

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**A PIXE módszer és alkalmazásai a légköri
aeroszol kutatásában és más
interdiszciplináris területeken**

Borbélyné Dr Kiss Ildikó

Témavezető: Dr. Szabó Gyula
a fiz. tud. kandidátusa

Készült a KLTE **Fizika** doktori program **Fizikai módszerek
interdiszciplináris kutatásokban (IV)** alprogramja keretében

**MTA Atommagkutató Intézete
Debrecen, 1997.**

Az értekezés témájának összefoglalása

A tudomány és a technológia napjainkban olyan szintre jutott, hogy a problémák megoldása sok esetben csak a vizsgált anyagban jelenlevő fő- és nyomelem komponensek koncentrációinak pontos ismerete mellett várható. Így egyre inkább szükség van olyan elemanalitikai módszerek fejlesztésére, amelyek a következő tulajdonságokkal rendelkeznek: 1. a mintát alkotó elemi összetevők (fő- és nyomelemek) mennyiségének abszolút módon történő, gyors, szimultán, nagy érzékenységű meghatározhatósága a lehető legszélesebb rendszám tartományban, 2. egyszerű, gyors minta-előkészítés, 3. kis mennyiségű minták analizálhatósága, 4. egy- és/vagy kétdimenziós letapogatással hosszirányú és/vagy keresztirányú elem-koncentráció eloszlás meghatározásának lehetősége mikroszkópikus felületekről, 5. a mérések és a kiértékelések automatizálhatósága megfelelő pontossági és megbízhatósági szinten.

A 70-es évek elején kezdte meg térhódítását a töltött részecskével indukált röntgenemisszió alapuló analitikai módszer, amelyet - angol nevének (Particle Induced X-Ray Emission) rövidítése alapján PIXE-módszernek nevezünk és amely bizonyos határokon belül a fenti összes követelménynek eleget tesz.

A dolgozat első részében azokat a mérés technikai fejlesztéseket foglaltam össze, amelyeket annak érdekében végeztünk, hogy a PIXE az Atommagkutató Intézetben rutin analitikai módszerré válhasson és ezáltal minél több olyan tudományág számára elérhető legyen, ahol a nyomelem kutatásban ez a technika más kémiai analitikai módszerek mellett, vagy helyett további lehetőséget biztosíthat új ismeretek szerzésére.

A dolgozat második felében ismertettem a saját mérőrendszerünkön a

légköri aeroszol kutatás céljából végzett analitikai alkalmazásokat. A légköri aeroszol vizsgálata iránt az elmúlt évtizedekben megnövekedett az érdeklődés, mivel az aeroszol részecskék a légkör fizikáját és kémiáját irányító, a globális klíma alakulását befolyásoló alapvető folyamatokban játszanak fontos szerepet. Ezen folyamatok tisztázásához ismernünk kellene a légköri aeroszolban a diszpergált részecskék mennyiségét, területi eloszlását, időbeli változását, elemi összetételét, méret szerinti eloszlását, mikroszkópikus képét és más jellemzőit.

A regionális vagy a globális levegőszennyezettség a környezetvédelem szempontjából gyakorlati fontosságú, hosszútávú intézkedéseket, néha azonnali cselekvést sürget.

Magyarországon háttérterületeken és városi környezetben gyűjtöttünk aeroszol mintákat. A minták egy része méret szerinti szeparáció nélküli, azaz a néhányszor $10\ \mu\text{m}$ -es és annál kisebb mérettartományba tartozó aeroszol részecskéket tartalmazta. A minták másik részének gyűjtése nemzetközi programok által ajánlott méret szerinti szeparációval történt. Két mérettartományra szeparáltuk az aeroszol szemcséket. A durva módusú részecskékre, amelyeknek mérete $10\ \mu\text{m}$ és $2\ \mu\text{m}$ közé esik, és a finom módusúakra, amelyek $2\ \mu\text{m}$ -nél kisebbek. Mértük az egyes módusokhoz tartozó aeroszol tömegét. PIXE analízissel meghatároztuk a minták elemösszetételét, az Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Ba, Pb koncentrációit. A koncentrációadatokból éves átlagkoncentrációkat adtunk meg. Vizsgáltuk a koncentrációk szezonális változását. Meghatároztuk az egyes elemek természetes vagy antropogén eredetére utaló dúsulási tényezőket. A nagyszámú koncentrációadat statisztikai analízisét elvégezve meghatároztuk a jelentősebb szennyező forrástípusokat Debrecen és a Hortobágy területén.

Végül a teljesség kedvéért a más tudományágak számára közös kutatási programok keretében végzett alkalmazásokat is bemutattam.

Tézisek

1. Egy olyan belsőnyalábos, vákuum alatt működő PIXE mérőkamrát terveztem amelyben lehetőség van az analizálandó minta elemösszetételének abszolút koncentrációban való meghatározására, vékony (a proton nyaláb energiavesztesége elhanyagolható), végtelen vastag (a proton teljesen lefékeződik) és ismert vastagságú szigetelő vagy vezető, szilárd halmazállapotú mintákban. Egy nyalábformáló (kollimátor) rendszert készítettem, amely segítségével megoldható a szekunder elektronok zavaró hatásától mentes árammérés a kamrában. (**5.** közlemény.)
2. Elvégeztem a mérőkamra kalibrációjához szükséges méréseket, az érzékenységi faktorok meghatározását. A vékony mintákra vonatkozó elméleti és kísérleti kalibráció eredményének összehasonlításából megállapítottam, hogy a dolgozatban vázolt mérési és kiértékelési eljárást alkalmazva a mérőrendszerünkön végzett elemkoncentráció meghatározás átlagos pontossága 5%. A vékony mintákra vonatkozó kalibrációval kapcsolatos eredményeket a **5.** közleményben közöltem. Vastag fém standard mintákat analizáltam annak ellenőrzésére, hogy a spektrum-kiértékelő program mennyire pontosan veszi figyelembe a másodlagos gerjesztést és a minták vastagságából eredő mátrixhatásokat. A PIXE-vel mért és a standardra megadott koncentráció arányának átlagára 1.04 ± 0.03 értéket kaptam. A többszörösen átfedő L vonalakat tartalmazó röntgenspektum kiértékelésének ellenőrzésére ritkaföldfémekkel addicionált üvegstandard analízisével meghatároztam a PIXE/standard arányt, amelynek átlagára 1.01 ± 0.08 adódott. Az eredmények a **20.** publikációban találhatóak.

3. Tevékenyen részt vettem a NAÜ által megrendelt PIXE mérőrendszer tervezésében. Ehhez a kamrához egy olyan zárólapot terveztem, amely lehetővé tette a nyalábnak a levegőre való kihozását (kihozott nyalábos PIXE) azért, hogy olyan mintákat is lehessen analizálni, amelyeket méretük, vagy egyéb ok miatt nem lehet a mérőkamra belsejébe helyezni. Az elkészült hét mérőkamra működését itthon ellenőriztem, a kamrára vonatkozó használati utasítást elkészítettem. A kamrák egyikét a NAÜ szakértőjeként magam installáltam a Koreai Népi Demokratikus Köztársaság fővárosában Phenjanban.
4. Az OMSZ Központi Léggörfizikai Intézetével közös, a regionális jellemzőkre, a hosszú- és rövidtávú transzportra vonatkozó vizsgálataink **10., 14., 21.** közleményekben publikált eredményei közül a minták mérését, az analitikai adatok meghatározását és az ezekből számolt dúsulási tényezőket és átlagkoncentrációkat saját eredménynek tekintem. Ezeknek az adatoknak a felhasználásával a fenti három közleményben közölt léggörfizikai és meteorológiai következtetésekre az illető terület szakemberei jutottak.
5. Több mint 500 (az ATOMKI udvarán gyűjtött) minta PIXE analízisével nyert elemkoncentráció adataiból meghatároztam az éves, téli és nyári átlagokat, a dúsulási tényezőket, amelyek alapján az elemeket vagy a természetes vagy az antropogén eredetű csoportba soroltam. 1992. és 1996. vége között a léggöri aeroszolt alkotó elemek éves átlagkoncentrációinak statisztikai értékelése szerint (95 %-os megbízhatósági szinten) az Al, Si, Ca, Ti és Fe éves átlagkoncentrációi növekedtek, a K, Mn, Zn elemeké csökkentek. Az Pb, Br, P és V elemeké nem mutatott szignifikáns változást. Megállapítottam, hogy az Al, Si, Ca, Ti és Fe elemek téli átlagkoncentrációja kisebb a nyárinál, a Cl, K, V, Cu, Zn, Br, Pb elemeké pedig nagyobb. A főkomponens analízis négy olyan

forrást eredményezett, amely a debreceni városi levegőt szennyezi. A legerősebb forrás a talaj, a második a közlekedés, a harmadik a szén- és olajtüzelés, a negyedik vegyes ipari forrás. (**30.,32.** közlemény).

6. A debreceni és a hortobágyi két méretcsoportra szeparált aeroszol minták durva módusának analitikai adatai alapján megállapítottam, hogy az Al, Si, K, Ca, Ti és Fe elemek téli átlagkoncentrációja kisebb a nyárinál, a S, Cl, Pb elemeké pedig nagyobb. A V, Cu, Zn és Br nem mutat szezonális változást. A finom módusú aeroszol analitikai adatai szerint a Zn, Br, Pb és a fűtőanyagokra (fa, szén, olaj) jellemző K, Mn, S, Cl és V elemek téli átlagkoncentrációi a debreceni S adat kivételével nagyobbak télen, mint nyáron. A főkomponens analízis ezekre a mintákra is négy forrástípust adott, amelyek az 5. pontban leírtakkal azonosak de a források sorrendje a hortobágyi aeroszolra más mint a debrecenire. A finom módusú aeroszol legerősebb forrástípusa a gépjárműforgalom. (**31. és 32.** közlemény)
7. A dolgozatban összefoglaltam azokat az egyéb analitikai vizsgálatokat is amelyeket más tudományterületen (szülészet **4., 8., 9.**, radiológia **3., 13.**, régészet **25.**) dolgozó kutatókkal együttműködve végeztem.

Az értekezés témakörében megjelent közlemények jegyzéke

1. Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Mészáros Á., László S., Gödény S., *Proton induced X-ray emission as a tool for analyzing biological and atmospheric samples*. Atomki Közlemények 22 (1980) 321
2. Kiss I., *A töltött részecskékkel keltett röntgensugárzás analitikai felhasználása*, Izotóptechnika, 24 (1981) 168
3. Pintye É., Dézsi Z., Miltényi L., Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., László S., *Elemental concentrations in human erythrocytes and blood plasma following radiotherapeutic irradiation*. Strahlentherapie 158 (1982) 739
4. Borbély-Kiss I., Koltay E., László S., Szabó Gy., Gödény S., Seif El-Nasr, S.A.H., *PIXE elemental analysis of erythrocyte and blood plasma samples from human pregnancies*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 83/1984/175-185. no. 1.
5. Borbély-Kiss I., Koltay E., László S., Szabó Gy., Zolnai L., *Experimental and theoretical calibration of a PIXE setup for K and L X-rays*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B 12 (1985) 496
6. Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., László S., Mészáros Á., *Vékony minták PIXE analízise*, Atomki Közlemények 27 (1985) 79
7. Borbély-Kiss I., Józsa M., Kiss A.Z., Koltay E., Nyakó B.M., Somorjai E., Szabó Gy., Seif El-Nasr, S.A.H., *Determination of elemental constituents in high voltage insulator borosilicate glasses under proton bombardment*, Journal of Radioanalytical Chemistry, Articles 92 (1985) 391

8. Gödény S., Borbély-Kiss I., Koltay E., László S., Szabó Gy., *Determination of trace and bulk elements in plasma and erythrocytes of healthy pregnant women by PIXE method* Int. J. Gynaecol. Obstet. 24 (1986) 191
9. Gödény S., Borbély-Kiss I., Koltay E., László S., Szabó Gy., *Determination of trace and bulk elements in plasma and erythrocytes of diabetic pregnant women by PIXE method* Int. J. Gynaecol. Obstet. 24 (1986) 201
10. Borbély-Kiss I., Haszpra, L., Koltay E., László S., Mészáros Á., Mészáros E., Szabó Gy., *Elemental concentrations and regional signatures in atmospheric aerosols over Hungary*, Physica Scripta 37 (1988) 299
11. Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Mészáros E., *Elemental ratios related to selenium and vanadium as regional characteristics in atmospheric aerosols over Hungary*, Időjárás 93 (1989) 36
12. Szabó S.A., Borbély-Kiss I., Kispéter J, Koltay E., *Aktivációs analízis az élelmiszer-analitikában. VIII.Részecske (proton) indukált röntgenemissziós analízis (PIXE)* Élelmiszervizsgálati Közlemények 36 (1990) 39
13. Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Pintye É., Groska E., Kiss A., *The effect of radiotherapeutic irradiation on the elemental concentration of iron in human erythrocytes and blood plasma*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B49 (1990) 254
14. Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Bozó L., Mészáros E., Molnár Á., *An evaluation of elemental concentrations in atmospheric aerosols over Hungary: regional signatures and long-range transport modelling*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B 49 (1990) 388

15. Borbély-Kiss I., Bozó L., Koltay E., Mészáros E., Molnár Á., Szabó Gy., *Elemental composition of aerosol particles under background conditions in Hungary*, Atmospheric Environment 25 (1991) 661
16. Amemiya, S., Katoh, T., Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Mészáros E., Molnár Á., Varga M., *Vertical concentration profiles of fine and coarse aerosol particles over a suburban sampling site near Budapest, Hungary*, International Journal of PIXE 2 (1992) 179
17. Amemiya, S., Katoh, T., Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Biswas, S.K., *Short-range transport of aerosols emitted by a point source of mixed character in complex terrain*, International Journal of PIXE 2 (1992) 169
18. Borbélyné Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., *Töltött részecskékkel indukált röntgenemisszió (PIXE): Alapelvek, műszerezettség, alkalmazások*, Az atomenergia- és magkutató újabb eredményei 9. kötet Szerk.: Koltay Ede, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1992. 65.old.
19. Borbélyné Kiss I., Koltay E., Mészáros E., Molnár Á., Szabó Gy., *Elemanalízis a légköri aeroszol tanulmányozásában: A PIXE-módszer eredményei és perspektívái*, Az atomenergia- és magkutató újabb eredményei 9. kötet Szerk.: Koltay Ede, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1992. 121.old.
20. Szabó Gy., Borbély-Kiss I., *PIXYKLM computer package for PIXE analyses*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B75 (1993) 123
21. Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., *Apportionment of atmospheric aerosols collected over Hungary to sources by target transformation factor analysis*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B75 (1993) 287

22. T. Katoh, S. Amemiya, Y. Tsurita, T. Masuda, E. Koltay, and I. Borbély-Kiss, *PIXE analysis of atmospheric aerosols collected over Hungary and Japan*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B75 (1993) 296
23. Á. Molnár, L. Makra, Chen Yaning and I. Borbély-Kiss, *Some data on the elemental composition of atmospheric aerosol particles in Xinjiang, NW China*, Időjárás, 97 (1993) 173
24. Á. Molnár, E. Mészáros, L. Bozó, I. Borbély-Kiss, E. Koltay, and Gy. Szabó, *Elemental composition of atmospheric aerosol particles under different conditions in Hungary*, Atmospheric Environment 27A (1993) 2457
25. Borbély-Kiss I., Fülöp Zs., Gesztelyi T., Kiss A.Z., Koltay E., Szabó Gy., *The PIXE-PIGE method for the classification of late Roman glass sealings*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B85 (1994) 836
26. Koltay E., Szabó Gy., Borbély-Kiss I., Somorjai E., Kiss A.Z., Mészáros E., Molnár Á., Bozó L., *Characterization of regional atmospheric aerosols over Hungary by PIXE elemental analysis*, NAHRES-19, Vienna, (1994)117
27. Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Mészáros E., Molnár Á., Bozó L., *Particle characterization at rural, suburban and urban aerosol sampling sites in Hungary*, International Journal of PIXE, 4(1994) 243
28. Á. Molnár, E. Mészáros, K. Polyák, I. Borbély-Kiss, E. Koltay, and Gy. Szabó, *Atmospheric budget of different elements in aerosol particles over Hungary*, Atmospheric Environment 29 (1995) 1821
29. Koltay E., Borbély-Kiss I., Szabó Gy., Kiss A.Z., Somorjai E., Mészáros E., Molnár Á., Bozó L., *Characterization of regional atmospheric aerosols over Hungary by PIXE elemental analysis*, NAHRES-26, Vienna, (1995) 9

30. I. Borbély-Kiss, E. Koltay, and Gy. Szabó, *Elemental composition of urban aerosol collected in Debrecen, Hungary*, Nucl. Instr. Meth. B109/110 (1996) 445
31. I. Borbély-Kiss, E. Koltay, and Gy. Szabó, *Elemental composition of rural aerosol collected in Hortobágy National Park, Hungary*, J. Aerosol Sci. Vol. 27. Suppl.1 (1996) S91
32. Koltay E., Borbély-Kiss I., Szabó Gy., Kiss A.Z., Rajta I., Somorjai E., Mészáros E., Molnár Á., Bozó L., *Characterization of regional atmospheric aerosols over Hungary by PIXE elemental analysis*, NAHRES, Vienna, megjelenés alatt