

Fotoakustiskā spektroskopija telpu gāzu monitoringam



Stanislavs Gendelis, Dr. fiz., Latvijas Universitātes Fizikas, matemātikas un optometrijas fakultāte



Laura Raupe, Latvijas Universitātes Fizikas, matemātikas un optometrijas fakultāte

Attēli no autoru arhīva

Gāzes ir mums visapkārt. Kaut arī dažām gāzēm ir aromāts, lielāko daļu cilvēks nelielā daudzumā nevar saost, un nevienu gāzi mazā koncentrācijā nav iespējams noteikt vizuāli.

Gāzu klātesamības noteikšana kļuva aktuāla, kad dažām gāzēm tika novērota kaitīga ietekme uz cilvēku veselību. 19. gadsimta beigās ogļrači raktuvēs ienesa kanārijputniņus, lai tie kalpotu oglekļa monoksīda, oglekļa dioksīda un metāna noteikšanai. Dzīvībai bīstamo gāzu klātbūtnē kanārijputniņi pārstāja dziedāt, signalizējot par evakuācijas nepieciešamību. Tā ir viena no agrākajām zināmajām gāzu analīzes metodēm.

Vairākas metodes

Mūsdienās ir dažādas metodes, lai detektētu

un kvantitatīvi noteiktu gāzu saturu gaisā. Spēja analizēt gaisa sastāvu, nosakot atsevišķu gāzu klātesamību, ir nepieciešama cilvēku veselībai un drošībai. Mājsaimniecībās tiek uzstādīti autonomie tvaņa gāzes jeb oglekļa monoksīda detektori, lidostās izmanto gāzu hromatogrāfijas sistēmas sprāgstvielu noteikšanai, un slimnīcas izmanto cilvēku izelpas analizatorus kā pacientu veselības stāvokļa diagnostikas rīku.

Gāzu noteikšanai lieto trīs galvenās metodes – absorbcijas spektroskopiju, fotojonizāciju un paramagnētismu. Absorbcijas spektroskopijas pamatā ir fakts, ka dažādas molekulas absorbē atšķirīgus gaismas viļņu garumus, un enerģijas daudzums, ko absorbē gāze, palīdz noteikt tās sastāvu. Kā piemērus var minēt regulējamo diožu lāzera spektrometriju TDLS, infrasarkanā spektroskopiju IR un fotoakustisko spektroskopiju PAS.

1. tabula. Dažādu gāzu noteikšanas robežu piemēri, pielietojot fotoakustisko spektroskopiju

		Formaldehīds	CO ₂	CO	Freons 134a	Toluols
Vielas noteikšanas robeža	ppm	0,1	5	0,2	0,01	0,05
	mg/m ³	0,12	9	0,23	0,04	0,19

Fotojonizācijā gaisa paraugs tiek pakļauts ultravioletajam (UV) starojumam, radot pozitīvus un negatīvus jonus, gāzes molekulām absorbējot augstas enerģijas UV gaismu. Mērot jonu lādiņu paraugā, nosaka gāzes koncentrāciju. Šie sensori ir ļoti jutīgi un ļauj noteikt gāzu daudzumu pat daļās uz miljardu (ppb). Tomēr šai metodei ir grūtības atšķirt dažādas ķīmiskas vielas, tāpēc ir vajadzīgas papildu tehnoloģijas, piemēram, gāzu hromatogrāfija.

Paramagnētisma tehnoloģiju lieto skābekļa koncentrācijas noteikšanai, tā ir balstīta uz skābekļa molekulu paramagnētiskām fizikālām īpašībām un ļauj precīzi izmērīt gan ļoti zemas, gan augstas skābekļa koncentrācijas. Plaši tiek lietota transportlīdzekļu izmešu noteikšanā, sadegšanas efektivitātes analīzē un medicīnā.

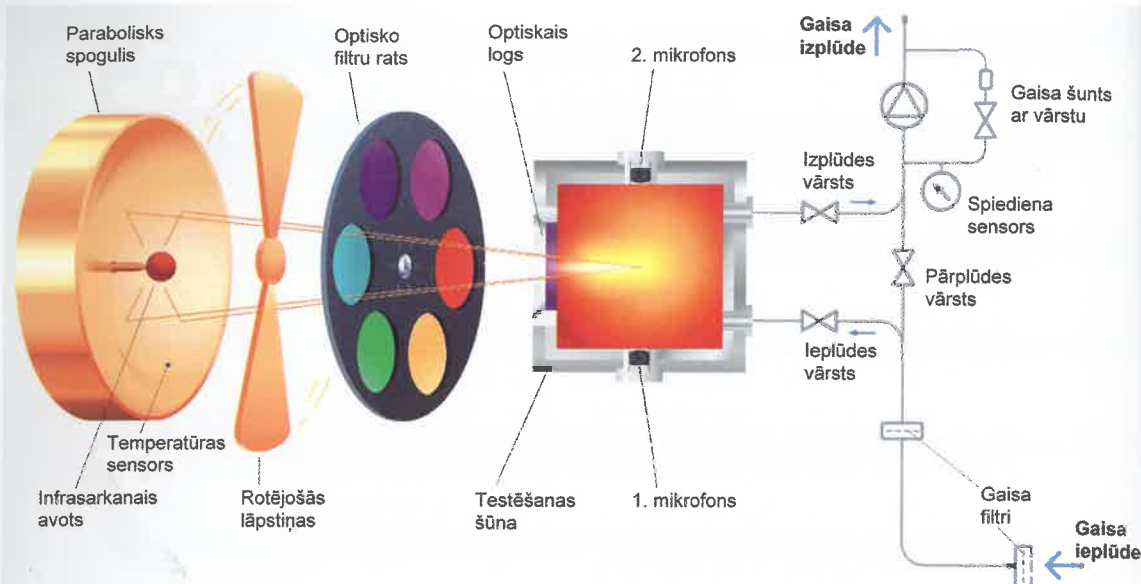
Fotoakustiskā spektroskopija

Dažādu gāzes molekulu īpašība absorbēt at-



UZTICAMI JUMTA SEGUMU UN SILTUMIZOLĀCIJAS RISINĀJUMI!





1. attēls. Fotoakustiskās spektroskopijas darbības principiāla shēma. Advanced Energy Industries, Inc. [1]

Fotoakustiskās spektroskopijas darbības princips un posmi (skat. 1. attēlu):

- ✓ nelielā testēšanas šūnā – parasti dažī kubikcentimetri – iesūknē analizējamā gaisa paraugu, tajā izmēra gaisa spiedienu un temperatūru;
- ✓ gaisa paraugu hermētiski noslēdz, aizverot ieplūdes un izplūdes vārstus;
- ✓ gaisma no infrasarkanā viļņu avota iziet cauri vienam no šauru frekvenču joslu optiskajiem filtriem, kas selektīvi nodrošina katrai gāzei iepriekš noteikto gaismas viļņa garumu jeb frekvenci;
- ✓ ja gaismas frekvence sakrīt ar šūnā esošās gāzes absorbcijas joslu, gāzes molekula absorbē daļu gaismas – jo lielāka ir gāzes koncentrācija šūnā, jo vairāk gaismas tā absorbē;
- ✓ kad gāze absorbē enerģiju, tā tiek uzkarsēta, tāpēc izplešas un izraisa spiediena paaugstināšanos;
- ✓ ar rotējošo lāpstiņu panākts pulsācijas efekts, kā rezultātā temperatūra testēšanas šūnā svārstās, izraisot spiediena svārstības – rodas akustiskais jeb skaņas signāls;
- ✓ divi mikrofoni pie testēšanas šūnas sienām uztver akustisko signālu, kas ir tieši proporcionāls izvēlētajās gāzes koncentrācijai gaisa paraugā;
- ✓ elektriskie izejas signāli no diviem mikrofoniem tiek pastiprināti un apstrādāti;
- ✓ ja vajadzīgs, optisko filtru ratu (2. attēls) var pagriezt, dodot iespēju rasties jaunam akustiskajam signālam, un noteikt citas gāzes koncentrāciju.

šķirīgu viļņa garumu infrasarkanā gaismu ir pamatā fotoakustiskās spektroskopijas metodei, kuras īpatnība ir absorbcijas īpašību reģistrācijā – tās reģistrē ar skaņas signālu uztverošiem mikrofoniem.

Izmantojot fotoakustisko spektroskopiju, absorbciju proporcionālu koncentrācijai mēra tieši, nevis attiecībā pret fonu, kas padara šo metodi ļoti precīzu un stabilu. Noteikšanas robeža (limit of detection – angļu val.) atsevišķām vielām ir parādīta 1. tabulā. Turklāt visas gāzes, tajā skaitā ūdens tvaiks, tiek kontrolētas secīgi vienā paraugā. Parasti analīzes laiks vienam gaisa paraugam ilgst 10 – 30 sekundes atkarībā no tā, cik gāzes tiek mērītas.

Telpu gaisa rādītāji

Viens no svarīgākajiem un visbiežāk monitorētajiem telpas gaisa kvalitātes parametriem ir ogleksskābes gāzes (CO_2) daudzums, tas ļauj objektīvi novērtēt ventilācijas pietiekamību. CO_2 istabas temperatūrā ir gāzveida viela, kas telpās uzkrājas galvenokārt no cilvēku izelpas. CO_2 saturu gaisā parasti izsaka daļās uz miljonu – ppm (parts per million – angļu val.), kas āra gaisā ir 350 – 450 ppm.

Pasaules Veselības organizācijas (PVO) rekomendētais CO_2 līmenis, kas atbilst teicamai vai labai iekštelpu gaisa kvalitātei, ir līdz 1000 ppm [2], savukārt PVO ieteikumi pietiekamai ventilācijas intensitātei jeb ventilācijas apjomam, kuru pieņemts izteikt litros sekundē (l/s), vienam cilvēkam minimāli ir 3 l/s, bet optimāli – 7 l/s. Rekomendētais maksimāli pieļaujamais līmenis iekštelpās ir līdz 1500 ppm.

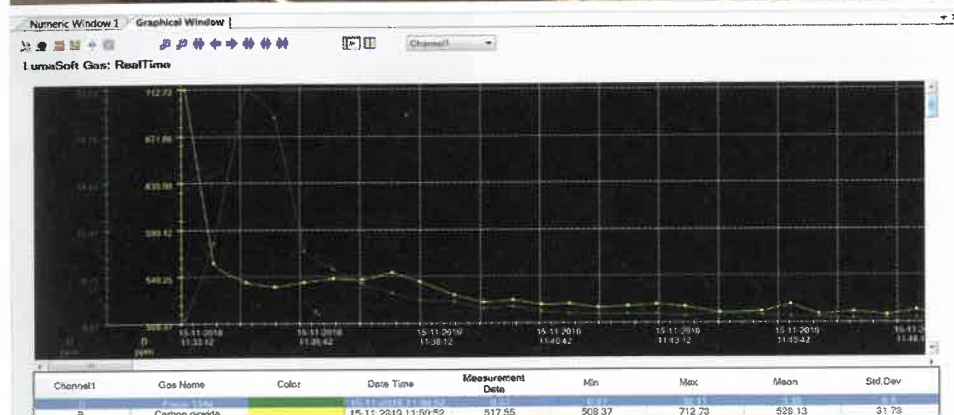
Jaunbūvēm un ēkām pēc renovācijas, kā arī pēc telpu remonta un jaunu mēbeļu uzstādīšanas iekštelpu gaisā parasti parādās jaunas piesārņojuma vielas, kādu nav ilgu laiku apdzīvotās ēkās vai telpās. Daļa no tām ne tikai pasliktina iekštelpu gaisa kvalitāti, bet var būt arī potenciāli kaitīgas cilvēka veselībai. Pie tām pieskaitāmi formaldehīds un gaistošie organiskie savienojumi.



2. attēls. Optisko filtru rats ar priekšplānā redzamo mikrofonu virs testēšanas šūnas.

Izgaro no materiāliem

Formaldehīda jeb metanāla izgarojumu galvenie avoti telpās ir finieris, skaidu plāksnes, audumi, dažī putu izolācijas materiāli, stiklšķiedra, tepīķi, lime, krāsas un grīdas apdares materiāli. Formaldehīdu izmanto kā dezinfekcijas līdzekļu komponenti dažādu virsmu apstrādei. Tā pusizvadīšanas laiks no mēbeļiem var sasniegt pat trīs gadus atkarībā no virsmas pārklājuma. Formaldehīds ir kancerogēns, indīgs, alerģisks un kodīgs, iedarbojas uz acīm, ādu un gļotādu kā spēcīgs kairinātājs, tas ir klasificēts kā trešās kategorijas viela ar kancerogēnu ietekmi. Fona koncentrācija nepiesārņotā vidē ir ap 1 mg/m^3 , savukārt cilvēka dzīvībai bīstama iedarbība ar toksisku ietekmi uz plaušām sākas pie formaldehīda koncentrācijas gaisā virs 30 mg/m^3 , bet nāve iestājas pie 125 mg/m^3 . Gandrīz 100 gadus formaldehīds savu labo īpašību dēļ tika slavēts, līdz eksperimenti ar dzīvniekiem 1984. gadā parādīja, ka žurkām šī viela izraisa vēzi.



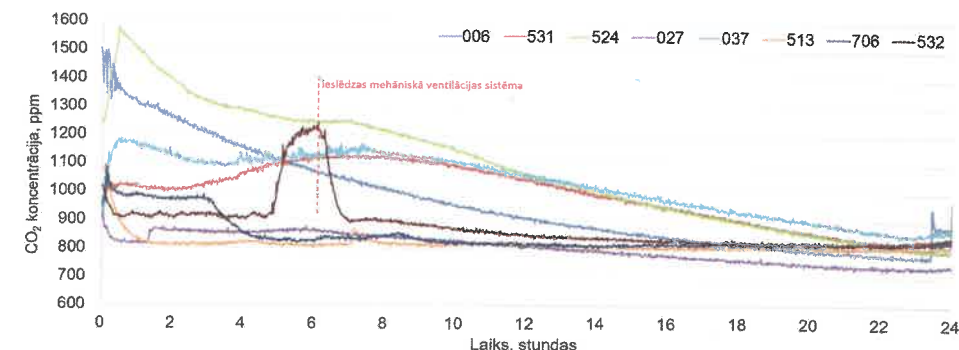
3. attēls. Fotoakustiskais gāzu analizators Lumasense Innova 1412i un mērījumu rezultātu attēlošanas programmas ekrāna attēls.

Gaistošie organiskie savienojumi (GOS) ir oglekli saturošie ķīmiski savienojumi, kas istabas temperatūrā viegli izgaro. Tie var būt gan cilvēku radīti, gan dabiski. Visizplatītākie GOS ir formaldehīds, toluols, etanols, acetons, benzols un metilbenzols. Lielākā daļa GOS iekšelpu gaisā nonāk no celtniecības un apdares materiāliem – krāsām, lakām, gumijotiem apdares materiāliem un linoleja, ja to ražošanā izmanto ogļūdeņražus, aldehīdus, spirtus, terpēnus u. c. Šīs vielas bieži lieto kā šķīdinātājus krāsās, lakās un tīrīšanas līdzekļos. Daudzi celtniecības un dekoratīvie materiāli, kā arī plastmasas izstrādājumi izdala GOS siltā un mitrā gaisā.

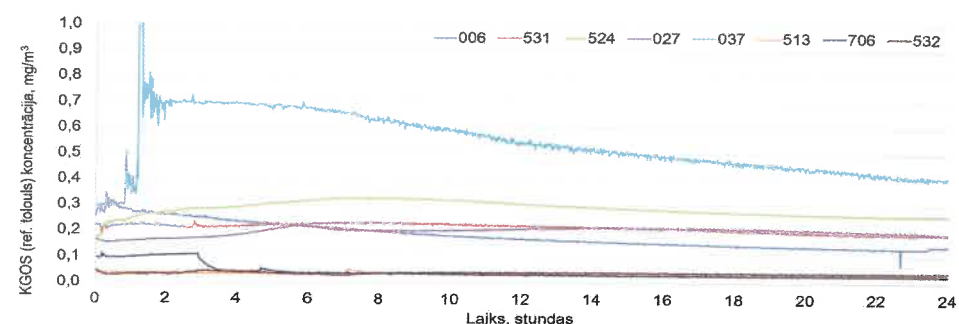
Slimo ēku sindroms

Pieaugot gāzu koncentrācijai, cilvēks kļūst miegains, ātrāk nogurst, var parādīties galvassāpes, slikta dūša. Virkne GOS vielu veicina astmas un citu elpvadu slimību attīstību, bet dažas ir pat kancerogēnas. To lietošanu Eiropas Savienībā regulē [3], taču izmantošanu neierobežo, piemēram, gaisa atsvaidzinātājos. Tieši GOS tiek minēti kā galvenais iemesls tā dēvētajam *slimo ēku sindromam*.

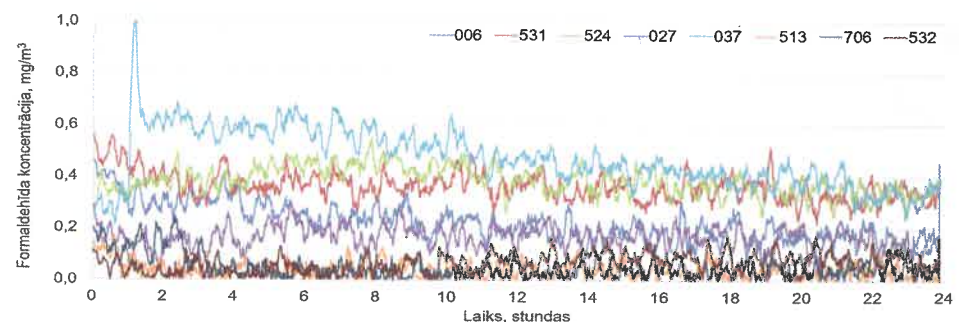
Tā kā GOS ietilpst daudzas ķīmisko savienojumu grupas, ir pieņemts noteikt kopējo gaistošo organisko savienojumu KGOS



4. attēls. Oglekļa dioksīda vidējā koncentrācija dažādās jaunbūves telpās diennakts gaitā.



5. attēls. Kopējo gaistošo organisko savienojumu koncentrācija dažādās jaunbūves telpās diennakts gaitā.



6. attēls. Formaldehīda koncentrācija dažādās jaunbūves telpās diennakts gaitā.

(TVOC – angļu val.) koncentrāciju kādā no grupām vienībā, piemēram, toluola vienībā. Jāņem vērā, ka tas ir dažādu gaistošo savienojumu vidējais rādītājs un nav zināms, kura viela pētāmajā gaisā ir ar vislielāko saturu un bīstamību. Tiek uzskatīts, ka KGOS koncentrācija zem 0,3 mg/m³ ir zema un atbilst fonomam, pie koncentrācijas līdz 3 mg/m³ telpās ir pieļaujams uzturēties ne ilgāk par gadu, bet pie koncentrācijas 3 – 10 mg/m³ – ne ilgāk

par mēnesi. Savukārt pie KGOS koncentrācijas virs 10 mg/m³ telpās bez riska veselībai var uzturēties tikai dažas stundas [4].

Vairāki pētījumi [5, 6] parāda, ka jaunbūvēs KGOS ir līdz pat 50% augstāks nekā vecajās ēkās. Ir novērots koncentrācijas samazinājums, kas vairs nemainās pēc trim, pieciem gadiem atkarībā no izmantotajiem būvmateriāliem un iekštelpu apdares veida. Tāpēc ir ļoti svarīgi iekštelpu gaisa kvalitāti analizēt pirmajos mē-

Tehnoloģijas

nešos pēc eksploataācijas sākšanas, lai atklātu un novērstu cilvēkam bīstamo vielu klātbūtni.

Jaunbūves telpu gaisa monitoringa piemērs

Fotoakustiskās spektroskopijas metode pielietota telpu gaisa kvalitātes rādītāju – CO₂, KGOS un formaldehīda koncentrācijas – noteikšanai astoņās dažādās telpās jaunbūvē ar rekuperatīvo piespiedu ventilācijas sistēmu uzreiz pēc nodošanas ekspluatācijā 2018. gada nogalē. Mērījumos izmantots fokoakustiskais gāzu analizators *Lumasense Innova 1412i* ar atbilstīgu programmatūru (3. attēls).

Kā vislabāk zināmais un plaši monitorējams gaisa kvalitātes rādītājs noteikts ogļskābās gāzes jeb CO₂ koncentrācijas līmenis gan apdzīvotās, gan vēl tukšās telpās (4. attēls). Telpās, kur neuzturas cilvēki, CO₂ līmenis pamatā ir nemainīgs, piemēram, 513. telpā. Tomēr gāzes koncentrācija arī tukšajās iekštelpās ir lielāka nekā āra gaisā un nevienā telpā nav konstatēta zemāka par 700 ppm. Savukārt telpās, kurās uzturas cilvēki, CO₂ koncentrācija īslaicīgi pārsniedza 1000 vai pat 1400 ppm, piemēram 6. un 524. telpā. Pateicoties mehāniskās ventilācijas sistēmas darbībai, tā ar laiku samazinās. 532. telpā ir iezīmēts brīdis, kad telpā tiek iedarbināta mehāniskā ventilācija, ogļskābās gāzes koncentrācijai pārsniedzot

1200 ppm. Citās telpās, kur šī robeža netiek pārsniegta, ventilācijas sistēma neiedarbojas.

Ventilācijas loma

Kopējo gaistošo organisko savienojumu mērījumos iegūtie rezultāti rāda, ka to koncentrācija visās telpās ir neliela vai tuva fonam – zem 0,3 mg/m³ (6. attēls). Izņēmums ir 37. telpa, kurā KGOS mērījumu dienā pārsniedza pat 1 mg/m³ dienas pirmajā pusē pēc telpas uzkopšanas, kas ir skaidrojams ar KGOS saturošu tīrīšanas līdzekļu izmantošanu. Tomēr, pateicoties mehāniskās ventilācijas darbībai, šo vielu koncentrācija ir kritusies līdz 0,4 mg/m³ diennakts laikā.

Formaldehīda koncentrācijas mērījumi parādīja, ka šīs vielas daudzums visās pētāmajās telpās nepārsniedza 1 mg/m³ diennakts laikā un tas bija nemainīgs. Izņēmums ir 37. telpa, kur formaldehīda koncentrācija strauji pieauga mērījumu perioda sākumā – no 0,3 līdz 1,0 mg/m³. Iemesls tam ir tīrīšanas līdzekļu izmantošana.

Aprakstītie mērījumi notika telpās ar mehānisko ventilāciju un nelielu cilvēku skaitu vai pat tukšās telpās. Tāpēc šos rezultātus nevar kvantitatīvi attiecināt uz blīvi apdzīvotām telpām bez piespiedu gaisa apmaiņas, kur līdzīgi mērījumi var atklāt daudz spēcīgāku tīrīšanas līdzekļu un jauno mēbeļu ietekmi uz gaisa piesārņojuma vielu koncentrāciju, iespējams, pat pārsniedzot pieļaujamās normas. **BI**

Literatūra

- [1] Gas Monitors. Advanced Energy Industries, Inc. <https://www.advancedenergy.com/products/gas-sensors/gas-monitors/> (20.11.2019.)
- [2] School environment: policies and current status. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2015
- [3] Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending Directive 1999/13/EC
- [4] Beurteilung von Innenraumluftkontaminationen mittels Referenz- und Richtwerten. Umweltbundesamt Bundesgesundheitsbl. (2007) 50: 990. <https://doi.org/10.1007/s00103-007-0290-y>
- [5] Park J., Ikeda K. (2006). Variations of formaldehyde and VOC levels during 3 years in new and older homes. *Indoor Air*, 16 (2), pp. 129 – 135.
- [6] Guo H., Kwok N., Cheng H., Lee S., Hung W. and Li Y. (2009). Formaldehyde and volatile organic compounds in Hong Kong homes: concentrations and impact factors. *Indoor Air*, 19 (3), pp. 206 – 217.