Gázok FTIR spektrometriai analízisének fejlesztése és alkalmazásai

BACSIK Zoltán[a*], GYIVICSÁN András[b] és MINK János[a,c]

[a]*Magyar Tudományos Akadémia, Kémiai Kutatóközpont, Szerkezeti Kémiai Intézet, H-1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67.*

[b]*Pannon Egyetem, Fizikai, Gépészeti és Mechatronikai Intézet, Fizika Tanszék, H-8200 Veszprém, Egyetem u. 10.*

[c]*Pannon Egyetem, Műszaki Informatikai Kar, Műszaki Kémiai Kutató Intézet, H-8200 Veszprém, Egyetem u. 10.*

1. Bevezetés

A gázanalízisben régóta számos jól bevált technikát alkalmaznak a kemilumineszcenciától a gázkromatográfiáig, ám az utóbbi évtizedben a spektroszkópiás technikák is nagyobb figyelmet érdemeltek ki, mivel alkalmazásuk lehetővé teszi a gázok viszonylag olcsó, gyors és megbízható mérését. A Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) technika[1-6] legfőbb előnye, hogy – az infravörös fényt el nem nyelő homonukleáris kétatomos molekulákon kívül – a színképen 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 FTIR gázspektroszkópia a fejlettebb technikával rendelkező országokban körülbelül 15 éves múltra tekint már vissza, és néhány speciális mérésre már szabványok is léteznek.[7-9] 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 gyakori témái.

Magyarországon a korszerű FTIR gázanalízis első berendezései (hosszú fényutas gázcellák) hozzávetőleg egy évtizede érkeztek a Pannon Egyetemre. Az összetett környezetvédelmi analitika követelményeihez még jobban igazodó nyílt fényutas FTIR mérőrendszer pedig valamivel később került a laboratórium felszerelései közé. (Ezt a rendszert egyébként ésszerű takarékossági okokból a Nyugat-Magyarországi Egyetem Kémiai Intézetével használjuk közösen.) Az így megteremtett modern laboratóriumban folyó munkáról, módszerek fejlesztéséről, speciális analitikai feladatok megoldásáról ad rövid áttekintést e közlemény.

2. Az alkalmazott műszerek

2.1. Extraktív technika

A laboratóriumban egy dinamikus tükörbeállítással (dynamic alignment) működő, MCT (merkuro-kadmium-tellurid) detektorral felszerelt Bio-Rad FTS-185 típusú Fourier-transzformációs spektrométer üzemel. Intenzív fényforrásként a közép-infravörös (MIR) tartományban egy szilícium-karbid alapú izzó kerámia szolgál.

A spektrométerhez a zárható mintatérbe helyezhető 10 cm-es, egyszerű átfolyó vagy a speciálisabb célokra használható fűthető, nyomásálló gázküvettákon kívül két multireflexiós, hosszú fényutas cella csatlakoztatható: egy 25,7 m fényutas, a spektrométer mintaterébe helyezhető, fotolízisre alkalmas (PAPA-32 - Infrared Analysis Inc.), és egy 360 m fényutas ún. "Super Cell" gázküvetta.

2.2. Nyílt fényutas technika

Az extraktív technikától csak egy – bár igen jelentős – fő tulajdonságban tér el a nyílt fényutas (*open path*) módszer. A minta tulajdonképpen a fényforrás és a detektor közötti légréteg, tehát a mérés során a fény a nyílt térben halad, így külön mintavételezésre nincs szükség: a mérések *in situ* végezhetők. Ebből adódóan a pontszerű mintavételezésen alapuló analitikai módszerekhez képest merőben új lehetőségeket kínál ez a technika.

Az általunk alkalmazott MIDAC gyártmányú nyílt fényutas rendszer egy fényforrásból (20,3 cm átmérőjű parabolatükörrel), egy a fény összegyűjtésére alkalmas Newton-teleszkópból, és annak a tetejére helyezhető egységből áll, amely az MCT detektort és az interferométert tartalmazza.

3. Újonnan kidolgozott módszerek

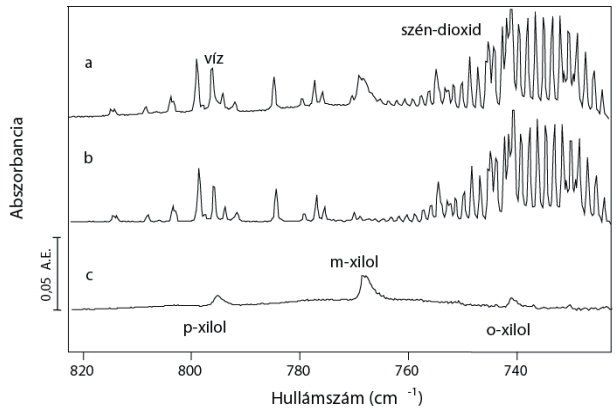
3.1. Új háttértechnika: az „árnyékspektroszkópia"

Az IR gázspektrometriában – különösen hosszú fényút alkalmazása mellett – az egyik legfőbb nehézséget a légköri mintákban mindig jelenlévő CO_2 és vízgőz sávjainak az abszorbancia spektrumból való színképi eliminálása, tehát gyakorlatilag a jó háttérspektrum kiválasztása okozza. Egy ilyen módszert alapozott meg Hanst,[10] amelyet részleteiben kidolgoztunk és a technika jellege miatt árnyékspektroszkópiának neveztünk el.[11]

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 mintában 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 kis mértékben, az oxidált anyagok mennyiségével összevethetően változik, mivel a teljes oxidáció során végtermékként H_2O és CO_2 keletkezik.

*Főszerző. Tel.: (1) 4381100/516; fax: (1) 4381159; e-mail: bacsik@chemres.hu.

Ha a minta UV-fénnyel történő besugárzása előtt és után felvett egysugaras színképéből egy közös evakuált gázcella színképével abszorbancia spektrumokat állítunk elő, majd azokat egymásból kivonjuk, végeredményként az ún. „árnyékspektrumot" kapjuk, amelyen csak az elreagált gázok sávjai, és kis mennyiségű vízgőz és szén-dioxid színképe található (1. ábra). Az utóbbiak azonban színképi kivonással viszonylag könnyen eltávolíthatók a spektrumból, mert olyan abszorbancia-tartományban vannak, ahol az abszorbancia-koncentráció összefüggés linearitása érvényben van.



1. Ábra. Az árnyékspektrum előállítása xilolok példáján[11]
a) a minta spektruma, b) a minta spektruma 3 perc UV-besugárzás után, c) az árnyékspektrum

A hagyományos módszerekkel (evakuált gázküvetta vagy „tiszta levegő" háttér majd könyvtári víz és szén-dioxid referencia színkép kivonás) elérhető kimutatási határokhoz képest az árnyékspektroszkópia alkalmazásával lényegesen csökkentettük néhány illékony szerves vegyület (benzol, toluol, *p*-, *o*- és *m*-xilol, aceton) kimutatási határát. Az árnyékspektroszkópiát sikeresen alkalmaztuk konkrét analitikai feladatok megoldása során is.

3.2. A nyomás meghatározása infravörös színkép alapján

Amennyiben a minta egy olyan zárt térben van, amelyben a nyomást műszerrel nem tudjuk mérni, akkor használhatjuk az általunk kidolgozott új módszert,[12] amely alkalmazása során a gáztérről felvett infravörös színkép alapján határozzuk meg a gáztérben uralkodó össznyomást. Az elvégzett kalibráció mellett megvizsgáltuk a módszer hibáját. Az 1. táblázatban összehasonlítottuk az ún. félérték-módszerrel meghatározott, illetve a nyomásmérő műszeren beállított nyomásértékeket. Szembetűnő, hogy a módszer relatív hibája meglehetősen kicsi, a vizsgálható tartomány pedig valószínűleg még tovább bővíthető.

Méréseink alapján elmondható, hogy a módszer alkalmas zárt terekben (pl. gázzárványokban) uralkodó össznyomás roncsolásmentes meghatározására akkor, ha a minta a szükséges infravörös tartományban átereszt és egy megfelelő koncentrációjú, a színképen (az alkalmazott spektrális felbontás mellett) forgási finomszerkezettel rendelkező komponens jelen van a térben.

1. Táblázat. A félérték-módszerrel meghatározott, illetve a nyomásmérő műszeren beállított nyomásértékek összehasonlítása[12]

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

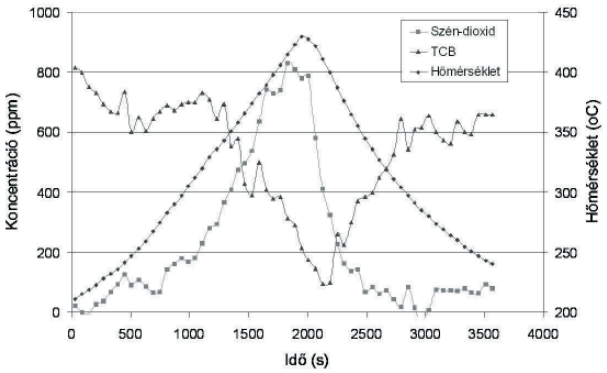
4. Gyakorlati alkalmazások

Miután laboratóriumunkban megteremtettük a korszerű gázanalitika feltételeit, lehetőségünk nyílt számos gázanalitikai feladat megoldására. Az alábbiakban ezekből mutatunk be néhány fontosabbat, illetve azokat, amelyekben a kidolgozott módszereinket sikeresen alkalmaztuk.

4.1. Gázanalízis technológiai folyamatokban

4.1.1. Gáztisztításban használt katalizátorok vizsgálata

Egy speciális rendszert állítottunk össze a környezetvédelemben használatos palládium-alapú katalizátorok működésének optimalizálására, a reaktorba be- és kilépő gázáram összetételének folyamatos monitorozásával különböző üzemelési paraméterek (hőmérséklet, gázáram, összetétel, stb.) változtatása mellett.



2. Ábra. Triklór-benzol katalitikus bontása közben a TCB és CO_2 koncentrációjának változása a vizsgálat idejének és a hőmérséklet függvényében

Példaként a triklór-benzol (TCB) oxidációs folyamatát vázoltuk a 2. ábrán. A felfűtési szakaszban a katalizátor körülbelül 350 °C-on kezd működni. A triklór-benzol koncentrációja csökken, az oxidáció végtermékeként keletkező szén-dioxid koncentrációja pedig növekszik. A katalizátor visszahűtésével a reakció lelassul és végül a TCB átalakulás nélkül áramlik át a reaktoron.

Ebben az alkalmazásban az FTIR gázanalízis alkalmazásának nagy előnye, hogy egyidejűleg több komponens koncentrációjának a változását követhetjük folyamatosan nyomon.

4.1.2. Gázok meghatározása lámpákban

Halogén lámpák belső terében lévő gázok koncentrációját már korábban is roncsolásmentesen mértük. A lámpaburában lévő gázok kis koncentrációja rossz jel/zaj viszonyú színképeket eredményezett, ám egy speciális kemometriai módszerrel jelentősen javítottuk a gázok kimutatási határát.[13]

Gázkisülő lámpák gyártása során az alapanyagok szennyezettsége miatt CO keletkezhet, ami kis méretű (1 mm átmérő alatt) gázzárványokban a kvarc lámpatestben marad, rontva annak élettartamát. Mivel a kvarc kb. 2080 cm^{-1} felett az infravörös fényt átereszti (1 mm falvastagság esetén), az FTIR spektrometria alkalmas a zárványokban lévő gázok mérésére. Az általunk kidolgozott új módszert (3.2. szakasz) sikeresen alkalmaztuk a káros CO koncentrációjának, sőt a zárványokban lévő össznyomás meghatározására.[12]

Ezekben a mérésekben az FTIR technika alkalmazásának jelentős előnye, hogy a lámpa összetörése nélkül tudjuk a gázokat mérni: ez a tény a jövőben folyamatos minőségvizsgálatra is lehetőséget teremt.

4.2. Környezetvédelmi mérések

A környezeti mérésekben nagyon jól alkalmazható a nyílt fényutas módszer, hiszen nincs szükség mintavételre, ami által a reaktív komponensek (pl. HCl, NH_3) is jól mérhetők. Ráadásul ún. területi (nem pontszerű) légszennyező források is mérhetők, ami a hagyományos, nem optikai módszerekkel gyakorlatilag megvalósíthatatlan.

4.2.1. Ipari környezet

Fűzfőgyártelepen, vegyipari üzemek két különböző szennyvíz előülepítő medencéjét vizsgáltuk. Mind az extraktív, mind a nyílt fényutas módszert alkalmaztuk, és a rendelkezésünkre álló irodalmat is felhasználva összehasonlítottuk az alkalmazás során tapasztalható előnyőket, illetve a mérések során felmerülő nehézségeket. Ez az összevetés[14] az FTIR technikák gyakorlói, vagy egy adott légszennyezés mérési feladat előtt álló szakember számára hasznos információkat tartalmaz, magyarázatot adhat az eredmények hibájára, illetve megmutathatja annak forrását. Mindezen túl az üzemben alkalmazott technológia során a szennyvízből elpárolgó – a technológia során elméletileg visszanyert – szerves komponensek (*p*-xilol, *m*-xilol, izopropanol, metanol) jelenlétét is kimutattuk az ülepítő medencék fölötti légtérben.

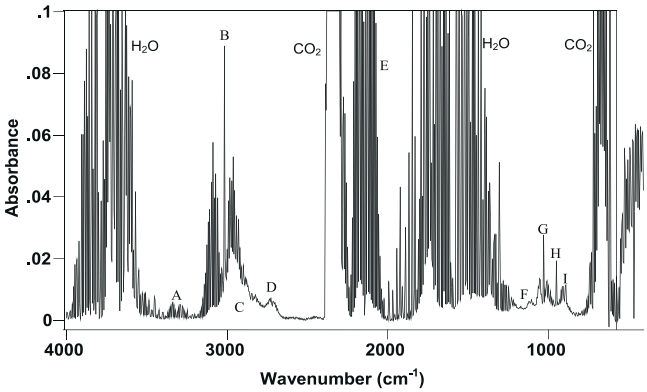
A nyílt fényutas mérőrendszerrel méréseket végeztünk egy vegyipari üzemben. A mérési helyek praktikus kijelölésével az üzemben lévő technológiák levegőszennyező hatásáról kaptunk képet. Az üzemen kívül kijelölt mérőhelyeken az infravörös fényúttal gyakorlatilag egy optikai kerítést hoztunk létre, amely az üzemből kijövő szennyezők koncentrációjának mérésére adott lehetőséget. Az üzemen belül detektáltunk ammóniát, hangyasavat, formaldehidet, metanolt és fenolt, de megállapítottuk, hogy a legfőbb szennyező és szagkeltő vegyület a 2,4-diklór-fenol. Az üzemen belül rámutattunk a kibocsátás szempontjából kritikus helyekre, illetve a 2,4-diklór-fenol környezetbe kerülésének okára.[6]

Amennyiben a légszennyezők forrása pontszerű, akkor mintavételezéssel az extraktív technika is eredményesen alkalmazható. Olajfinomító szennyező gázait határoztuk meg hosszú fényutas gázküvetta alkalmazásával.[15]

4.2.2. Beltéri levegő

A beltéri levegő talán legjelentősebb szennyezője a dohányfüst. Gázkromatográfiával, különböző detektálási módszerekkel és tömegspektrométerrel gyakorlatilag több ezer komponenst detektáltak már a dohányfüstben. Az infravörös spektrometria is jelentős módszer az elemzés területén, hiszen a komponensek koncentrációja egyidejűleg és folyamatosan nyomon követhető.

Munkánk során egy egyszerű mintavételi technikával azt vizsgáltuk, hogy a különböző erősségű (különböző névleges nikotin és kátránytartalmú) cigaretták füstjében mérhető gázok (3. ábra) koncentrációjában van-e jelentős különbség.



3. 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.

Méréseinkkel[16] igazoltuk, hogy a vizsgált gázok (metán, etán, acetaldehid, CO, metanol, etén, izoprén, propén, HCN, NO) inhalációjának szempontjából nem számít, hogy a dohányzó személy milyen erősségű cigarettát szív, azaz a főfüst toxikus gáztartalmában nincs lényeges (statisztikai módszerekkel igazolható) különbség. Nyílt fényutas dohányfüstös szoba modellünkkel pedig bemutattuk, hogy a toxikus gázok többsége a szervezetben marad vagy visszatartódik, azaz a „legtisztább" dohányfüst a dohányzó által kifújt füst.

E munkában bemutatott módszerek és analitikai alkalmazások

részletesebb leírása megtalálható Bacsik Zoltán doktori (PhD) értekezésében[17] és az idézett cikkeinkben.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a Nyugat-Magyarországi Egyetem Kémiai Intézetének a nyílt fényutas rendszer közös beszerzéséért és használatért, a Balaton Projektnek és az Oktatási Minisztériumnak (FKFP 0170/2000, OMFB 00320/2004) az anyagi támogatásért. Kiemelt köszönettel tartozunk Törcsváryné Kovács Zsuzsának, Horváth Krisztiánnak és Dr. Keresztury Gábornak. Munkánk eredményességéhez nagyban hozzájárultak: Welther Károly, Kajdacsi Ágnes, Dr. Morvay György, Gyulai Gyöngyi – mérések; Dr. Albert Levente, Dr. Németh Zsolt, Dr. Rétfalvi Tamás, Hofmann Tamás – közös műszerhasználat; Görög Annamária, Komlósi Viktória, Farnady Eszter, Ollár Tamás, Horváth Bálint, Kaszab Veronika, Biri Bernadett, Balogh Nóra, Kovács Krisztián – diplomamunkák; Jancsó Gábor, (Thanks to) Ian Butler, Peter Griffiths, Yngvar Thomassen, Michael Heise, Philip Hanst – szakmai segítség.

Hivatkozások

1. Hanst, P. L.; Hanst, S. T. *In Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*; Sigrist, M. W., Ed.; Wiley-Interscience: New York, **1994**; pp 335-466.
2. Russwurm, G. M.; Childers, J. W. *In Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Chalmers, J. M.; Griffiths, P. R., Eds.; Wiley: New York, **2002**; Vol. 2, pp 1750-1773.
3. Spellicy, R. L.; Webb, J. D. *In Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Chalmers, J. M.; Griffiths, P. R., Eds.; Wiley: New York, **2002**; Vol. 2, pp 1721-1749.
4. Griffith, D. W. T.; Jamie, I. M. *In Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R .A., Ed.; Wiley: Chichester, **2000**; pp 1979-2007.
5. Bacsik, Z.; Mink, J.; Keresztury, G. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2004**, *39*, 295-363.
6. Bacsik, Z.; Mink, J.; Keresztury, G. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2005**, *40*, 327-390.
7. US EPA. *Compendium Method TO-16, Long-Path Open Path Fourier Transform Infrared Monitoring of Atmospheric Gases*, EPA/625/R-96/010b. EPA: Cincinnati, **1999**, 2nd edn.
8. US 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.
9. 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*, VDI: Berlin, Beuth, 2000.
10. Hanst, P. L. In Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, Proceedings of the 1994 US EPA/AWMA International Symposium, Durham, North Carolina, May 2-6, 1994; pp 576-582.
11. Bacsik, Z.; Mink, J., *Talanta* **2007**, *71*, 149-154.
12. Bacsik, Z.; Gyivicsán A.; Horváth, K., Mink, J. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 2382-2387.
13. Hren, B.; Mink, J.; Balázs, L. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 6402-6407.
14. Bacsik, Z.; Komlósi, V.; Ollár, T.; Mink, J. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2006**, *41*, 77-97.
15. Hren, B.; Katona, K.; Mink, J.; Kohán, J.; Isaák, Gy. *Analyst* **2000**, *125*, 1655-1659.
16. Bacsik, Z.; McGregor, J.; Mink, J. *Food Chem. Toxicol.* **2007**, *45*, 266-271.
17. Bacsik, Z. PhD értekezés, Pannon Egyetem, 2006.

Developments and applications of FTIR gas spectrometry

A complete laboratory of FTIR gas spectrometry has been successfully developed including both extractive and open path FTIR techniques. In this paper a short review is given about this work. 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 (*o*-, *m*- and *p*-xylene, benzene, toluene and acetone) and the detection limits have been considerably improved. New method has been developed to determine the total pressure by means of FTIR spectrometry. The method is applicable to the determination of total pressure in enclosed spaces (e.g. gas cavities) within any kind of infrared transparent material where a gaseous compound is present and shows resolvable rotational fine structure. The gas spectrometry has been successfully applied to solve several analytical problems. 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. A new method was applied to determinate of carbon monoxide concentration and the total pressure in gas cavities obtained in the silica glass body of modern light bulbs. The open-path FTIR field technique was applied to measure the concentration of gases (or vapours) originated from diffuse sources of pollution. The critical technological processes and the places of distribution of 2,4-dichlorophenol (as the main air pollutant) in a chemical factory have been established. A comprehensive comparison of long path extractive and open path FTIR techniques on the bases of the available literature and on our own experience at a waste water treatment plant of a chemical factory has been made and the presence of the theoretically banned organic phase in waste water was demonstrated by detection of xylenes, isopropanol and methanol in the air above the basins. It was proved by the FTIR analysis of cigarette smoke for 11 toxic gaseous compounds 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.