Gases From Combustion of Miscellaneous Fuels Using a Low-resolution FTIR Gas Analyzer. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **1997**, *47*, 1284-1290.
- [99] Hakala, M.; Ahro, M.; Kauppinen, J.; Kallio H. Determination of Strawberry Volatiles with Low Resolution Gas Phase FT-IR Analyzer. *Eur. Food Res. Technol.* **2001**, *212*, 505-510.
- [100] Marshall, T.L.; Chaffin, C.T.; Makepeace, V.D.; Hoffman, R.M.; Hammaker, R.M.; Fateley, W.G.; Saarinen, P.; Kauppinen, J. Investigation of the Effects of Resolution on the Performance of Classical Least-squares (CLS) Spectral Interpretation Programs When Applied to Volatile Organic-compounds (VOCS) of Interest in Remote-sensing Using Open-air Long-path Fourier-transform Infrared Spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **1994**, *324*, 19-28.
- [101] Zhu, C.; Griffiths, P.R. Extending the Range of Beer's Law in FT-IR Spectrometry. Part I. Theoretical Study of Norton-Beer Apodization Functions. *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52*, 1403-1408.
- [102] Zhu, C.; Griffiths, P.R. Extending the Range of Beer's Law in FT-IR Spectrometry. Part II. Theoretical Study of Continuous Apodization Functions. *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52*, 1409-1413.
- [103] Ahro, M.; Kauppinen, J. Nonlinearity of Beer's Law in Gas-phase FT-IR Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55*, 50-54.
- [104] Chang, S.Y.; Tso, T.L.; Lo, J.G. The Nonlinearity and Related Band Strength of Carbon Monoxide when Applied in Ambient Air Measurement Using Open Long-path Fourier Transform Infrared Spectrometry. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2001**, *51*, 1332-1338.
- [105] Richardson Jr., R.L.; Yang, H.; Griffiths, P.R. Effects of Detector Nonlinearity on Spectra Measured on Three Commercial FT-IR Spectrometers. *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52*, 572-577.
- [106] Richardson Jr., R.L.; Yang, H.; Griffiths, P.R. Evaluation of a Correction for Photometric Errors in FT-IR Spectrometry Introduced by a Nonlinear Detector Response. *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52*, 565-571.
- [107] Marshall, T.L.; Chaffin, C.T.; Hammaker, R.M.; Fateley, W.G. An Introduction to Open-Path FT-IR Atmospheric Monitoring. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 224A-232A.
- [108] Francis, P.; Maciejewski, A.; Oppenheimer, C.; Chaffin, C.; Caltabiano, T. SO₂:HCl ratios in the plumes from Mt. Etna and Vulcano determined by Fourier Transform spectroscopy. *Geophys. Res. Lett.* **1995**, *22*, 1717-1720.

- [109] Francis, P.; Chaffin, C.; Maciejewski, A.; Oppenheimer, C. Remote determination of SiF₄ in volcanic plumes: a new tool for volcano monitoring. *Geophys. Res. Lett.* **1996**, *23*, 249-252.
- [110] Francis, P.; Burton, M.R.; Oppenheimer, C. Remote Measurements of Volcanic Gas Compositions by Solar Occultation Spectroscopy, *Nature* (London) **1998**, *396*, 567-570.
- [111] Horrocks, L.; Burton, M.; Francis, P.; Oppenheimer, C. Stable gas plume composition measured by OP-FTIR spectroscopy at Masaya Volcano, Nicaragua. *Geophys. Res. Lett.* **1999**, *26*, 3497-3500.
- [112] Duffel, H.J.; Oppenheimer, C.; Pyle, D.M.; Galle, B.; McGonigle, J.S.; Burton, M.R. Changes in gas composition prior to a minor explosive eruption at Masaya volcano, Nicaragua. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2003**, *126*, 327-339.
- [113] Naughton, J.J.; Derby, J.V.; Glover, R.B. Infrared measurements on volcanic gas and fume: Kilauea eruption, *J. Geophys. Res.* **1968**, *74*, 3273-3277.
- [114] Symonds, R.B.; Rose, W.I.; Bluth, G.S.J.; Gerlach, T.M. Volcanic gas studies: methods, results, and applications. In: Carrol, M.R., Holloway, J.R. (Eds.) *Volatiles in Magma. Rev. Mineral Soc. Am.*, Washington, DC, **1994**, 1-64.
- [115] Symonds, R.B.; Gerlach, T.M.; Reed, M.M. Magmatic gas scrubbing: implications for volcano monitoring. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2001**, *108*, 303-341.
- [116] Oppenheimer, C. On the role of hydrothermal systems in the transfer of volcanic sulfur to the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **1996**, *23*, 2057-2060.
- [117] Oppenheimer, C.; Francis, P.; Burton, M.; Maciejewsky, A.J.H.; Boardman, L. Remote measurement of volcanic gases by Fourier transform infrared spectroscopy. *Appl. Phys. B. Lasers Opt.* **1998**, *67*, 505-516.
- [118] Oppenheimer, C.; Francis, P.; Maciejewski, A.J.H. Spectroscopic observation of HCl degassing from Soufriere Hills volcano, Montserrat. *Geophys. Res. Lett.* **1998**, *25*, 3689-3692.
- [119] Oppenheimer, C.; Francis, P.; Maciejewski, A.J.H. Volcanic gas measurements by helicopter-borne Fourier transform spectroscopy. *Int. J. Remote Sens.* **1998**, *19*, 375-379.
- [120] Oppenheimer, C.; Burton, M.R.; Durieux, J.; Pyle, D.M. Open-path Fourier-transform spectroscopy of gas emission from Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania. *Opt. Lasers Eng.* **2002**, *37*, 203-214.
- [121] Mori, T.; Notsu, K.; Tohjima, Y.; Wakita, H. Remote detection of HCl and SO₂ in volcanic gas from Unzen volcano, Japan. *Geophys. Res. Lett.* **1993**, *20*, 1355-1357.
- [122] Mori, T.; Notsu, K.; Tohjima, Y.; Wakita, H.; Nuccio, P.M.; Italiano, F. Remote detection of fumarolic gas chemistry at Volcano, Italy, using an FT-IR spectral radiometer. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1995**, *134*, 219-224.
- [123] Mori, T.; Notsu, K. Remote CO, COS, CO₂, SO₂, HCl detection and temperature estimation of volcanic gas. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, *24*, 2047-2050.
- [124] Mori, T.; Hernández, P.A.; Salazar, J.M.L.; Pérez, N.M.; Notsu, K. An *in situ* method for measuring CO₂ flux from volcanic-hydrothermal fumaroles. *Chem. Geol.* **2001**, *177*, 85-99.
- [125] Notsu, K.; Mori, T.; Igarashi, G.; Tohjima, Y.; Wakita, H. Infrared spectral radiometer: a new tool for remote measurement of SO₂ of volcanic gas. *Geochem. J.* **1993**, *27*, 361-366.
- [126] Steiber, R.E.; Malinconico Jr., L.L.; Williams, S.N. Use of Correlation Spectrometers at Volcanoes, in *Forecasting Volcanic Events*, Tazief, H. and Sabroux, J.C. Editors, Elsevier, New York, pp. **1983**, 425-444.
- [127] Stix, J.; Morrow, W.; Nicholls, R.; Charland, A. Infrared remote sensing of CO and COS gas emitted by the Galeras Volcano, Columbia, January 8-10, 1993. *Can. J. Remote Sens.*, **1996**, *22*, 297-304.
- [128] Goff, F.; Love, S.P.; Warren, R.G.; Counce, D.; Obenholzner, J.; Siebe, C.; Schmidt, S.C. Passive infrared remote sensing evidence for large, intermittent CO₂ emissions at Popocatepetl volcano, Mexico. *Chem. Geol.* **2001**, *177*, 133-156.

- [129] Fateley, W.G.; Hammaker, R.M.; Chaffin, C.I.; Marchall, T.L. Open Path and Extractive FTIR Environmental Monitoring Above and Below Ground level, *Proc. SPIE* **1995**, 2504, 12-14.
- [130] Love, S.P.; Counce, D.; Goff, F.; Siebe, C.; Delgado, H. Paper presented at Am. Geophys. Union, Fall Meeting **1997**.
- [131] Love, S.P.; Goff, F.; Counce, D.; Siebe, C.; Delgado, H. Passive infrared spectroscopy of the eruption plume at Popocatépetl volcano, Mexico. *Nature* **1998**, 396, 563-567.
- [132] Love, S.P.; Goff, F.; Schmidt, S.C.; Counce, D.; Pettit, D.; Christensen, B.; Soebe, C. Passive infrared spectroscopic remote sensing of volcanic gases: Group-based studies at White Island and Ruapehu, New Zealand, and Popocatépetl, Mexico. In: Mounginis-Mark, P., Crisp, J., Fink, J. (Eds.), Remote Sensing of Active Volcanism. *Geophys. Monogr.*, Vol. 116. Am. Geophys. Union, Washington, DC, **2000**, pp.117-138.
- [133] Hernández, P.A.; Pérez, N.M.; Salazar, J.M.L.; Notsu, K.; Wakita, H. Diffuse emission of carbon dioxide, methane and heliu-3 from Teide Volcano, Tenerife, Canary Islands. *Geophys. Res. Lett.* **1998**, 25, 3311-3314.
- [134] McGee, K.A.; Gerlach, T.M. Airborne Volcanic Plume Measurements Using and FTIR Spectrometer, Kilauea Volcano, Hawaii, *Geophys. Res. Lett.* **1998**, 25, 615-618.
- [135] Chaffin, C.T.; Marshall, T.L.; Fateley, W.G.; Hammaker, R.M. Infrared analysis of volcanic plumes: A case study in the application of open-path FT-IR monitoring techniques. *Spectrosc. Europe* **1995**, 7, 18-24.
- [136] Richter, D.; Erdélyi, M.; Curl, R.F.; Tittel, F.K.; Oppenheimer, C.; Duffell, H.J.; Burton, M. Field measurement of volcanic gases using tunable diode laser based mid-infrared and Fourier-transform infrared spectrometers. *Opt. Lasers Eng.* **2002**, 37, 171-186.
- [137] Risland, C.P.; Yue, G.K.; Gunson, M.R.; Zander, R.; Abrams, M.C. Midinfrared Extinction by Sulfate Aerosols from the Mt Pinatubo Eruption. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1994**, 52, 241-252.
- [138] Notcutt, G.; Davies, F.B.N. Accumulation of Volcanogenic Fluoride by Vegetation - MT Etna, Sicily. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **1989**, 39, 329-333.
- [139] Pennisi, M.; LeCloarec, M.F. Variations of Cl, F, and S in Mount Etna's plume, Italy, between 1992 and 1995. *J. Geophys. Res.* **1998**, 103, 5061-5066.
- [140] Dufell, H.; Oppenheimer, C.; Burton, M. Volcanic gas emission rates measured by solar occultation spectroscopy. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, 28, 3131-3134.
- [141] Notholt, J. FTIR Measurement of HF, N₂O and CFCs During the Artic Polar night with the moon as light-source, subsidence during winter 1992/93 *Geophys. Res. Lett.* **1994**, 21, 2385-2388.
- [142] Burton, M.R.; Oppenheimer, C.; Horrocks, L.A.; Francis, P.W. Diurnal changes in volcanic plume chemistry observed by lunar and solar occultation spectroscopy. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, 28, 843-846.
- [143] Schumann, U.; Wurzel, D. Proceedings of an International Scientific Colloquium, 'Impact of Emission from Aircraft and Spacecraft Upon the Atmosphere' Cologne, Germany, April 18-20, DLR-Mitt. **1994**, 94-06.
- [144] Heland, J.; Haus, R.; Schaefer, K. Aircraft remote-sensing and analysis of trace gases from hot aircraft engine plumes using FTIR-emission-spectroscopy. *Sci. Total Env.* **1994**, 158, 85-91.
- [145] Heland, J.; Schaefer, K.; Haus, R. „Remote sensing and gas analysis of aircraft engine plumes using FTIR emission spectroscopy“, Proceedings of an International Scientific Colloquium, 'Impact of Emission from Aircraft and Spacecraft Upon the Atmosphere' Cologne, Germany, April 18-20, DLR-Mitt. **1994**, 94-06.

- [146] Heland, J.; Schaefer, K.; Haus, R. FTIR emission spectroscopy and modelling of radiative transfer through a layered plume: Analysis of Aircraft Engine exhausts. *Proc. SPIE* **1995**, 2365, 117-125.
- [147] Heland, J.; Schaefer, K.; Haus, R. Remote sensing and gas analysis of aircraft exhausts using FTIR emission spectroscopy. *Proc. SPIE* **1995**, 250, 62-71.
- [148] Lindermeier, E. Evaluation of infrared spectra of aircraft exhaust with the FitFas software. *Ann. Geophys.* **1994**, 12, 417-421.
- [149] Lindermeier, E.; Haschberger, P. Evaluation procedure for nonintrusive exhaust gas analysis of jet engines using FTIR spectroscopy. *Proc. SPIE* **1998**, 3493, 44-55.
- [150] Tank, V.; Haschberger, P.; Lindermeier, E.; Matthern, K.H. FTIR airborne measurement of aircraft jet engine exhaust gas emissions under cruise conditions. *Proc. SPIE* **1995**, 2506, 359-367.
- [151] Schaefer, K.; Heland, J. Ground-based aircraft exhaust measurements of a Lufthansa Airbus A340 using FTIR emission spectrometry. *Proc. SPIE* **1999**, 3535, 146-153.
- [152] Schaefer, K.; Heland, J.; Haus, R. Contribution of remote sensing for diagnostics of aircraft engine combustion. *Proc. SPIE* **1995**, 2506, 55-61.
- [153] Schaefer, K.; Sedlmaier, A.; Jahn, C. Spectroscopic remote sensing of aircraft exhausts at airports. *Proc. SPIE* **2001**, 4168, 1202-210.
- [154] Schaefer, K.; Brockmann, K.; Heland, J.; Wiesen, P.; Jahn, C.; Legras, O. Multipass open-path Fourier-transform infrared measurements for nonintrusive monitoring of gas turbine exhaust composition. *Appl. Optics* **2005**, 44, 2189-2201.
- [155] Haschberger, P.; Tank, V. Optimization of a Michelson interferometer with a rotating retroreflector in opt design spectral resolution and optical throughput. *J. Opt. Soc. Am. A Opt. Image Sci.* **1993**, 10, 2338-2345.
- [156] Haschberger, P.; Lindermeier, E. Spectrometric in-flight measurements of aircraft exhaust emissions: First results of the June 1995 campaign. *J. Geophys. Res.* **1996**, 101, D20, 25,995-26,006.
- [157] Haschberger, P.; Lindermeier, E. Observation of NO and NO₂ in the young plume of an aircraft jet engine. *J. Geophys. Res.* **1997**, 24, 1083-1086.
- [158] Brockmann, K.; Kurtenbach, R.; Kriesche, V.; Wiesen, P.; Heland, J. Task-specific tailored multiple-reflection mirror systems for sensitivity enhancement of spectroscopic measurements: application for aircraft engine exhaust emission measurements with FT-IR spectra. *Proc. SPIE* **1999**, 3821, 216-226.
- [159] Jalbert, P.A.; Markham, J.R. Fourier transform infrared for turbine engine health monitoring. *Appl. Spectrosc.* **2004**, 58, 1506-1508.
- [160] Hilton, M.; Black, J.D. Detection of soot particles in gas turbine engine combustion gases using non intrusive FTIR spectroscopy. *Proc. SPIE* **1998**, 3493, 20-31.
- [161] Markham, J.R.; Bush, P.M.; Bonzani, P.J.; Scire, J.J.; Zaccardi, V.A.; Jalbert, P.A.; Bryant, M.D.; Gardner, D.G. Integrated gas analyzer for complete monitoring of turbine engine test cells. *Appl. Spectrosc.* **2004**, 58, 130-136.
- [162] Gibbs, D.P.; Betty, C.L.; Doloty, M.; Argents, V.K. Use of Infrared and Ultraviolet Spectrometers to Measure the Effect of Vehicle Emission on Urban Air Quality. *Proc. SPIE* **1995**, 2365, 84-93.
- [163] Rendahl, C.S. Data Handling and Validation from Wisconsin's Remote Vehicle Emission Sensing Studies. *Proc. SPIE* **1995**, 2365, 72-83.
- [164] Lowri, S.L.; Klebba, R.E.; Roberts, J.P. Direct Comparison of FTIR with Conventional Analyzers for the Real Time Measurement of Vehicle Emission. *Proc. SPIE* **1995**, 2365, 106-116.

- [165] Guenther, P.L.; Stedman, D.H.; Bishop G.A.; Beaton, S.P.; Bean, J.H.; Quine, R.W. A hydrocarbon detector for the remote-sensing of vehicle exhaust emissions. *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 3024-3029.
- [166] Pérez-Díaz, J.L.; López, F.; Díaz-López, V.; deCastro, A.; Britz, S.; Melandez, J. Infrared Absorption Device for Analysis of Exhaust gases from Moving Vehicles. *Proc. SPIE* **1998**, *3493*, 178-183.
- [167] Davies, N.M.; Hilton, M.; Lettington, A.H. Vehicle exhaust gas monitoring by remote FT-IR spectroscopy. *Mikrochim. Acta, Suppl.* **1997**, *14*, 551-553.
- [168] Paluszkiwicz, C.; Handke, M.; Maka, J. Determination of hydrocarbons in the gases from vehicle exhausts by FT-IR spectroscopy. *Mikrochim. Acta*, **1997**, Suppl., *14*, 565-566.
- [169] Bradley, K.S.; Brooks, K.B.; Hubbard, L.K.; Popp, P.J.; Stedman, D.H. Motor vehicle fleet emissions by OP-FTIR. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 897-899.
- [170] Polak, M.L.; Hall, J.L.; Herr, K.C. Passive remote monitoring of chemical vapours with a Fourier-transform infrared spectroscopy of chemical plumes: an algorithm for quantitative interpretation and real-time background removal. *Appl. Opt.* **1995**, *34*, 5406-5412.
- [171] Theriault, J.M.; Bradette, C.; Moreau, L.M. Passive remote monitoring of chemical vapours with a Fourier transform infrared spectrometer. *Proc. SPIE* **2000**, *4087*, 962-972.
- [172] Theriault, J.M.; Puckrin, E.; Bouffard, F.; Dery B. Passive remote monitoring of chemical vapors by differential Fourier-transform infrared radiometry: results at a range of 1.5 km. *Appl. Optics.* **2004**, *43*, 1425-1434.
- [173] Theriault, J.M.; Puckrin, E. Remote sensing of chemical vapours by differential FTIR radiometry. *Int. J. Remote Sens.* **2005**, *26*, 981-995.
- [174] Lindermeier, E. Emission Mode Fourier-Transform Spectroscopy of Smokestack Exhaust Gas. *Mikrochim. Acta* **1997**, Suppl. *14*, 559-561.
- [175] Chaffin, C.T.; Marschall, T.L.; Combs, R.J.; Knapp, R.B.; Kroutil, R.T.; Fateley, W.G.; Hammaker, R.M. Passive Fourier-Transform Infrared (FT-IR) Monitoring of SO₂ in Smokestack Plumes: A Comparison of Remote Passive Spectra of an Actual Hot Plume with Emission Spectra Collected with a Heatable Cell. *Proc. SPIE* **1995a**, *2365*, 302-313.
- [176] Bonanno, A.S.; Nelson, C.M.; Wójcik, M. A.; Knight, K.S.; Serio, M.A.; Solomon, P.R. *In situ* FT-IR Measurements at Industrial Combustion Facilities. *Proc. SPIE* **1996**, *2883*, 611-616.
- [177] Bak, J.; Clausen, S. FTIR emission spectroscopy methods and procedures for real time quantitative gas analysis in industrial environments. *Meas. Sci. Technol.* **2002**, *13*, 150-156.
- [178] Clausen, S.; Bak, J. Infrared low Resolution Emission Spectroscopy of Hot Gases. *Proc. SPIE* **1998**, *3383*, 133-139.
- [179] Knapp, R.B.; Combs, R.J.; Kroutil, R.T. Ground Based Passive FTIR Spectrometry. *Proc. SPIE* **2002**, *4577*, 269-286.
- [180] Weeb, J.D.; Loos, K.R.; Yao, C.L.; Kruger, D.C.; Reid, S.A.; Williamson, S.; Delong, M.J.; Chipman, P.L. Initial Application of Open Path FTIR to Three Shell Oil Facilities – A Chemical Plant, A Refinery and A Natural Gas Processing Plant. *Proc. SPIE* **1996**, *2883*, 315-322.
- [181] Neves, N.; Couto, E.; Kagan, R. Use of an Open Path FTIR Sensor at the Camaçary Petrochemical Complex Bahia Brazil. *Proc. SPIE* **1995**, *2365*, 426-435.
- [182] Davies, M.F.; Arelló, J.; Helvig, J.R.; Hudson, J.L.; Tucker, M.D.; Poholarz, J.M.; Hammaker, R.M.; Fateley, W.G. Evaluation of Emission from Remedial Activity at a Former Manufactured Gas Plant by Open Path Fourier Transform Spectroscopy. *Proc. SPIE* **1995**, *2365*, 253-265.
- [183] Hren, B.; Katona, K.; Mink, J.; Kohán, J.; Isaák, Gy. Long-path FTIR Spectroscopy Studies of Air Pollutants in Danube Refinery Plant. *Analyst* **2000**, *125*, 1655-1659.

- [184] Geiger A.R.; Prasad, S.N. Mid-infrared DIAL lidar for petroleum exploration and pipeline monitoring. *Proc. SPIE* **1995**, 2374, 240-248.
- [185] Wu, R.T.; Chang, S.Y.; Chung, Y.W.; Tzou, H.C.; Tso, T.L. FTIR remote sensor measurements of air pollutants in the petrochemical industrial park. *Proc. SPIE* **1995**, 2552, 719-727.
- [186] Yan, L.; Wang, J.D.; Huang, Z.H.; Xu, H.Q.; Zhou, X.T. Monitoring leaking gases by OP-FTIR remote sensing. *J. Environ. Sci. Health Part-A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2002**, 37, 1453-1462.
- [187] Hull, D.; Brewerm, R.; Divinger, W.; Lange, J.; Pophal, G.; Spellicy, R., A Full Perimeter FTIR Fence Line Monitor. *Proc. SPIE* **1996**, 2883, 345-354.
- [188] Ivancic, W.A.; Stickse, P.R.; Holdren, M.W.; Satola, J.R.; Barnes, R.H.; Mukund, R.; Barker, C. Infrared open-path monitoring for studies of atmospheric dispersion of gaseous pollutants. *Proc. SPIE* **1995**, 2365, 262-272.
- [189] Ivancic, W.A.; Hutson, T.B.; Myers, J.D.; Barnes, R.H.; Maher, D.M.; Taylor, T.T. FT-IR Open Path Monitoring of Dispersion at an Industrial Waste-Water Treatment Plant. *Proc. SPIE* **1996**, 2883, 418-431.
- [189] Prazeller, P.; Karl, T.; Jordan, A.; Holzinger, R.; Hansel, A.; Lindinger, W. Quantification of passive smoking using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Inter J. Mass Spectr.* **1998**, 178, L1-L4.
- [190] Zwicker, J.O.; Ringler, E.; Waldron, T.; Coe, D. OP-FTIR monitoring for ammonia emissions in the San Joaquin Valley. *Proc. SPIE* **1999**, 2524, 150-161.
- [191] Eklund, B.; LaCrosse, J. Field Measurement of Greenhouse Gas Emission Rates and Development of Emission Factors for Wastewater Treatment. Final Report, September 1994-March. Radian Corp., Austin, TX., Report No: EPA/600/R-97/094, NTIS: 117898, **1997**, 484 pp
- [192] Lindner, J.S.; Zhang, H.; Cook, R.L. Nonintrusive determination of combustion efficiency using FTIR spectroscopy. *Proc. SPIE* **1995**, 2365, 285-301.
- [193] Modiano, S.H.; McNesby, K.L.; Marsh, P.E.; Bolt, W.; Herud, C. Quantitative Measurements by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy of Toxic Gas Production During Inhibition of JP-8 Fires by CF₃Br and C₃F₇H. *Appl. Opt.* **1986**, 35, 4004-4008.
- [194] Haus, R.; Heland, J. FTIS remote sensing of flare emissions. *Proc. SPIE* **1997**, 3106, 56-64.
- [195] Zwicker, J.O.; Ringler, E.; Kagann, R.H. Monitoring Of CO Flare Emissions Using Open-Path Fourier Transform Infrared Technology. *Proc. SPIE* **1999**, 3534, 9-20.
- [196] Blackwood, T.R. An evaluation of flare combustion efficiency using open-path Fourier transform infrared technology. *J. Air. Waste Manage.* **2000**, 50, 1714-1722.
- [197] Burggraf, L.W.; Bleckmann, C.A.; Li, G.; Leonard, C.J.; Mitchell, H.L.; Reynolds, J.R.; Eastwood, D. Infrared detection of volatile compounds from microorganisms. *Proc. SPIE* **2000**, 4036, 163-168.
- [198] Christian, T.J.; Kleiss, B.; Yokelson, R.J.; Holzinger, R.; Crutzen, P.J.; Hao, W.M.; Saharjo, B.H.; Ward, D.E. Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 1. Emissions from Indonesian, African, and other fuels. *J. Geophys. Res. Atm.*, **2003**, 108, Art. No. 4719.
- [199] Christian, T.J.; Kleiss, B.; Yokelson, R.J.; Holzinger, R.; Crutzen, P.J.; Hao, W.M.; Shirai, T.; Blake, D.R. Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 2. First intercomparison of open-path FTIR, PTR-MS, and GC- MS/FID/ECD. *J. Geophys. Res. Atm.* **2004**, 109, Art. No. D02311.
- [200] Bertschi, I.; Yokelson, R.J.; Ward, D.E.; Babbitt, R.E.; Susott, R.A.; Goode, J.G.; Hao, W.M. Trace gas and particle emissions from fires in large diameter and belowground biomass fuels. *J. Geophys. Res. Atm.* **2003**, 108, Art. No. 8472.

- [201] Bertschi, I.T.; Yokelson, R.J.; Ward, D.E.; Christian, T.J.; Hao, W.M. Trace gas emissions from the production and use of domestic biofuels in Zambia measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Geophys. Res. Atm.* **2003**, *108*, Art. No. 8469.
- [202] Yokelson, R.J.; Griffith, D.W.T.; Ward, D.E. Open-path Fourier transform infrared studies of large-scale laboratory biomass fires. *J. Geophys. Res. Atm.* **1996**, *101*, 21067-21080.
- [203] Yokelson, R.J.; Susott, R.; Ward, D.E.; Reardon, J.; Griffith, D.W.T. Emissions from smoldering combustion of biomass measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Geophys. Res. Atm.* **1997**, *102*, 18865-18877.
- [204] Yokelson, R.J.; Goode, J.G.; Ward, D.E.; Susott, R.A.; Babbitt, R.E.; Wade, D.D.; Bertschi, I.; Griffith, D.W.T.; Hao, W.M. Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Geophys. Res. Atm.* **1999**, *104*, 30109-30125.
- [205] Christensen, S.; Ambus, P.; Arah, J.R.M.; Clayton, H.; Galle, B.; Griffith, D.W.T.; Hargreaves, K.J.; Klemetsson, L.; Lind, A.M.; Maag, M.; Scott, A.; Skiba, U.; Smith, K.A.; Welling, M.; Wienhold, F.G. Nitrous oxide emission from an agricultural field: Comparison between measurements by flux chamber and micrometeorological techniques. *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 4183-4190.
- [206] Kelliher, F.M.; Reisinger, A.R.; Martin, R.J.; Harvey, M.J.; Price, S.J.; Sherlock, R.R. Measuring nitrous oxide emission rate from grazed pasture using Fourier-transform infrared spectroscopy in the nocturnal boundary layer. *Agricultural Forest Meteorology* **2002**, *111*, 29-38.
- [207] Griffith, D.W.T.; Leuning, R.; Denmead, O.T.; Jamie, I.M. Air-land exchanges of CO₂, CH₄ and N₂O measured by FTIR spectrometry and micrometeorological techniques. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 1833-1842.
- [208] Griffith, D.W.T.; Galle, B. Flux measurements of NH₃, N₂O and CO₂ using dual beam FTIR spectroscopy and the flux-gradient technique. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 1087-1098.
- [209] Galle, B.; Klemetsson, L.; Bergqvist, B.; Ferm, M.; Tornqvist, K.; Griffith, D.W.T.; Jensen, N.O.; Hansen, F. Measurements of ammonia emissions from spreading of manure using gradient FTIR techniques. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4904-4915.
- [210] Childers, J.W.; Thompson, E.L.; Harris, D.B.; Kirchgessner, D.A.; Clayton, M.; Natschke, D.F.; Phillips, W.J. Multi-pollutant concentration measurements around a concentrated swine production facility using open-path FTIR spectrometry. *Atmosph. Environ.* **2001**, *35*, 1923-1936.
- [211] Secrest, Cary D. Field measurement of air pollutants near swine confined-animal feeding operations using UV DOAS and FTIR. *Proc. SPIE* **2001**, *4199*, 98-104.
- [212] Thorn, T.G.; Marshall, T.L.; Chaffin, C.T. Open-path FTIR air monitoring of phosphine around large fumigated structures. *Field Anal. Chem. Technol.* **2001**, *5*, 116-120.
- [213] Haus, R. Open-path and extractive FTIS measurements to study compost emissions. *Proc. SPIE* **1995**, *2506*, 748-755.
- [214] Fateley, W.G.; Hammaker, R.M.; Tucker, M.D.; Witkowski, M.R.; Chaffin, C.T.; Marshall, T.L.; Davis, M.; Thomas, M.J.; Arello, J.; Hudson, J.L.; Fairless, B.J. Observing Industrial Atmospheric Environments by FT-IR. *J. Mol. Struct.* **1995**, *347*, 153-168.
- [215] Kagann, R.H.; Wang, C.D.; Chang, K.L.; Lu, C.H. Open-path FTIR measurement of criteria pollutants and other ambient species in an industrial city. *Proc. SPIE* **1998**, *3534*, 140-149.
- [216] Polak, Mark.L.; Hall, J.L.; Scherer, G.J.; Herr, K.C. Passive FTIR Remote Sensing of Chemical Plumes: Quantitative Applications to Chemical Releases and Industrial Effluents. *Proc. SPIE* **1996**, *2883*, 58-66.

- [217] Perry, S.H.; McKane, P.L.; Pescatore, D.E.; Dubois, A.E.; Kricks, R.J. Maximizing the Use of Open-Path FTIR for 24-Hour Monitoring Around the Process Area of an Industrial Chemical Facility. *Proc. SPIE* **1996**, 2883, 333-344.
- [218] Gravel, D.; Rilling, A.; Buijs, H.L.; Karfik, V. Fourier transform infrared spectrometry: a mature analytical method for industrial-level emission monitoring. *Proc. SPIE* **1998**, 3414, 203-209.
- [219] Lamp, T.; Weber, K.; Weidemann, J.; van Haren, G. Application of FTIR spectroscopy to open-path measurements at industrial sites in Germany. *Proc. SPIE* **1995**, 2365, 6-14.
- [220] Mickunas, D.B.; Kansal, V.; Turpin, R.D.; Pritchette, T.H. Ambient Air Monitoring of a Sara Title-III Facility Using the Taga (R) 6000E MS/MS. *J. Hazard. Mater.* **1995**, 43, 45-54.
- [221] Kirchgessner, D.A.; Piccot, S.D.; Masemore S.S. An improved inventory of methane emissions from coal mining in the United States. *J. Air Waste. Manage.* **2000**, 50, 1904-1919.
- [222] Carter, R.E.; Lane, D.D.; Marotz, G.A.; Davis, M.F.; Hudson, J.L.; Chaffin, C.T.; Marshall, T.L.; Hammaker, R.M.; Fateley, W.G. Estimation of VOC emission rates from FTIR measurements and whole-air canister data. *Proc. SPIE* **1999**, 2365, 230-242.
- [223] Walter, W.T.; Perry, S.H.; Han, J.S.; Park, C.J.; Open-path FTIR ozone measurements in Korea. *Proc. SPIE* **1999**, 3534, 133-139.
- [224] Lamp, T.; Ropertz, A.; Weber, K.; van Haren, G.; Fischer, A. First results of ambient air measurements with different remote sensing systems over a lake in Germany. *Proc. SPIE* **1999**, 3534, 162-173.
- [225] Grutter, M. Multi-Gas analysis of ambient air using FTIR spectroscopy over Mexico City. *Atmosfera* **2003**, 16, 1-13.
- [226] Grutter, M.; Flones, E.; Basaldud, R.; Ruiz-Suarez, L.G. Open-path FTIR spectroscopic Studies of the Trace Gases Over Mexico City. *Atmosp. Oceanic Opt.* **2003**, 16, 232-236.
- [227] Grutter, M.; Flores, E.; Andraca-Ayala G.; Baez, A. Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003. *Atmosp. Environ.* **2005**, 39, 1027-1034.
- [228] Hong, D.W.; Heo, G.S.; Han, J.S.; Cho, S.Y. Application of the open path FTIR with COLISB to measurements of ozone and VOCs in the urban area. *Atmosp. Environ.* **2004**, 38, 5567-5576.
- [229] Todd, L.A.; Bhattacharyya, R. Tomographic reconstruction of air pollutants: evaluation of measurement geometries. *Appl. Opt.* **1997**, 36, 7678-7688.
- [230] Todd, L.A.; Ramanathan, M.; Mottus, K.; Katz, R.; Dodson, A.; Mihlan, G. Measuring chemical emissions using open-path Fourier transform infrared (OP-FTIR) spectroscopy and computer-assisted tomography. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 1937-1947.
- [231] Verkruysse, W.; Todd, L.A. Improved method "grid translation" for mapping environmental pollutants using a two-dimensional CAT scanning system. *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 1801-1809.
- [232] Verkruysse, W.; Todd, L.A. Novel algorithm for tomographic reconstruction of atmospheric chemicals with sparse sampling. *Environm. Sci. Techn.* **2005**, 39, 2247-2254.
- [233] Samanta, A.; Todd, L.A. Mapping air contaminants indoors using a prototype computed tomography system. *Ann. Occup. Hyg.* **1996**, 40, 675-691.
- [234] Samanta, A.; Todd, L.A. Mapping chemicals in air using an environmental CAT scanning system: evaluation of algorithms. *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 699-709.
- [235] Piper, A.R.; Todd, L.A.; Mottus, K. A field study using open-path FTIR spectroscopy to measure and map air emissions from volume sources. *Field Anal. Chem Techn.* **1999**, 3, 69-79.

- [236] Bhattacharyya, R.; Todd, L.A. Spatial and temporal visualization of gases and vapours in air using computed tomography. Numerical studies. *Ann. Occup. Hyg.* **1997**, *41*, 105-122.
- [237] Wu, C.F.; Yost, M.G.; Hashmonay, R.A.; Park, D.Y. Experimental evaluation of a radial beam geometry for mapping air pollutants using optical remote sensing and computed tomography. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 4709-4716.
- [238] Wu, C.F.; Yost, M.G.; Varr, J.; Hashmonay, R.A. Applying open-path FTIR with a bi-beam strategy to evaluate personal exposure in indoor environments: Experimental results of a validation study. *Aiha Journal* **2003**, *64*, 181-188.
- [239] Wu, C.F.; Yost, M.G.; Hashmonay, R.A.; Tsai, M.Y. Path concentration profile reconstruction of optical remote sensing measurements using polynomial curve fitting procedures. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 1879-1888.
- [240] Wu, C.F.; Yost, M.G.; Hashmonay, R.A.; Larson, T.V. Applying open-path FTIR with computed tomography to evaluate personal exposures. Part 2: Experimental studies. *Ann. Occup. Hyg.* **2005**, *49*, 73-83.
- [241] Wu, C.F.; Yost, M.G.; Hashmonay, R.A.; Larson, T.V.; Guffey, S.E. Applying open-path FTIR with computed tomography to evaluate personal exposures. Part 1: Simulation studies. *Ann. Occup. Hyg.* **2005**, *49*, 61-71.
- [242] Tsai, M.Y.; Yost, M.G.; Wu, C.F.; Hashmonay, R.A.; Larson, T.V. Line profile reconstruction: validation and comparison of reconstruction methods. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4791-4799.
- [243] Hashmonay, R.A.; Yost, M.G. Innovative approach for estimating fugitive gaseous fluxes using computed tomography and remote optical sensing techniques. *J. Air Waste Manage.* **1999**, *49*, 966-972.
- [244] Hashmonay, R.A.; Yost, M.G. Localizing gaseous fugitive emission sources by combining real-time optical remote sensing and wind data. *J. Air Waste Manage.* **1999**, *49*, 1374-1379.
- [245] Hashmonay, R.A.; Yost, M.G.; Mamane, Y.; Benayahu, Y. Emission rate apportionment from fugitive sources using open-path FTIR and mathematical inversion. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 735-743.
- [246] Hashmonay, R.A.; Yost, M.G.; Wu, C.F. Computed tomography of air pollutants using radial scanning path-integrated optical remote sensing. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 267-274.
- [247] Hashmonay, R.A.; Natschke, D.F.; Wagoner, K.; Harris, D.B.; Thompson, E.L.; Yost, M.G. Field evaluation of a method for estimating gaseous fluxes from area sources using open path Fourier transform infrared. *Environm. Sci. Techn.* **2001**, *35*, 2309-2313.
- [248] Park, D.Y.; Fessler, J.A.; Yost, M.G.; Levine, S.P. Tomographic reconstruction of tracer gas concentration profiles in a room with the use of a single OP-FTIR and two iterative algorithms: ART and PWLS. *J. Air Waste Manage.* **2000**, *50*, 357-370.
- [249] Yost, M.G.; Hashmonay, R.A.; Zhou, Y.; Spear, R.; Park, D.; Levine, S. Estimating maximum concentrations for open path monitoring along a fixed beam path. *J. Air Waste Manage.* **1999**, *49*, 424-433.
- [250] Park, D.Y.; Yost, M.G.; Levine, S.P. Evaluation of virtual source beam configurations for rapid tomographic reconstruction of gas and vapor concentrations in workplaces. *J. Air Waste Manage.* **1997**, *47*, 582-591.
- [251] Huang, Z.H.; Li, Y.; Wang, J.D. Reconstruction algorithms of computed tomography of remote sensing FTIR. *Spectrosc. Spect. Anal.* **2002**, *22*, 973-975.
- [252] Huang, Z.H.; Wang, J.D.; Chen, Z.R. Remote sensing FTIR and computed tomography for air pollution. *Spectrosc. Spect. Anal.* **2002**, *22*, 407-408.
- [253] Hren, B.; Mink, B.; Balázs, L. FT-IR analysis of gas composition in low volume light bulbs. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 6402-6407.

- [254] Kurte, R.; Beyer, C.; Heise, H.M.; Klockow, D. Application of infrared spectroscopy to monitoring gas insulated high-voltage equipment: electrode material-dependent SF₆ decomposition. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 639-646.
- [255] Ahro, M.; Hakala, M.; Kauppinen, J.; Kallio, H. Headspace FT-IR analysis of rapeseed oil oxidation. *Appl. Spectrosc.* **2002**, *56*, 217-222.
- [256] Da Silva, M.A.V.; Ferrao, M.L.C.C.H.; Jiye, F., Standard enthalpies of combustion of the six dichlorophenols by rotating-bomb calorimetry, *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, *26*, 839-846.
- [257] Pouchert, C.J. The Aldrich Library of FT-IR Spectra. Edition 1, Vol. 1-3., Aldrich Chemical Company Inc. Milwaukee, WI, USA, **1985**.
- [258] Griffiths, P.R.; Haseth, J.A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley, New York, **1986**, pp. 338-340.
- [259] Görög, S. Determination of conjugated ketosteroids in pharmaceutical preparations using the sodium borohydride method. *J. Pharmac. Sci.* **1968**, *57*, 1737-1741.
- [260] Zou, Q. J.; Varanasi, P. New laboratory data on the spectral line parameters in the (1-0) and (2-0) bands of (CO) ¹²C¹⁶O relevant to atmospheric remote sensing. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.* **2002**, *75*, 63-92.
- [261] Regalia-Jarlot, L.; Thomas, X.; Von der Heyden, P.; Barbe, A. Pressure-broadened line widths and pressure-induced line shifts coefficients of the (1-0) and (2-0) bands of (CO)-C-12-O-16. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.* **2005**, *91*, 121-131.
- [262] Sung, K. Y.; Varanasi, P. CO₂-broadened half-widths and CO₂-induced line shifts of (CO)-C-12-O-16 relevant to the atmospheric spectra of Venus and Mars. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.* **2005**, *91*, 319-332.
- [263] Sung, K.; Varanasi, P. Hydrogen-broadened half-widths and hydrogen-induced line shifts of (CO)-C-12-O-16 relevant to the Jovian atmospheric spectra. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.* **2004**, *85*, 165-182.
- [264] Mengel, M.; Flatin, D. C.; De Lucia, F.C. Theoretical and experimental investigation of pressure broadening and line shift of carbon monoxide in collision with hydrogen between 8 and 600 K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4069-4075.
- [265] Predoi-Cross, A.; Luo, C. Y.; Sinclair, P. M.; Drummond, J. R.; May, A.D. Line broadening and the temperature exponent of the fundamental band in CO-N₂ mixtures. *J. Mol. Spectr.* **1999**, *198*, 291-303.
- [266] Berman, R.; Sinclair, P. M.; May, A.D.; Drummond, J. R.; Spectral profiles for atmospheric absorption by isolated lines: A comparison of model spectra with P- and R-branch lines of CO in N₂ and Ar. *J. Mol. Spectr.* **1999**, *198*, 283-290.
- [267] Beaky, M. M.; Goyette, T. M.; DeLucia, F.C. Pressure broadening and line shift measurements of carbon monoxide in collision with helium from 1 to 600 K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3994-4004.
- [268] Thachuk, M.; Chuaqui, C. E.; LeRoy, R. J. Linewidths and shifts of very low temperature CO in He: A challenge for theory or experiment? *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4005-4014.
- [269] Mantz, A. W.; Thibault, F.; Cacheiro, J. L.; Fernandez, B.; Pedersen, B.; Koch, H.; Valentin, A.; Claveau, C.; Henry, A.; Hurtmans, D. Argon broadening of the (CO)-C-13 R(0) and R(7) transitions in the fundamental band at temperatures between 80 and 297 K: comparison between experiment and theory. *J. Mol. Spectr.* **2003**, *222*, 131-141.
- [270] Thibault, F.; Martinez, R. Z.; Domenech, J. L.; Bermejo, D.; Bouanich, J. P. Raman and infrared linewidths of CO in Ar. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2523-2531.
- [271] Luo, C.; Wehr, R.; Drummond, J. R.; May, A. D.; Thibault, F.; Boisssoles, J.; Launay, J. M.; Boulet, C.; Bouanich, J. P.; Hartmann, J. M. Shifting and broadening in the fundamental band of CO highly diluted in He and Ar: A comparison with theory. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2198-2206.

- [272] Sinclair, P. M.; Duggan, P.; Berman, R.; Drummond, J. R.; May, A. D. Line broadening in the fundamental band of CO in CO-He and CO-Ar mixtures. *J. Mol. Spectr.* **1998**, *191*, 258-264.
- [273] Nissen, N.; Doose, J.; Guarnieri, A.; Mader, H.; Markov, V. N.; Golubyatnikov, G. Y.; Leonov, I. I.; Shanin, V. N.; Krupnov, A. F. Foreign gas broadening studies of the $J' \leftarrow J=1 \leftarrow 0$ rotational line of CO by frequency and time domain techniques. *Zeits. Naturf. Sect. A-A J. Phys. Sci.* **1999**, *54*, 218-224.
- [274] Drascher, T.; Giesen, T. F.; Wang, T. Y.; Schmucker, N.; Schieder, R.; Winnewisser, G.; Joubert, P.; Bonamy, J. Temperature-dependent line shift and broadening of CO infrared transitions. *J. Mol. Spectr.* **1998**, *192*, 268-276.
- [275] Anderson, R. J.; Griffiths, P. R. Errors in Absorbance Measurements in Infrared Fourier-Transform Spectrometry Because of Limited Instrument Resolution. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2339-2347.
- [276] Zou, Q. J.; Nemtchinov, V.; Varanasi, P. An instrumental function and a non-linear least-squares multi-spectral-line-fitting algorithm applicable to FTS studies. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.* **2002**, *75*, 53-61.
- [277] Benner, D.C.; Rinsland, C. P.; Devi, V. M.; Smith, M. A. H.; Atkins, D. A Multispectrum Nonlinear Least-Squares Fitting Technique. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.* **1995**, *53*, 705-721.
- [278] Puzzarini, C.; Dore, L.; Cazzoli, G. A comparison of lineshape models in the analysis of modulated and natural rotational line profiles: Application to the pressure broadening of OCS and CO. *J. Mol. Spectr.* **2002**, *216*, 428-436.
- [279] Spartz, M.L.; Witkowski, M.R.; Fateley, J.H.; Hammaker, R.M.; Fateley, W.G.; Carter, R.E.; Thomas, M.J.; Lane, D.D.; Marotz, G.A.; Fairless, B.J.; Holloway, T.; Hudson J.L.; Arello, J.; Gurka, D.F. Optimization of a Fourier transform infrared spectrometer during on-site pollution analysis. *Proc. SPIE*, **1990**, *1336*, 236-246.
- [280] Carter, R.E.; Thomas, M.J.; Marotz, G.A.; Lane, D.D.; Hudson, J.L. Compound Detection and Concentration Estimation by Open-path Fourier-Transform Infrared Spectrometry and Canisters Under Controlled Field Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 2175-2181.
- [281] Russwurm, G.M.; Kagann, R.H.; Simpson, O.A.; McClenny, W.A. Use of a Fourier transform spectrometer as a remote sensor at Superfund sites. *Proc. SPIE*, **1991**, *1433*, 302-314.
- [282] Russwurm, G.M.; Kagann, R.H.; Simpson, O.A.; McClenny, W.A.; Herget, W.A. Long-path FTIR Measurements of Volatile Organic Compounds in an Industrial-Setting. *J. Air. Waste. Manage.* **1991**, *41*, 1062-1066.
- [283] Schiff, H.I.; Harris, G.W.; Mackay, G.I. In Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers, Measurement of Atmospheric Gases by Tunable Diode Laser Absorption Spectrometry, ed. Grisar, R.; Preier, H.; Schmidtke, G.; Restelli, G.; Reidel D. Publ. Comp., Dordrecht, **1987**, pp. 4-16.
- [284] VDI-Guideline 4211, VDI/DIN Handbuch Reinhaltung der Luft, Part 1. Remote Sensing, Atmospheric Measurements Near Ground with FTIR Spectroscopy, Measurement of Gaseous Emissions and Immissions Fundamentals, Berlin, Beuth, **2000**.
- [285] Miyake, T.; Shibamoto, T. Quantitative-analysis by gas chromatography of volatile carbonyl-compounds in cigarette smoke. *J. Chromatogr. A* **1995**, *693*, 376-381.
- [286] Dong, J.Z.; Glass J.N.; Moldoveanu, S.C. A simple GC-MS technique for the analysis of vapor phase mainstream cigarette smoke. *J. Microcolumn Sep.* **2000**, *12*, 142-152.
- [287] Ding, Y.S.; Trommel, J.S.; Yan, X.Z.J.; Ashley, D.; Watson, C.H. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 471-478.

- [288] Gordon, S.M.; Wallace, L.A.; Brinkman, M.C.; Callahan, P.J.; Kenny, D.V. Volatile organic compounds as breath biomarkers for active and passive smoking. *Environm. Health Persp.* **2002**, *110*, 689-698.
- [290] Dallüge, J.; van Stee, L.L.P.; Xu, X.B.; Williams, J.; Beens, J.; Vreuls, R.J.J.; Brinkman, U.A.T. Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry – Cigarette smoke. *J. Chromatogr. A* **2002**, *47*, 169-184.
- [291] Maddox, W.L.; Mamantov G. Analysis of cigarette-smoke by Fourier-transform infrared spectrometry. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 331-336.
- [292] Cueto, R.; Church, D.F.; Pryor, W.A. Quantitative Fourier-transform infrared-analysis of gase phase cigarette-smoke and other gas-mixtures. *Anal. Letters* **1989**, *22*, 751-763.
- [293] Cueto, R.; Pryor, W.A. Cigarette-smoke chemistry – conversion of nitric-oxide to nitrogen-dioxide and reactions of nitrogen-oxides with other smoke components as studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Vibr. Spectrosc.* **1994**, *7*, 97-111.
- [294] Cole, S.K.; Martin, P. Determination of gas-phase sidestream cigarette smoke components using Fourier transform infrared spectrometry. *Analyst* **1996**, *121*, 495-500.
- [295] Parrish, M.E.; Lyons-Hart, J.L.; Shafer, K.H. Puff-by-puff and intrapuff analysis of cigarette smoke using infrared spectroscopy. *Vibr. Spectrosc.* **2001**, *27*, 29-42.
- [296] Li, S.; Banyasz, J.L.; Parrish, M.E.; Lyons-Hart, J.; Shafer K.H. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in single puff of cigarette smoke. *J. Anal. Appl. Pyrrol.* **2002**, *65*, 137-145.
- [297] Kelbsch, J.; Meyer, C.; Rumpf, H.J.; John, U.; Hapke, U. Stages of change and other factors in 'light' cigarette smokers. *Eur. J. Public Health* **2005**, *15*, 146-151.
- [298] Cummings, K.M.; Hyland, A.; Bansal, M.A.; Giovino, G.A. What do Marlboro Lights smokers know about low-tar cigarettes? *Nicotine Tobacco Res.* **2004**, *6*, 323-332.
- [299] Cummings, K.M.; Hyland, A.; Giovino, G.A.; Hastrup, J.L.; Bauer, J.E.; Bansal, M.A. Are smokers adequately informed about the health risks of smoking and medicinal nicotine? *Nicotine Tobacco Res.* **2004**, *6*, 333-340.
- [300] Etter, J.F.; Kozlowski, L.T.; Perneger, T.V. What smokers believe about light and ultralight cigarettes. *Prev. Med.* **2003**, *36*, 92-98.
- [301] World Health Organization, (2001) Advancing Knowledge on Regulating Tobacco Products, Monograph.
- [302] Hecht, S.S.; Murphy, S.E.; Carmella, S.G.; Li, S.; Jensen, J.; Le, C.; Joseph, A.M.; Hatsukami, D.K. Similar uptake of lung carcinogens by smokers of regular, light, and ultralight cigarettes. *Cancer Epiderm. Biomar.* **2005**, *14*, 693-698.
- [303] Benowitz, N.L.; Jacob, P.; Bernert, J.T.; Wilson, M.; Wang, L.G.; Allen, F.; Dempsey D. Carcinogen exposure during short-term switching from regular to "Light" cigarettes. *Cancer Epiderm. Biomar.* **2005**, *14*, 1376-1383.
- [304] Laakso, O.; Haapala, M.; Kuitunen, T.; Himberg, J-J. Screening of exhaled breath by low-resolution multicomponent FT-IR spectrometry in patients attending emergency departments. *J. Anal. Toxicol.* **2004**, *28*, 111-117.

A DOLGOZAT TÉMÁJÁHOZ TARTOZÓ PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE

- S1. Z. Bacsik, J. Mink, G. Keresztury
FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods
Applied Spectroscopy Reviews **39** (3), (2004) 295-363.
- S2. Z. Bacsik, J. Mink, G. Keresztury
FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. II. Applications
Applied Spectroscopy Reviews **40** (4), (2005) 327-390.
- S3. Z. Bacsik, V. Komlósi, T. Ollár, J. Mink
Comparison of Open Path and Extractive Long Path FTIR Techniques in Detection of Air Pollutants
Applied Spectroscopy Reviews **41** (1), (2006) 77-97.
- S4. Z. Bacsik, A. Gyivicsán, K. Horváth, J. Mink
Determination of carbon monoxide concentration and total pressure in gas cavities in silica glass body of light bulbs by FTIR spectrometry
Analytical Chemistry **78** (7), (2006) 2382-2387.
- S5. Z. Bacsik, J. Mink
Photolysis-assisted, Long-Path FT-IR Detection of Air Pollutants in the Presence of Water and Carbon Dioxide
Talanta (2006) (nyomdában)
- S6. Z. Bacsik, J. McGregor, J. Mink
FTIR analysis of gaseous compounds in the mainstream smoke of regular and light cigarettes
Food and Chemical Toxicology, (közlésre beküldve)

A dolgozatban a saját publikációkra való hivatkozásokat a többi hivatkozástól eltérően jelöltem: a cikk száma elé a szögletes zárójelben egy S betű került.

A DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

I. Az FTIR gázspektrometriai kutatások alapjait megteremtettük.

I/1. Két összefoglaló cikkben felmértük és értékeltük a szakterület helyzetét (a két cikk együtt 130 oldal terjedelmű és 400 irodalmi hivatkozást tartalmaz).

I/2. A meglévő műszerek és szoftverek alkalmazásával kidolgoztam a mennyiségi analízis körülményeit, leírtam a legfontosabb nehézségeket, a felmerülő problémákat, és azok megoldására ill. a csökkentésére módszereket dolgoztam ki, amely által egy működő és komplex feladatok elvégzésére alkalmas laboratóriumot hoztunk létre.

II. Gázok hosszú fényutas extraktív FTIR spektrometriai analízisére új háttérspektrum felvételi technikát írtam le, amelyet árnyékspektroszkópiának neveztünk el.

II/1. A módszer alkalmazása során rövid idő alatt olyan háttérspektrumhoz juthatunk, amely segítségével a mintaspektrumban lévő atmoszférikus vízgőz és szén-dioxid elnyelése olyan mértékben kompenzálható, amely a hagyományos módszerekkel (evakuált gázcella háttérspektrum, majd könyvtári vízgőz és szén-dioxid színképi kivonása ill. „tisztá levegő” háttérspektrum segítségével) nem érhető el.

II/2. A módszert sikeresen alkalmaztam hat különböző, UV-fénnyel oxidálható szerves vegyületre, ezek hagyományos háttérspektrum felvételi technikákkal elérhető kimutatási határait jelentősen csökkentettem.

II/3. Az alkalmazás során az UV-fény hatására képződő ózon mintaspektrumon való zavaró elnyelését sikeresen kompenzáltam saját ózon referencia-spektrum színképi kivonásával.

III. Tanulmányoztam a környezeti nyomás és a gázok infravörös spektruma közötti összefüggéseket.

III/1. Megállapítottam, hogy a mennyiségi analízis során a minta és referencia spektrumokhoz tartozó nyomások különbözősége jelentős hibákat okozhat. $0,5\text{ cm}^{-1}$ spektrális felbontással készült infravörös színképeket használva a nyomás meghatározására újszerű eljárásokat (CLS és félérték-módszer) dolgoztam ki, amelyek olyan zárt térben uralkodó össznyomás meghatározására alkalmazhatók, amelyben egy megfelelő (rotációs vagy rotációs vibrációs) sávszerkezettel rendelkező „indikátor”

molekula jelen van és a zárt tér fala az infravörös fényt átereszti a vizsgált hullámhossz tartományban.

III/2. A CLS-módszert sikeresen alkalmaztam korszerű gázkisülő lámpák kvarc testében lévő rendkívül kis térfogatú, buborék jellegű gázzárványok roncsolásmentes vizsgálatára: segítségével meghatároztam a zárványban lévő össznyomást és a lámpák élettartamát kedvezőtlenül befolyásoló szén-monoxid koncentrációját.

IV. Magyarországon elsőként alkalmaztam a nyílt fényutas FTIR technikát terepen diffúz légszennyező forrásokból származó gázok (ill. gőzök) koncentrációjának mérésére.

IV/1. A nyílt fényutas mérés a hagyományos spektroszkópiától lényegesen eltérő felfogást igényel. Ismeretlen szituációban – amennyiben a nyílt fényutas spektrumokat relatíve nagy felbontással ($0,5\text{-}1\text{ cm}^{-1}$) regisztráljuk – mennyiségi kiértékelésre a színképi kivonást találtam alkalmasabb módszernek a szakirodalomban általánosan használt CLS módszerrel szemben, amelyet jelentősen zavarhatnak a vízgőz és szén-dioxid sávjai.

IV/2. Az egyes molekulák kimutatási határait a maradék spektrumok zajszintje alapján határoztam meg, mivel ezek az értékek lényegesen közelebb állnak a valósághoz, mint a hagyományosan alkalmazott, a detektor zajszintjének meghatározásán alapuló módszerek által meghatározható értékek.

IV/3. A saját mérési tapasztalataink és az elérhető szakirodalom alapján részleteiben összehasonlítottam a nyílt fényutas és extraktív FTIR technikákat és az eredményt táblázatos formában állítottam össze. A publikált táblázat az alkalmazó számára jelentős segítséget nyújt a megfelelő módszer kiválasztásához, az eredmények helyes értékeléséhez és az esetleges hibaforrások felméréséhez, illetve kiküszöböléséhez.

IV/4. A nyílt fényutas mérőrendszer kalibrációjára új módszert dolgoztam ki, amely alkalmazás során egy egyszerű 10 cm-es gázcellában a nyílt fényútban elhelyezett tiszta referencia anyag gázfázisbeli koncentrációját (gőznyomását) pontosan mérhető adat (párolgási szabadentalpia) segítségével számolhatjuk.

IV/5. Vegyipari üzemben történő nyílt fényutas FTIR mérésekkel (monitorozással) sikeresen rámutattam a légszennyezés szempontjából kritikus gyártási folyamatokra és a fő szennyező a 2,4-diklór-fenol környezetbe kerülésének helyére.

V. Dohányfüst illetve dohányfüsttel szennyezett levegő analízisét végeztem el extraktív illetve nyílt fényutas FTIR mérésekkel.

V/1. Dohányfüst extraktív FTIR spektrometriás vizsgálata során igazoltam, hogy 11 toxikus gáz inhalációja szempontjából a dohányzó által beszívott ún. főfüst összetétele független a cigaretta erősségétől, azaz a névleges nikotin- és kátránytartalmától.

V/2. A nyílt fényutas FTIR mérőrendszer használatával sikeresen alkalmazható modellt készítettem dohányfüstös zárt tér vizsgálatára. Az ezzel végzett mérések alapján elmondható, hogy olyan teremben, ahol dohányoznak, a fő szennyezés a cigaretta passzív füstjéből (mellékfüst) származik, mivel a kifújt füstben a szennyezők koncentrációja lényegesen kisebb, a komponensek közti reakciók illetve a tüdő szűrő és visszatartó hatása miatt.

VI. Szennyezett levegő tisztítására használt katalizátorok hatékonyságának vizsgálatára folyamatos mintavétellel működő rendszert építettem ki, amely segítségével a reaktorba be-, ill. kilépő gázáramok összetételének FTIR spektrometriai vizsgálatával a katalizátorok optimális üzemeltetési paraméterei (hőmérséklet, térfogatáram) meghatározhatók.

THESIS

I. The basis for research in the field of FTIR gas spectrometry has been established.

I/1. The state of the art in the research field has been assessed and evaluated by two review articles published by us (the reviews amount to 130 pages and include 400 cited references).

I/2. The method of quantitative analysis has been developed based on the existing instruments and software and the problems and their solutions have been discussed. As a final goal a successful laboratory of FTIR gas spectrometry has been built up to adopt complex analytical applications.

II. A new method has been developed to collect a background spectrum for long path extractive FTIR measurements. It was named by us “shadow spectroscopy”.

II/1. With the aid of the new method, a background spectrum can be collected in a fast manner, whereby the absorption of atmospheric water vapor and carbon dioxide in the sample spectrum can be compensated to such a high degree which cannot be reached by traditional methods (e.g. by using evacuated cell background followed by subtraction of reference library spectra of water vapor and carbon dioxide, or by using a “clean air” background).

II/2. The method was applied to detection of six volatile organic compounds and the detection limits have been strongly improved. On the other hand, the limitations of shadow spectroscopy have also been described.

II/3. The disturbing absorption of ozone in the sample spectra generated by the UV radiation has been compensated successfully by subtraction of own ozone reference.

III. The relationship between pressure and the shape of infrared spectral features of gases has been studied.

III/1. It has been shown that the difference between the pressure of the sample and reference can cause serious errors in quantitative analysis. New methods (CLS and half-width methods) have been developed to determine the total pressure by means of FTIR spectrometry at moderate spectral resolution of 0.5 cm^{-1} . These methods are applicable to the determination of total pressure in enclosed spaces (cavities) within

any kind of infrared transparent material where a gaseous compound is present and shows resolvable rotational fine structure.

III/2. The CLS method was successfully applied to measure carbon monoxide concentrations and the total pressure in extremely small bubble-like gas cavities (with a diameter of about 1 mm) in the silica glass body of gas discharge light bulbs.

IV. The open-path FTIR field technique was applied in Hungary the first time to measure the concentration of gases (or vapours) originated from diffuse sources of pollution.

IV/1. The open-path measurements require totally different approaches as compared to those of conventional spectrometry. The spectral subtraction method was found to be the most suitable method for quantitative analysis in case of unknown situation when the open-path measurements were performed at relatively high (0.5 cm^{-1}) resolution, in contrast to the generally used CLS method which method is very sensitive to the presence of water vapour and carbon dioxide bands.

IV/2. The detection limits of each molecule have been determined according to the noise level of the residual spectra, since the method based on these experimental values are more realistic than those based on the noise level of the detectors.

IV/3. A tabulated comparison between open-path and extractive FTIR techniques has been performed on the basis of our own experimental experiences and of the available literature. The tabulated summary offers a great help in selection of the appropriate method of measurement, in proper judgement of the results and in identifying the incidental sources of errors and their elimination.

IV/4. A new method was developed for calibration of the open-path spectrometer by using a simple 10 cm pathlength gas cell in the beam, containing vapours of the pure reference sample. The concentration (or vapour pressure) in the cell has been calculated from the known heat of enthalpy of the solid sample.

IV/5. The critical technological processes and the places of distribution of 2,4-dichlorophenol in a chemical factory have been established by open-path FTIR monitoring.

V. The analysis of cigarette smoke and smoky air have been investigated by means of extractive and open-path FTIR spectrometry.

V/1. It was proved by the analysis of cigarette smoke for 11 toxic gaseous compounds by means of extractive FTIR spectrometry that the composition of mainstream

cigarette smoke inhaled by the smoker shows no correlation with the strength of the cigarette i.e. with its nominal content of nicotine and tar.

V/2. A modified open-path FTIR system was successfully applied for investigation of smoky room air. It could be established that the main source of pollution in a room is the side-stream cigarette smoke, whereas the concentration of pollutants in the exhaled smoke is much smaller due to the reactions between the compounds and to retentive and filtering effects of the human lung.

VI. To optimise the operation (ideal temperature and flow rate, etc.) of catalysts used for degradation of air pollutants, an experimental set-up has been built to investigate the efficiency of the catalyst by continuous analysis of the reactor inlet and outlet gas streams.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A dolgozat témáján több éven keresztül dolgozva jelentős segítséget kaptam sok embertől, így nehéz hirtelen mindenkit felsorolni, aki ez idő alatt valamit a téma sikeréhez hozzá tett, vagy egyszerűen csak valamit szakmailag vagy emberileg hozzá tett.

Elsőként mégis azok jutnak eszembe, akik az infravörös spektroszkópiáról annyit tudnak, hogy valamikor nagyon régen létezett ez a szép piros virág, de már a Vörös Könyvben sincs benne, mert régen kihalt. ☺ Szóval hálás köszönet családomnak: édesanyámnak, édesapámnak testvéreimnek, nagyszüleimnek, kedvesemnek türelmükért, szeretetükért.

Köszönöm Mink János professzor Úrnak, hogy megteremtette számomra ennek a szép szakterületnek a kutatási lehetőségét. Minden, amit szakmailag és emberileg Tőle kaptam egész életemen végigkísér majd. Köszönöm Tanár Úr!

Köszönet illeti a Pannon Egyetem Analitikai Kémia Tanszék és az MTA Analitikai Kémiai Kutatócsoport minden dolgozóját, hogy munkámban segítettek, társakra, barátokra találtam bennük. Hasonlóan köszönöm az MTA Kémiai Kutatóközpontban munkatársaim támogatását. Pálincás Gábor Főigazgató Úrnak köszönöm, hogy lehetővé tette a veszprémi munkámat. Keresztury Gábor nagyon nagy segítséget nyújtott a szakmai munkában, ami nélkül sokszor nehéz lett volna továbblépni. Pfeifer Évának köszönöm, hogy szakszerűen intézett mindent, és kösz Vica a vízumot!

Külön megköszönöm Horváth Krisztián szakmai, emberi támogatását, szép jelzőket most inkább nem keresgelnék, mert nehéz lenne szavakkal kifejezni... Kösz Ráksi, hajrá Vidi!

Egy hangos hálamondat jár Kovács Zsuzsának (ezt legalább nem neki kell begépelni), aki mindenben a segítségemre volt a munkával töltött évek alatt, amit én gyakran jófajta morgással háláltam meg... Bocs és kösz Zsuzsa, és kösz az egész Törösváry-családnak.

A kollégák közül mindenképpen ki kell még emelni Hajba Lászlót, aki szintén a kezdetektől fogva mindenben a segítségemre volt. Kösz Laci!

Mindenkinek személy szerint névre szóló köszönetet szeretnék írni, de már így is 233 381 karakterből áll a dolgozat és a fennmaradó 16 619 szabadsági fokom kevés ahhoz, hogy ezt megtegyem, így marad az, hogy igyekszem majd mindenkinek, tetteimmel bizonyítani az irántuk érzett hálámat.

A munka kevésbé lett volna eredményes támogatásuk nélkül:

Welther Károly, Kajdacs Ágnes, Dr. Morvay György, Gyulai Gyöngyi – mérések; Dr. Albert Levente, Dr. Németh Zsolt, Dr. Rétfalvi Tamás, Hofmann Tamás – közös műszerhasználat; Gyivicsán András, Görög Annamária, Komlósi Viktória, Farnady Eszter, Ollár Tamás, Horváth Bálint, Kaszab Veronika, Biri Bernadett, Balogh Nóra, Kovács Krisztián – diplomamunkák; Ágh Péter – mestermunkák, Borosi Gergely – német fordítás; Nemcsók János – támogatás, Jancsó Gábor, (Thanks to) Ian Butler, Peter Griffiths, Yngvar Thomassen, Michael Heise, Philip Hanst– szakmai segítség; és még sokan mások...

Nyugat-Magyarországi Egyetem, Kémiai Intézet; Bio-Rad GmbH; Nitrokémia 2000 Rt.; Nitrokémia Rt.; GE Hungary Rt.

FKFP-0170/2000; OMFB 00320/2004 pályázatok.