

Bevezetés

A levegő növekvő szennyezettsége miatt, amely az erősen iparosodott területek szennyezőkibocsátásának rovására írható, a környezetkutatás területén dolgozó szakemberek felismerték annak fontosságát, hogy rendszeresen vizsgálni kell a légköri aeroszolk mennyiségét, időbeli és térbeli eloszlását, összetételét és méret szerinti eloszlását. A kutatás egyik alapvető feladata a természetes eredetű és az emberi tevékenységnek tulajdonítható légszennyező komponensek arányának megállapítása.

Az aeroszolk egy diszperz rendszer, amelynek diszpergáló közege gáz, pl. levegő, a diszpergált részecskéi pedig kolloidális méretű (1 nm-től 500 μm) finoman eloszlott szilárd vagy folyadék részecskék. Légköri aeroszolk sokféle természetes és antropogén folyamat eredményeként keletkeznek, amelyek nagy térbeli változatosságot mutatnak. Keltési mechanizmusok: (1) a részecskék közvetlen bejutása a légkörbe főleg diszperziós mechanizmusokon keresztül, ezek az ún. elsődleges aeroszolk, és (2) gázok átalakulása (kondenzációs folyamatokon keresztül) folyadék vagy szilárd másodlagos aeroszolkká. Keletkezési módjuk sokfélesége és rövid életidejük miatt az aeroszolk koncentrációja, méreteloszlása és kémiai összetétele széles határok között változik térben és időben. Habár az aeroszolk az atmoszféra teljes tömegének csak egy töredékét (kb. 1 a 10^9 -hez) teszik ki, fontos szerepet játszanak az atmoszféra kémiájában, hatással vannak az emberek és állatok egészségére és jólétére, valamint befolyásolják a klímát is.

Az aeroszolkutatáshoz, ahol sokelemes, alacsony kimutathatósági határral jellemzett műszeres analitikai eljárásra van szükség, a PIXE (részecske indukált röntgen emissziós) módszer igen alkalmas.

A PIXE módszer

A PIXE röntgenspektroszkópián alapuló analitikai módszer. Ha töltött részecskével bombázzuk az atomot, a részecske és az atomot körülvevő elektronok kölcsönhatásában végbemenő folyamatok egyike a röntgenemisszió. A töltött részecske valamely belső héjról kiüt egy elektront, melynek helyén lyuk marad (ionizáció). Amikor az így kapott lyuk betöltődik egy külső héj elektronjával, a vizsgált atomra jellemző karakterisztikus röntgensugárzás emittálódik (Moseley

törvény). Attól függően, hogy az ionizáció melyik héjon ment végbe, és melyik magasabb héjról töltődött be a lyuk, beszélünk K_α , K_β , L_α , L_β , L_γ , ... karakterisztikus röntgensugárzásról. Mivel a karakterisztikus röntgensugarak energiája egyértelműen függ a kibocsátó elem rendszámától, és keltési hatáskeresztmetszetük nagy, ezért analitikai célra jól alkalmazhatók.

Analitikai alkalmazásokhoz általában Van de Graaff típusú részecskegyorsítók töltött részecske nyalábjait használják, elsősorban protonokat. A 12-nél kisebb rendszámú elemek karakterisztikus röntgensugarainak energiája olyan kicsi, hogy azok a detektor ablakában elnyelődnek, így a módszerrel a szokásos körülmények között csak a nátriumnál nehezebb elemek mutathatók ki egyidejűleg.

A módszer relatív érzékenysége 10^{-6} - 10^{-7} g/g, a minimálisan detektálható anyagmennyiség 10^{-9} - 10^{-12} g a minta jellegétől és vastagságától függően.

Vékony, egyenletes, homogén minta esetében, amikor a bombázó protonok energiavesztése és a röntgensugárzás elnyelődése a mintában elhanyagolható, az egyes K_α - vagy L_α -röntgenvonalak hozama a következő formulával adható meg:

$$Y(Z) = \frac{N_A \sigma_Z(E_0) \omega_Z b_Z \varepsilon_Z}{A_Z} M_a N = K(Z) M_a N,$$

ahol N_A az Avogadro-szám, $\sigma_Z(E_0)$ az ionizációs hatáskeresztmetszet E_0 protonenergiánál, ω_Z a fluoreszcencia hozam, b_Z az elágazási arány, ε_Z a detektálás hatásfoka, Z és A_Z az M_a felületi sűrűségű elem rendszáma, illetve atomsúlya, N pedig a bombázó részek száma. $K(Z)$ a vékony minta érzékenységi faktora.

Az elemi koncentrációk meghatározása 5-10 % pontossággal végezhető el.

Összefoglalva, az aeroszolkutatáshoz, ahol sokelemes, alacsony kimutathatósági határral jellemzett műszeres analitikai eljárásra van szükség, a PIXE módszer igen alkalmas, ráadásul nagyon kis anyagmennyiség elég a PIXE vizsgálathoz, nem igényel különösebb minta-előkészítést, és viszonylag gyors. A módszer hátránya, hogy a könnyű elemeket nem lehet vele meghatározni, pedig ez is nagyon fontos lenne a levegőszennyezés kutatásánál, mivel a könnyű elemek (H, C, N és O) a szennyező aeroszolok fő összetevői, és nagymértékben meghatározzák azok tulajdonságait.

A természetes és antropogén komponens szétválasztása egy aeroszolmintában

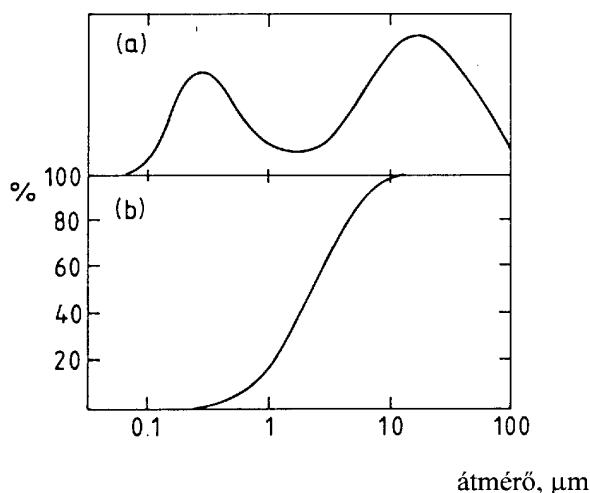
A természetes és mesterséges eredetű komponensek szétválasztására szolgál a dúsulási tényezők módszere, valamint az adott elemre vonatkozó méreteloszlás kiértékelése.

Talajmintára vonatkoztatott dúsulási tényező az alábbi módon van definiálva:

$$EF_{talaj} = \frac{(C_Z / C_{Ti})_{aeroszol}}{(C_Z / C_{Ti})_{talaj}},$$

és azt méri, hogy egy Z rendszámú elemnek egy tisztán talaj eredetű elemre (Ti) vonatkoztatott relatív koncentrációja az aeroszolban milyen mértékben egyezik meg a talajmintában mérhető relatív koncentrációval. $EF = 1$ körüli értékek az aeroszol adott elemi összetevőjének természetes eredetére utalnak, míg az antropogén összetevőket ennél nagyobb, esetenként 1000 körüli érték is jellemezhet.

Egy tipikus aeroszol minta méret szerinti eloszlása látható az 1. ábrán.



1. ábra

(a) Egy tipikus légköri aeroszol tömegeloszlása a részecskméret függvényében

(b) A 8 mm pórusátmérőjű Nuclepore filter befogási hatásfoka

Amint az megfigyelhető, a részecskék méretük alapján két frakcióra oszlanak, a durva és finom frakcióra. Természetesnek adódik, hogy a vizsgálatok céljából a durva és finom frakció közötti határt 2,5 μm-nél húzzuk meg. A részecskék méreteloszlásában

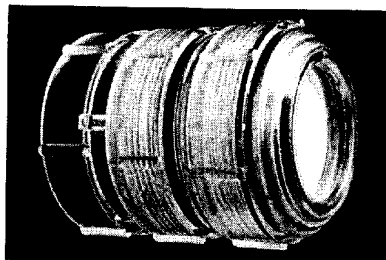
megjelenő finom és durva frakció aránya erősen összefügg az alkotórészek eredetével. A talajeredetű elemek a nagy szemcseméret tartományába esnek (a földkéreg darabolódásából és a tengervíz porlasztódásából származnak), ilyen elemek az Al, Si, Ca, Sc, Ti, Fe. Ezzel szemben az antropogén komponens a finom méretfrakcióban jelenik meg (általában magas hőmérsékletű terekben, különböző ipari folyamatokban felszabaduló gáz- illetve gőz állapotban lévő anyagok kondenzációjából származik). Ide tartoznak általában a S, Cl, V, Cr, Mn, Zn, Br és Pb. A két frakciónak különböző egészségügyi hatásai vannak: a finom részecskék mélyen behatolnak a tüdőbe, míg a durva részecskék lerakódnak az orrban és a torokban.

A mintavétel

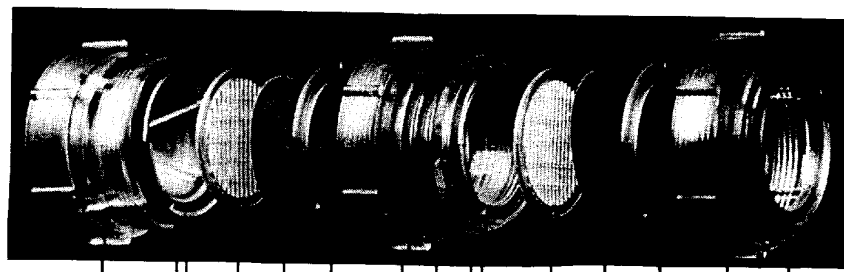
Az aeroszol minták vétele teljes egészében fizikai folyamatok alapján történik. Pontosan mért térfogatú levegőt szivattyúzunk át olyan szűrőberendezéseken, amelyek egy vékony aeroszol réteget eredményeznek vagy az aeroszol részecskék méret szerinti szeparációja nélkül, vagy részecskeméret szerint szeparálva. Fontos, hogy a szivattyú működése ne eredményezzen újabb szennyeződést, továbbá lokális levegőáramok keltésével ne zavarja a reprezentatív mintavételt.

Mintavétel kétfokozatú mintavevővel (2. ábra)

Két különböző pórusméretű szűrő egymás utáni soros alkalmazásával elvégezhethetjük a durva és finom frakció egyszerű szeparálását. Pl. egy 8 μm pórusátmérőjű Nuclepore filter befogási hatásfoka az 1b. ábrán látható. Az 50%-os szűrési hatásfok épp a részecskeméret eloszlási görbe minimumánál van, ennek eredményeképpen a két méretfrakció jól elkülöníthető.



Type: **Two stage open face 9634**
Diameter: 70 mm
Length: 81 mm
(The filters shown is not included)

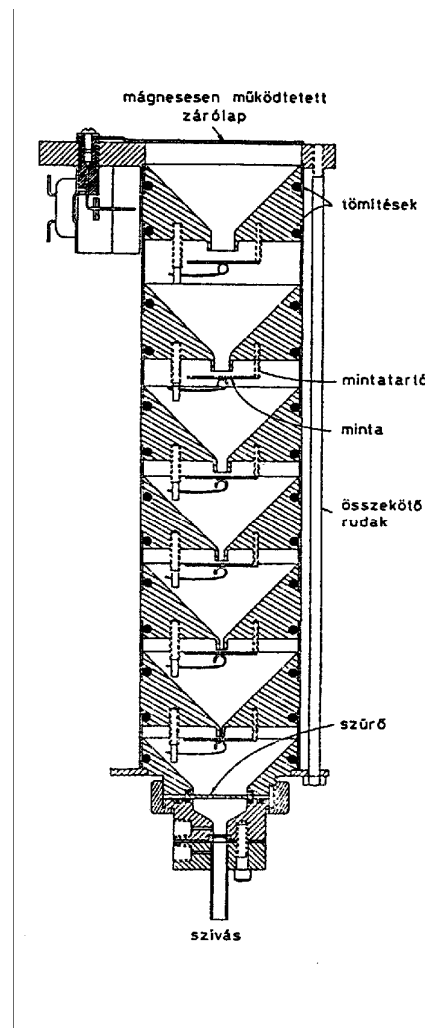


2. ábra

Kétfokozatú mintavevő

Mintavétel kaszkád impaktorral

Méretük szerint frakcionált mintasorozatokat inerciális szeparáció révén nyerhetünk. Ennek egyik eszköze a kaszkád impaktor (3. ábra). E berendezésben a levegő néhány osztályozó fokozaton halad keresztül, minden egymást követő fűvókánál egyre nagyobb sebességgel. Minden fokozat átlátszó a levegővel áramló azon részecskék számára, amelyek átmérője kisebb a fokozat aerodinamikai paramétereit által meghatározott kritikus értéknél. Azok a részecskék, amelyek nem tesznek eleget ennek a feltételnek, becsapódnak a fokozathoz tartozó ütközési felületbe, amely egyúttal mintaalapként szolgál.

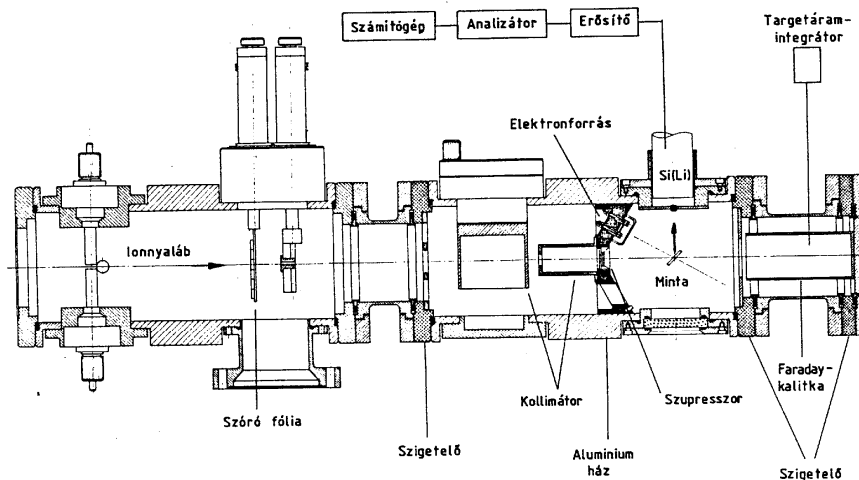


3. ábra

Kaszkád impaktor

A PIXE mérőrendszer

A PIXE mérések az ATOMKI 5 MeV-es Van de Graaff gyorsítójának jobb oldali 45°-os mérőcsatornáján történnek. Az itt elhelyezett mérőrendszer rajza látható a 4. ábrán. A bombázó protonnyaláb intenzitásának pontos mérése érdekében a mérőkamrát a csatornától elszigetelték, így árammérés nemcsak a Faraday-kalitkában lehetséges, hanem magán a kamrán is. A protonnyaláb szóró fólián és kollimátorrendszeren keresztül jut a mintára, és így kapjuk a megfelelő nyalábméret és intenzitáseloszlást. A mintából kilépő röntgensugarakat a nyalábirányhoz képest 90°-ban elhelyezett Si(Li) röntgendetektor detektálja. Azokban az esetekben, amikor a kis energiájú röntgensugarakat nem akarjuk detektálni, a detektor elé megfelelő abszorbens helyezhető. A protonbombázás hatására a mintából kilépő szekunder elektronok árammérést befolyásoló hatását negatív potenciálú szupresszor lemez szünteti meg. A szigetelő anyagú minták feltöltődésének következtében fellépő fékezési sugárzás erősen megnöveli a háttérrel. A minta feltöltődésének megakadályozására szolgál a vele szemben elhelyezett elektronforrás. A detektor jelei erősítés és formálás után sokcsatornás analízátorba kerülnek, és a felvett spektrumok számítógéppel értékelhetők.



4. ábra

Az ATOMKI 5 MeV-os Van de Graaff gyorsítójánál működő PIXE mérőrendszer vázlat

Mintaelőkészítés

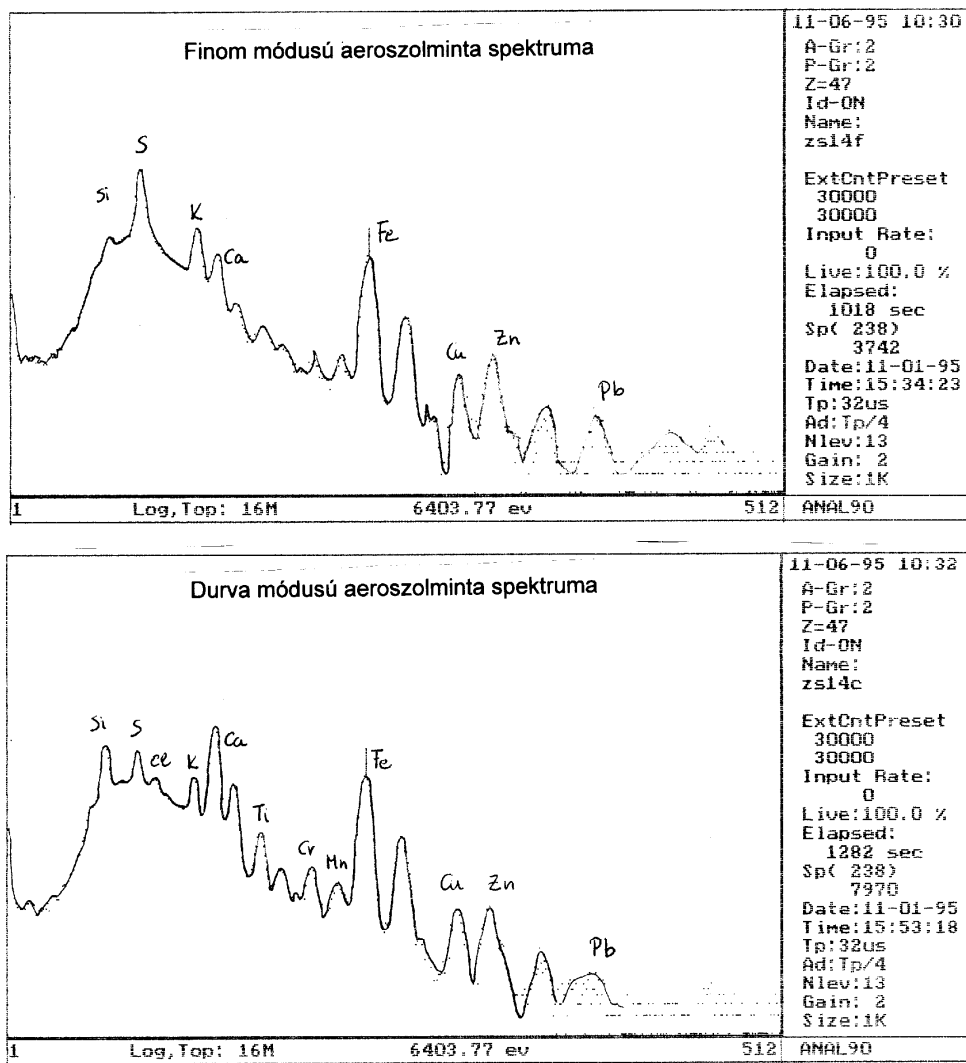
Kétfokozatú mintavevővel történő mintavétel esetén a felhasználandó szűrők tömegét a mintavétel előtt és után is meg kell mérni. Ebből meghatározható az aeroszol koncentrációja ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), a minta felületi sűrűsége és következtethetünk a könnyű elemek koncentrációjára is, amelyek PIXE módszerrel nem határozhatók meg. A mérlegelés temperált fülkében Sartorius típusú elektronikus mikromérleggel történik. Mivel a szűrők alapanyaga polikarbonát, ezért könnyen feltöltődnek, ezáltal lehetelenné téve tömegük pontos meghatározását. Ennek kiküszöbölése céljából egy α -forrást használunk amely ionizálja a levegőt a feltöltődött szűrő körül, és így megszünteti a töltött állapotot.

A mérlegelés után a mintákat diakeretekre ragasztjuk, és egy tartódobozban behelyezzük a PIXE-kamrába.

A gyakorlat menete

Mintavétel: Kétfokozatú mintavevővel történő mintavétel esetén a mintavételhez $0.4\ \mu\text{m}$ és $8\ \mu\text{m}$ pórusátmérőjű Nuclepore típusú polikarbonát szűrőket használunk. A mintavételhez felhasználandó Nuclepore szűrőket dobozokba tesszük, és a dobozokat úgy jelöljük meg, hogy ez alapján a szűrők tökéletesen azonosíthatók legyenek. Mérlegelés előtt jó, ha néhány (24) órával előtte a szűrők már a temperált fülkében vannak. A szűrők tömegének megmérése után a filtereket berakjuk a mintavevőkbe, értelemszerűen a $8\ \mu\text{m}$ pórusátmérőjű szűrő kerül felülre, a $0.4\ \mu\text{m}$ pórusátmérőjű pedig alulra. Ennél a műveletnél ügyelni kell arra, hogy minél pontosabban középre helyezzük a szűrőket, és később se csússzanak el. Itt is pontosan fel kell jegyezni, melyik szűrő melyik mintavevőbe került, és ellenőrizni kell, hogy nem szív-e a szűrő mellett is valahol a szivattyú. Ahhoz, hogy pontosan ismerjük a mintavétel során az átszívott levegőmennyiséget, fel kell jegyezni a mintavétel előtt és után a gázóra állását, és bizonyos időközönként (1-2 óránként) a szívási sebességet, ami a rotaméterről olvasható le. Mintavétel után a szűrők tömegét ismét meg kell mérni. A mérlegelés ugyanúgy történik, mint a mintavétel előtt. Utána az egyes szűrőket felragasztjuk egy-egy diakeretre, majd az összes megméréendő szűrő együtt bekerül a vákuumkamrába egy dobozban. Mivel ügyelni kell arra, hogy a szűrőkre a mintavétel kivételével ne kerüljön szennyeződés, így az összes műveletet fülke alatt kell végezni.

A PIXE mérés: A PIXE mérésekhez az ATOMKI 5 MeV-es VdG generátorának jobb 45°-os nyalábcatornáját használjuk. A PIXE méréshez kb. 20 nA intenzitású 2 MeV-es protonokból álló nyalábot használunk, és egy-egy vékony aeroszolminta esetében 30 μ C töltésmennyiségig mérünk. Ilyen PIXE spektrumok láthatók az 5. ábrán.



6. ábra

5. ábra

Légköri aeroszolminták PIXE spektruma

Egy minta megmérése 15-30 percig tart, attól függően, milyen nyalábáramot sikerült előállítani. A röntgenspektrumok gyűjtéséhez az ANAL90 nevű programot, kiértékelésükhöz pedig a PIXYKLM nevű programot használjuk. A PIXE mérőrendszer részleteivel és üzembehelyezésével, valamint a felhasznált programokkal a gyakorlat helyszínén ismerkedhet meg a hallgató.

FELADATOK

1. Szűrők előkészítése: 8 μm és 0,4 μm pórusátmérőjű szűrők tömegének megmérése
2. Mintavétel az ATOMKI udvarán kétfokozatú mintavevővel
3. Mintavétel az ATOMKI udvarán kaszkád impaktorról
4. Szűrők előkészítése a PIXE méréshez
5. PIXE mérés az ATOMKI VdG gyorsítójának bal 45°-os nyalábcatornáján
6. A kapott spektrumokon a röntgensúcsok azonosítása (mérés közben)
7. A kapott spektrumok kiértékelése a PIXYKLM programmal
8. A finom és durva frakción kapott elemkoncentrációk összehasonlítása, illetve a kaszkádimpaktor különböző fokozatain lévő elemkoncentrációk összehasonlítása
9. Dúsulási tényezők kiszámítása a kapott adatok alapján, és a természetes és antropogén komponens szétválasztása
10. Városban és egy háttérterületen gyűjtött minták összehasonlítása

IRODALOM

1. **S. A. E. Johansson and J. L. Campbell:** PIXE, a Novel Technique for Elemental Analysis, John Wiley & Son, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988.
2. Ionokkal keltett Auger elektronok és röntgensugárzás, szerk.: **Koltay Ede**, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1992.
3. Fejezetek a környezetfizikából: **Koltay Ede:** Az atmoszféra aeroszol szennyezettsége, Kézirat, KLTE-ATOMKI Közös Fizikai Tanszék, Debrecen, 1994.
4. **Borbélyné Dr. Kiss Ildikó:** A töltött részecskékkel keltett röntgensugárzás analitikai felhasználása, Izotóptechnika / Budapest / 24 / 1981 / 168-174.