



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

doktori (PhD) értekezés

**Borbélyné Dr Kiss Ildikó**

**Kossuth Lajos Tudományegyetem  
Debrecen, 1997.**

Ezen értekezés a KLTE "**Fizika**" doktori program "**Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban**" (IV) alprogramja keretében készítettem **1996-1997** között és ezúton benyújtom a KLTE doktori PhD fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 1997. ....

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy .... **Borbélyné Dr Kiss Ildikó** ..... doktorjelölt **1996-1997** között a fent megnevezett doktori alprogram keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglaltak a jelölt önálló munkáján alapulnak, az eredményekhez önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 1997. ....

a témavezető aláírása

## Tartalomjegyzék

		8.	Su
1.	Bevezetés .....		m
2.	A töltött részecske indukált röntgenemisszió (PIXE) .....		m a
2.1.	A módszer fizikai alapja .....		r
2.2.	A röntgenspektrum háttere .....		y
2.3.	Mennyiségi meghatározás .....		..
3.	A PIXE módszer gyakorlati megvalósítása .....		..
3.1.	A mérőrendszer felépítése .....		..
3.2.	A PIXE mérőrendszer kísérleti és elméleti kalibrálása „.....		..
3.2.1.	Mérések standard mintákon .....		..
3.2.2.	A mérés eredményei .....		..
3.3.	A Nemzetközi Atomenergia Ügynökségi számára tervezett PIXE mérőkamrák .....		..
4.	A légköri aeroszol vizsgálata PIXE módszerrel .....		..
4.1.	A légköri aeroszol és szerepe .....		..
4.2.	Mintavétel a légköri aeroszorból .....		..
4.3.	A PIXE módszer helye az aeroszokok vizsgálatában .....		..
4.4.	A PIXE módszerrel mért aeroszol adatok értelmezése .....		..
5.	Aeroszokok vizsgálata az ATOMKI-ben .....		..
5.1.	A mintavételi helyek .....		..
5.2.	Regionális jellemzők, hosszú- és rövidtávú transzport .....		..
5.2.1.	Regionális jellemzők, hosszútávú transzport .....		..
5.2.2.	Rövidtávú transzport .....		..
5.3.	Debreceni aeroszol elemkoncentrációinak időfüggése 1991 és 1996 között .....		..
5.4.	Kétfokozatú mintavevővel gyűjtött aeroszol analízise .....		..
5.4.1.	Városi (debreceni) és háttér területi (Hortobágy-nagyiváni) aeroszol .....		..
5.4.2.	A teljes tömeg és a finom módusú széntartalom mérésének eredményei .....		..
6.	Egyéb analitikai alkalmazások az ATOMKI-ben .....		..
6.1.	Biológiai minták elemösszetételének vizsgálata .....		..
6.1.1.	Szülészeti vérminták .....		..
6.1.2.	Radiológiai vérminták .....		..
6.1.3.	Növényi minták .....		..
6.2.	Régészeti minták PIXE analízise .....		..
6.3.	Gyorsítócső üveg kombinált PIXE és PIGE analízise .....		..
6.4.	Élelmiszeripari minták PIXE analízise .....		..
7.	Összefoglalás .....		..

.....	62
9. Irodalom	63
.....	65
10. Köszönetnyilvánítás	67
.....	72
11. Az értekezés témakörében megjelent publikációk .....	73

1  
3  
4  
7  
8  
11  
11  
14  
15  
16  
  
21  
25  
25  
29  
30  
31  
32  
32  
34  
34  
41  
  
42  
48  
  
49  
  
56  
59  
59  
59  
60  
60  
61  
61

## 1. Bevezetés

Dolgozatomban a Magyar Tudományos Akadémia Atommag Kutató Intézete 5 MV névleges feszültségű Van de Graaff típusú gyorsító berendezésének egyik mérőcsatornáján működő PIXE mérőberendezés felépítését és analitikai alkalmazásait kívánom bemutatni.

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:

- a. a mintát alkotó elemi összetevők (fő- és nyomelemek) mennyiségének abszolút módon történő, gyors, szimultán, nagy érzékenységgű meghatározhatósága a lehető legszélesebb rendszám tartományban,
- b. egyszerű, gyors minta előkészítés,
- c. kis mennyiségű minták analizálhatósága,
- d. egy- és/vagy kétdimenziós letapogatással hosszirányú és/vagy keresztirányú elemkoncentráció eloszlás meghatározásának lehetősége mikroszkópikus felületekről,
- e. 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 - a továbbiakban PIXE-módszernek nevezünk és amely bizonyos határokon belül a fenti összes követelménynek eleget tesz.

A dolgozat első részében ismertetem a módszert, annak fizika alapjait. Részletezem azokat a fejlesztéseket, amelyeket a mérőkamra tervezés és kivitelezés során végeztünk annak érdekében, hogy a mérőrendszer alkalmassá váljon különböző típusú (vékony, vastag, szigetelő, vezető, kisméretű, a mérőkamránál nagyobb méretű, stb.) minták elem összetételének meghatározására.

A második részben

- a. foglalkozom a PIXE módszer alkalmazásával a légköri aeroszol kutatásában. Az aeroszol tudományon belül a légköri aeroszol kutatása iránt az elmúlt évtizedekben megnövekedett az érdeklődés. Az aeroszol részecskék számos, a légkör fizikáját és kémiáját irányító, a globális klíma alakulását befolyásoló alapvető folyamatban játszanak fontos szerepet. Ezen folyamatok tisztázásához ismernünk kell a légköri aeroszolban a diszpergált

részecskék mennyiségét, területi eloszlását, időbeli változását, elemi összetételét, méret szerinti eloszlását és mikroszkópikus képét.

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

b. bemutatom azokat az eredményeket, amelyeket az utóbbi évek rendszeres aeroszol vizsgálatai során nyertünk.

A léggöri aeroszlok PIXE-módszerrel történő analízisének egy része a Központi Léggörfizikai Intézet "A léggöri nyomanyagok körforgalmának vizsgálata" című (No. 1831, 1986-1989), és "A léggöri aeroszol eredetének, terjedésének és környezeti hatásainak tanulmányozása korszerű mérés-technikai és matematikai módszerekkel" című (No. 345, 1991-1994) OTKA témájához kapcsolódott. Az OTKA témákat megelőzően, 1980 és 1982 között is végeztünk aeroszol analízist. A kutatások másik része a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség "Applied Research on Air Pollution using Nuclear-Related Analytical Techniques" című (CRP 7257/RB, 1993-1996) és az OTKA "Léggöri aeroszol összetételének és terjedésének valamint morfológiájának tanulmányozása" című (T017040, 1995 - 1998) programokhoz tartozik.

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 méret szerinti szeparációval történt. A nemzetközi programok által ajánlottak szerint 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. A nemzetközi irodalomban szokásos jelölésük PM<sub>10</sub> (Particulate Mass: részecske tömeg) és PM<sub>2</sub>. Mértük a PM<sub>10</sub> és PM<sub>2</sub> értékeit. 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 forrásokat Debrecen és a Hortobágy területén.

Végül összefoglalom azokat az alkalmazásokat, amelyeket más tudományágak számára közös kutatási programok keretében, vagy megbízásból végeztünk.

## 2. A töltött részecske indukált röntgenemisszió (PIXE)

A röntgensugárzás 1895-ben történt felfedezését követően hamar ismertté vált a röntgensugárzás energiája és a sugárzást kibocsátó anyag (elem) atomszerkezete közötti szoros kapcsolat, de a megfelelő röntgen-spektrométerek hiánya miatt még több évtizednek kellett eltelnie a rutinszerű analitikai alkalmazásig.

A töltött részecske-gyorsítók megjelenése az 50-es években lehetővé tette a protonokkal vagy nehezebb töltött részecskékkel keltett röntgenemisszió vizsgálatát. Ezen alap kutatások eredményeinek ismerete teremtette meg az analitikai alkalmazások lehetőségét. Már a 60-as években voltak próbálkozások, hogy a proton indukált röntgenemissziót analitikai célokra használják, azonban a proporcionális számlálóval történő röntgendetektálás a rossz energia feloldás miatt nem tett lehetővé multielemes analízist.

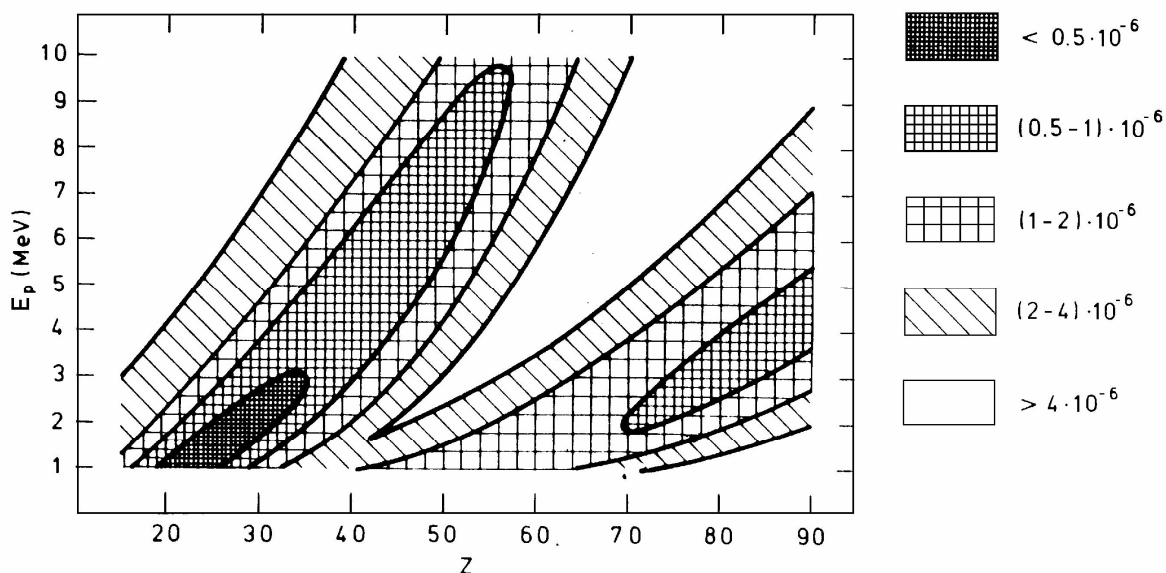
Az energia-diszperzív röntgenspektroszkópia ugrásszerű fejlődése a 60-as években a lítium-driftelt szilícium detektor, a Si(Li) megjelenésének köszönhető. A Si(Li) energia feloldása az 5.9 keV röntgenenergiára 150 eV körül van, amely lehetővé teszi ezzel az egymást követő rendszámú elemek K röntgen vonalainak szétválasztását.

1970-ben Johansson és munkatársai mutatták be [1], hogy a 2 MeV energiájú protonokkal történő röntgenkeltés és a Si(Li) detektorral való röntgendetektálás kombinációja egy hatékony, érzékeny, multielemes nyomelem-analitikai módszert eredményez. Az 1. ábrán a PIXE módszerrel minimálisan detektálható koncentrációk vannak feltüntetve a proton bombázó energia és a rendszám függvényében, egy vékony szerves anyagú mintában. Mint az az ábrán látható, a PIXE a  $20 < Z < 35$  és a  $75 < Z < 85$  rendszám tartományba eső elemekre a legérzékenyebb. Ezekbe a tartományokba tartozik a biológiai és geológiai szempontból érdekes nyomelemek többsége. Az optimális érzékenység kisenergiájú ( $2 \text{ MeV} < E_p < 4 \text{ MeV}$ ) protonbombázás esetén érhető el, ami azt jelenti, hogy a kisenergiájú gyorsítók a legmegfelelőbbek a PIXE módszer alkalmazásához. Az első cikk megjelenése óta a módszert és alkalmazásait részletesen tárgyaló könyvek jelentek meg [2], [3] és hét nemzetközi PIXE konferenciát rendeztek, melyeken a módszer fejlesztésével és alkalmazásaival kapcsolatos kutatási eredmények kerültek bemutatásra [4,5,6,7,8,9,10].

1972-ben Cookson és munkatársai [11] kifejlesztették a fókuszált mikronyaláb technikát, fókuszáló rendszerként mágneses kvadrupól lencsét használva. Az általuk akkor elért nyalábméret  $4 \mu\text{m}$  volt. Ma már sok laboratórium rendelkezik  $1 \mu\text{m}$ -es, vagy annál kisebb nyalábmérettel. Egy ilyen nyalábbal nagyon sok érdekes alkalmazásra nyílik

lehetőség. A PIXE jelentőségét növeli az a tény, hogy ez a legérzékenyebb olyan analitika módszer, amely a mikronyaláb technikával kombinálható (mikro-PIXE).

Egy 1991-es felmérés alapján [12] a világ 35 országában 110-115 aktív PIXE csoport dolgozik. Ezek egyike az ATOMKI Magfizikai Osztályának PIXE csoportja, amely jelenleg a PIXE módszer mellett a mikro-PIXE módszert is alkalmazza. A KFKI-ban működő PIXE mérőrendszernek és alkalmazási területeinek bemutatása a [13]-as irodalomban található.



**1. ábra.** Egy átlagos PIXE elrendezéssel mérhető minimális koncentrációk (g/g-ban) a rendszám és a protonenergia függvényében

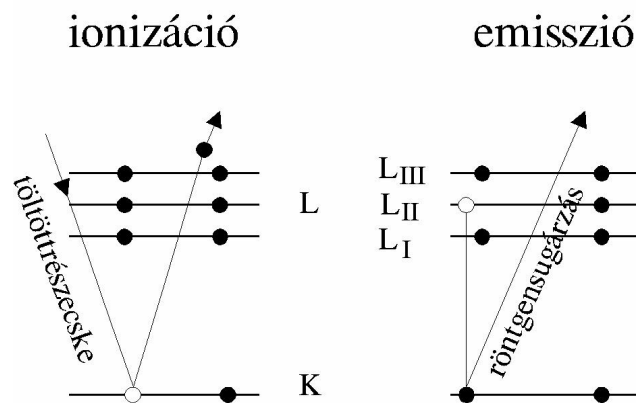
## 2.1. A módszer fizikai alapja

A PIXE atomfizikai folyamat alapján működő elemanalitikai módszer. Az analizálandó mintát egy magfizikai gyorsítóban gyorsított töltött részecske-nyalábbal, például protonokkal besugározzuk. A proton a minta valamelyik atomját ionizálja, annak egy belső héjáról kiüt egy elektront. A visszamaradó lyuk ezután betöltődik az atom egy magasabb energiájú héjáról származó elektronjával. A két állapot közötti energiakülönbség vagy elektromágneses sugárzás, röntgensugárzás formájában távozik (2.ábra), vagy az energia átadódik egy külső héj elektronjának és ez az elektron fog távozni. Ez utóbbi folyamatot Auger-átmenetnek, a távozó elektront Auger-elektronnak hívjuk.

Mivel egy atomon belül sok energianívó van, az ionizáció egyszerre több héjon következhet be, ezért egyetlen elemből álló, "tiszta" minta esetén is egyszerre több, különböző energiájú röntgensugár emittálódik. Attól függően, hogy a lyuk melyik héjon

keletkezett, beszélünk K, L, M röntgenvonalakról, azt pedig, hogy ezek a lyukak melyik magasabb héjról származó elektronnal töltődnek be,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... alsó indexek használatával jelöljük (3. ábra).

Annak valószínűségét, hogy az ionizáció következtében valamelyik héjon vagy alhéjon keletkezett lyuk sugárzásos átmenettel töltődjön be, az ún. fluoreszcencia hozam ( $\omega$ ) adja meg. A K héjra vonatkozóan  $\omega_k = I_k / n_k$ , ahol  $I_k$  a kibocsátott karakterisztikus K röntgenek száma,  $n_k$  pedig a K héjon (elsődlegesen) meglévő vakanciák száma. Ha az Auger-átmenet valószínűségét  $a_k$ -val jelöljük, akkor  $\omega_k + a_k = 1$ .



2. ábra. Az ionizáció és az emisszió

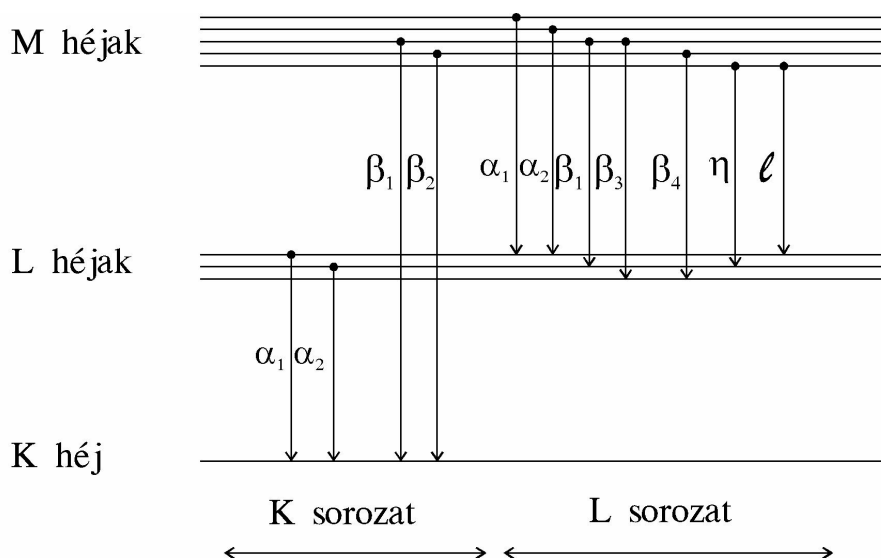
Az ionizációt követő további, nem sugárzásos átmenet a Coster-Kronig átmenet, amely valamelyik héj alhéjai között megy végbe. Annak valószínűségét, hogy az L héj (2. ábra)  $L_{II}$  alhéjáról egy lyuk az  $L_{III}$ -ra kerüljön át,  $f_{23}$ -al jelöljük. Az  $L_I$  -ről  $L_{II}$ -re történő átmenetét  $f_{12}$ -vel, az  $L_I$ -ről  $L_{III}$ -ra menőét pedig  $f_{13}$ -al jelöljük. Az L héj alhéjaira a következő összefüggések érvényesek:  $\omega_{L I} + a_{L I} + f_{12} + f_{13} = 1$ ;  $\omega_{L II} + a_{L II} + f_{23} = 1$ ;  $\omega_{L III} + a_{L III} = 1$ . Az L héj  $i$ -edik alhéjára vonatkozó fluoreszcencia hozamot az  $\omega_{Li} = I_{Li} / V_i$  összefüggés határozza meg, ahol  $I_{Li}$  az  $i$ -edik héjról emittált röntgenek száma,  $V_i$  pedig az adott alhéjon elsődlegesen (töltött részecske ionizáció) keletkezett ( $N_i$ ) és a Coster-Kronig átmenet következtében megjelenő lyukak számának összege ( $V_I = N_I$ ;  $V_{II} = N_{II} + f_{12}N_I$ ;  $V_{III} = N_{III} + f_{23}N_{II} + (f_{13} + f_{12}f_{23})N_I$ ).

A spektrumban megjelenő vonalak  $\sigma_x$  röntgenkeltési hatáskeresztmetszete a K vonalakra a következő összefüggés alapján számolható

$$\sigma_x = \sigma_{ion} \omega k \quad (1)$$

ahol  $\sigma_{ion}$  a kérdéses belső héj ionizációs hatáskeresztmetszete,  $\omega$  a fluoreszcencia hozam a k pedig a belső héjak vakanciáit betöltő lehetséges átmenetek relatív intenzitásait jelenti.

A belső héj ionizáció és röntgenkeltési folyamat részletes tárgyalását megtaláljuk a [14], [15], [16], [17], [18] irodalmakban.

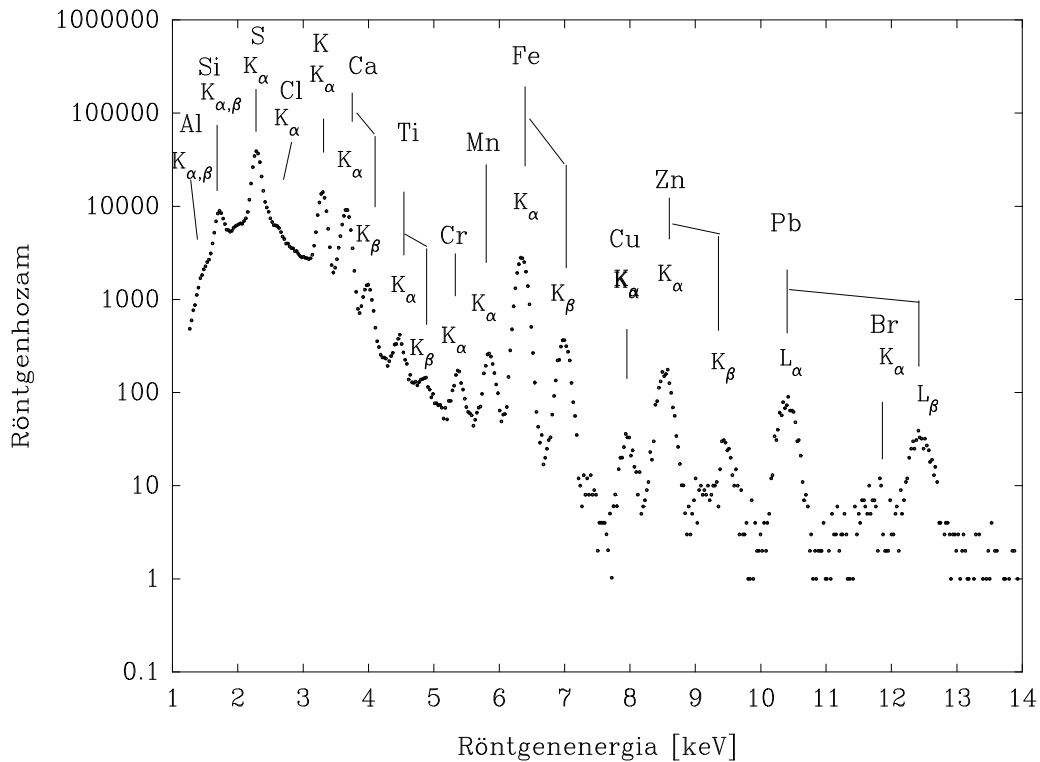


**3. ábra.** A K és L röntgensugárzás

A röntgensugárzás energiája és a kibocsátó elem rendszáma közötti egyértelmű kapcsolat (Moseley-törvénye) miatt a karakterisztikus röntgensugárzások energiájának analizálásával a mintát alkotó elemek azonosíthatók. A mintából kilépő röntgenfoton a félvezető detektorban (lítiummal driftelt szilícium egykristály) a szilícium atomokat ionizálja, elektron-lyuk párokat keltve a detektor érzékeny térfogatában. A detektorra adott néhány száz voltos feszültség összegyűjti ezeket az elektron-lyuk párokat. Minden ionizáció 3.81 elektronvoltot von el a röntgenfotontól, így a teljes begyűjtött töltés (Q):

$$Q = \frac{E}{3.81} 1.6 \times 10^{-19} \text{ coulomb}$$

arányos a röntgenfoton (E) energiájával. Ezt a töltést áram-, majd feszültség-impulzussá alakítják át. A feszültség impulzus amplitúdója hordozza a detektált röntgenfoton energiáját. A feszültség impulzust digitális jellé alakítják, amely a sokcsatornás analizátor megfelelő csatornájában egy beütésként megjelenik. Megfelelő ideig gyűjtve a beütéseket a 4. ábrán látható röntgenspektrumot kapjuk. A röntgensugárzás intenzitásából, hozamából (az összes beütések száma egy csúcsban) pedig a kérdéses elem mennyisége számolható.



**4. ábra.** Légköri aeroszol minta PIXE spektruma

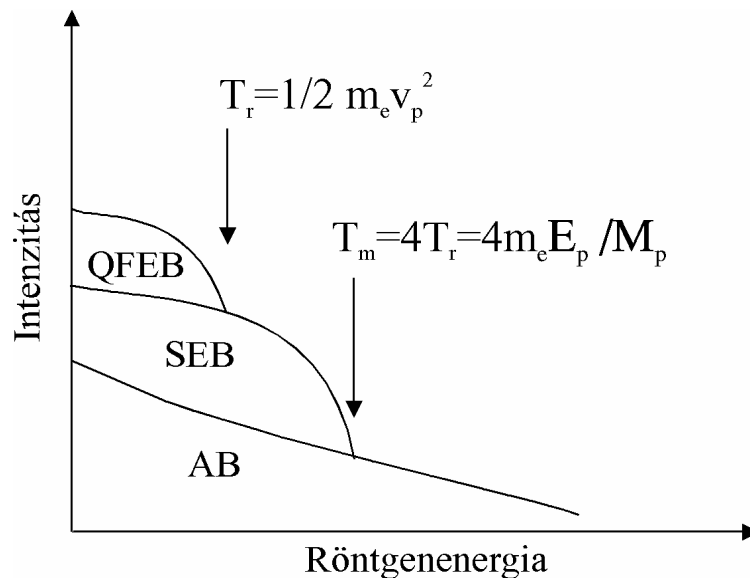
## 2.2. A röntgenspektrum háttere

A 4. ábrán jól látható, hogy a karakterisztikus röntgensúcsok egy elég jelentős folytonos háttéren ülnek. A PIXE egyes elemekre vonatkozó kimutathatósági határát az

$$N_p \geq 3 \sqrt{N_B}$$

összefüggés határozza meg ( $N_p$  a karakterisztikus röntgensúcsban levő beütésszám,  $N_B$  a csúc félértékszélességéhez tartozó háttér beütésszáma), ennek a háttérnek a pontos ismerete rendkívül fontos. Egy csúc háromszor nagyobb kell, hogy legyen a háttér fluktuációjánál ahhoz, hogy azt karakterisztikus röntgensúcsnak lehessen tekinteni. Ennek a háttérnek a leírását először Folkmann [19], majd részletesebben Ishii és Morita [20] közölték. A 5. ábra mutatja a folytonos röntgenháttér összetevőit sematikus ábrázolásban. A QFEB (quasifree electron bremsstrahlung) a kváziszabad elektron fékezési sugárzása, (az  $m_e$  tömegű elektron a  $T_r$  kinetikus energiájú  $v_p$  sebességű protonnal ütközik). A SEB (secunder elektron bremsstrahlung) a szekunder elektronok fékezési sugárzása, ( $T_m$  az a maximális energia, amit az  $M_p$  tömegű és  $E_p$  energiájú proton átadhat az  $m_e$  tömegű szabad elektronnak). Az AB (atomic bremsstrahlung) atomi fékezési sugárzás, a protonbombázás hatására a targetatom

egy belsőhéj elektronja a kontinuum állapotba kerül át, majd az eredeti kötött állapotba visszatérve kibocsát egy fotont. Az általunk is használt 1 - 4 MeV-es protonenergia tartományban a lényeges háttér komponensek a SEB és AB. A QFEB 10 MeV körüli protonenergiánál válik jelentőssé. A proton energia növelésével az ábrán feltüntetett  $T_m$ ,  $T_r$  energiák a nagyobb energiák irányába tolódnak el.



**5. ábra.** A háttért alkotó folytonos röntgenspektrum elemei

Az ábrán nincs külön feltüntetve, de a spektrum nagyenergiás részén még további háttérkomponensek adnak járulékot; a proton fékezési sugárzása és a Compton szórt háttér komponens. Ez utóbbi a magreakcióban keletkezett gamma sugárzásnak, illetve annak a Si(Li) detektor kristályával való Compton kölcsönhatásának tulajdonítható.

### 2.3. Mennyiségi meghatározás

A mennyiségi analízis alapja a már említett, jól meghatározott összefüggés a PIXE spektrumban látható K és L röntgensúcsok alatti tiszta terület és a mintában levő elemek mennyisége között. Amikor 1 - 4 MeV -es energia tartományba eső protonokat használunk PIXE analízisre, akkor a  $Z < 50$  rendszámú elemeket általában a K röntgenvonalak ( $K_\alpha$ ) alapján határozzuk meg, az ennél nehezebbeket pedig az L vonalaik ( $L_\alpha$ ) alapján. Végtelen vékony minta esetén, amikor a mátrixhatások (a proton energia vesztesége a mintán való áthaladáskor és a keletkezett karakterisztikus röntgensugarak abszorpciója a minta

anyagában) elhanyagolhatók, a j-edik elem k-adik vonalának röntgenhozamára ( $Y_{jk}$ ) a következő összefüggés érvényes:

$$Y_{jk} = n \Omega C_j \frac{N_{Av}}{M_j} \varepsilon(E_{jk}) T(E_{jk}) \frac{\sigma_{jk}(E_b)}{\cos \alpha} Fdx = n \Omega C_j \frac{N_{Av}}{M_j} W_{jk} Fdx \quad (2)$$

ahol  $E_{jk}$  a j-edik elem k-adik vonalának energiája,  $n$  a protonok száma,  $\Omega$  a detektor térszöge,  $C_j$ ,  $M_j$  a j-edik elem koncentrációja és atomi tömege,  $Fdx$  a minta vastagsága  $\text{g/cm}^2$ -ben,  $N_{Av}$  az Avogadro szám,  $\varepsilon(E_{jk})$  a detektor hatásfoka,  $T(E_{jk})$  a minta és a detektor közötti abszorbens transzmissziója,  $\sigma_{jk}(E_b)$  a röntgenkeltési hatáskeresztmetszet  $E_b$  bombázó energiánál,  $\alpha$  a nyaláb iránya és a minta normálisa által bezárt szög,  $W_{jk}$  az effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszet amelynek a definíciója az (2) egyenletből nyilvánvaló.

Vastag minták esetén hasonló egyenlet írható fel, de a  $W_{jk}$  más lesz:

$$W_{jk} = \varepsilon(E_{jk}) T(E_{jk}) \left\{ \int_{E_b}^{E_0} \frac{\sigma_{jk}(E)}{SM(E)} \exp(-\mu_k(E_{jk}) X(E) \frac{\cos \alpha}{\cos \beta}) dE + M_j \sum_{lm} \frac{C_l}{M_j} \int_{E_b}^{E_0} \frac{\sigma_{lm}(E)}{SM(E)} SF_{lm}(E) dE \right\} \quad (3)$$

ahol (a (2) egyenletben nem szerepelt)  $E_0$  a mintán áthaladó proton végenergiája. Ha a proton behatolási mélysége a mintában kisebb mint a minta vastagsága, akkor  $E_0=0$ .  $SM(E)$  a mátrix fékezőképessége az  $E$  energiájú protonra vonatkozóan.  $\mu_k(E_{jk})$  a mátrix tömegabszorpciós koefficiense az  $E_{jk}$  energiájú röntgenfotonra.  $\beta$  a detektálás iránya és a minta normálisa által bezárt szög. Az  $E_b$  energiájú proton  $X(E)$  távolságon ( $\text{g/cm}^2$ -ben) lassul le  $E$  energiára:

$$X(E) = \int_{E_b}^E \frac{dE'}{SM(E')}$$

Az effektív hatáskeresztmetszet (3) formula szerinti meghatározása veszi figyelembe a mátrixhatásokat, azaz a protonok fékeződését a minta anyagában, a röntgenfotonok abszorpcióját és a másodlagos gerjesztést. A másodlagos gerjesztés a j elem k vonalához adódó járuléka, amely a minta mátrixában jelenlevő olyan elemtől származik, amelynek az  $E_{lm}$  energiája nagyobb mint a j elem k vonalához tartozó abszorpciós él energiája. Az  $SF_{lm}(E)$  függvény az l elem m röntgenfotonja által a minta teljes térfogatában gerjesztett j elem k vonalához tartozó röntgenfotonjainak a detektálási irányba kilépő intenzitása.

A fentiek figyelembevételével készített programok segítségével a röntgenspektrumok kiértékelhetők, és a vizsgált minta elemösszetevőinek (a) abszolút, vagy (b) belső

standardhoz viszonyított koncentrációi, vagy (c) az elemek relatív koncentrációi számolhatók.

a. Abszolút koncentráció számítása, a koncentráció ppm ( $10^{-6}$  g/g) egységben értendő:

$$C_j = \frac{Y_j M_j}{W_j \Omega N_{Av} n} \quad (4)$$

b. Belső standardhoz viszonyított koncentráció számolása:

$$C_j = \frac{Y_j W_s C_s}{W_j Y_s} \quad (5)$$

a  $C_j$  koncentráció mértékegysége a  $C_s$  standard koncentráció egységével azonos.

c. Relatív koncentrációszámítás:

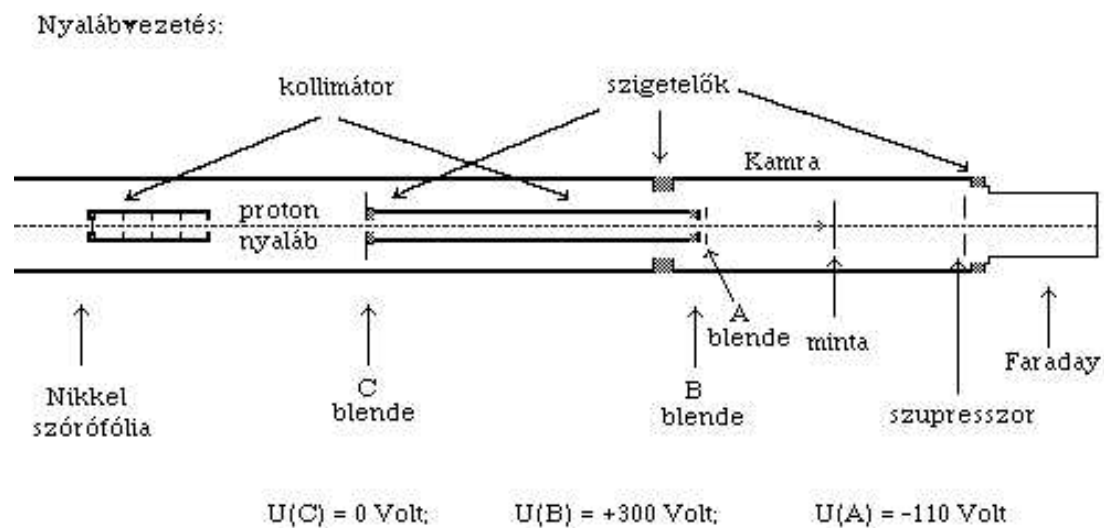
$$C_j = \frac{Y_j W_r M_j}{Y_r W_j M_r} \quad (6)$$

a  $C_j$  a j elem r referencia elemhez viszonyított arányát adja meg.

Az irodalomból számos PIXE kiértékelő program ismert (HEX, AXIL, GUPIX [21], PIXAN [22], PIXYKLM stb), de csak egy-kettő az, amelyik az M röntgen vonalak értékelését is tartalmazza (GUPIX, PIXYKLM). Az ATOMKI-ben folyó PIXE analízisekhez az intézetben kifejlesztett PIXYKLM [23], [24], [25] programcsomagot használjuk, amely elvégzi a spektrum illesztését és a koncentrációszámítást, számolja az ionizációs és effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszeteket a K, L, M vonalakra a másodlagos gerjesztést is figyelembe véve. Jelenlegi állapotában [25] a K vonalakra ( $12 < Z < 53$ ) és L vonalakra ( $32 < Z < 83$ ) az ECPSSR elméletet, M vonalakra ( $64 < Z < 83$ ) pedig a relativisztikus PWBA elméletet használja Dirac-Hartree-Slater hullámfüggvénnyel. (Az ECPSSR elmélet az ion-atom ütközésénél figyelembe veszi a töltött részecske eltérülését és sebességváltozását a mag Coulomb terének hatására (C), az atomi stacionárius állapotok bombázó részecske általi perturbációját (PSS), a relativisztikus effektusokat (R) és az ütközés során elszenvedett energiavesztés (E). A PWBA a Born-féle síkhullámú közelítés.) A röntgenspektrumban megjelennek pile-up csúcsok, amelyek akkor keletkeznek ha két röntgenfoton elegendően rövid időintervallumon belül érkezik a detektorba ahhoz, hogy azokat a rendszer úgy dolgozza fel, mintha az eredeti két foton energiájának összegével egyenlő energiájú foton érkezett volna. A detektor felületének közelében végbemenő fotoelektromos kölcsönhatás következtében keletkezett Si K röntgensugárzásának megszökése "escape" csúcsokat eredményez, amelyek az eredeti foton energiájánál a Si K energiájával kisebb energiánál jelennek meg a spektrumban. A pile-up és escape csúcsok lefedhetnek más röntgensúcsokat.



következtében a kollimátorban vagy kamrában keletkező szekunder elektronok megszökhetnek a mérőkamrából. Ez a követelmény teljesíthető a 7. ábrán részletezett, a nyalábvezetésre és formálásra is szolgáló kollimátor rendszer megfelelő blendeire - a továbbiakban kollimátor elektródákra - adott pozitív illetve negatív feszültségekkel. Az árammérés "jóságának" ellenőrzése egy (a proton energia vesztesége szempontjából) vékony nikkelfólián végzett röntgenintenzitás mérési sorozattal történt úgy, hogy a kamrát a Faraday-kalitikával összekötve szigeteltük a földtől ("kamra-Faraday"). Meghatároztuk a nikkelfólián származó  $K_{\alpha}$  és  $K_{\beta}$  röntgensúcsok (intenzitását) területét. Széles tartományban változtattuk a kollimátor elektródákra adott feszültségeket. A szekunder elektronok zavaró hatásától akkor szabadulunk meg, ha egy adott töltésmennyiség mellett mért röntgenintenzitás függetlenné válik az elektród feszültségektől. Az így meghatározott feszültségeket használtuk később a mérőrendszer kalibrációjánál és az analitikai vizsgálatainkban is. A mérést megismételtük úgy, hogy a kamrát földeltük, az áramot a kamra mögötti, saját szupresszorral ellátott Faraday-kalitikában mértük. Az adott töltésmennyiségre kapott nikkelfólián  $K_{\alpha}+K_{\beta}$  röntgensúcsok területe 3%-on belül egyezett a "kamra-Faraday"-s mérésnél kapottal.



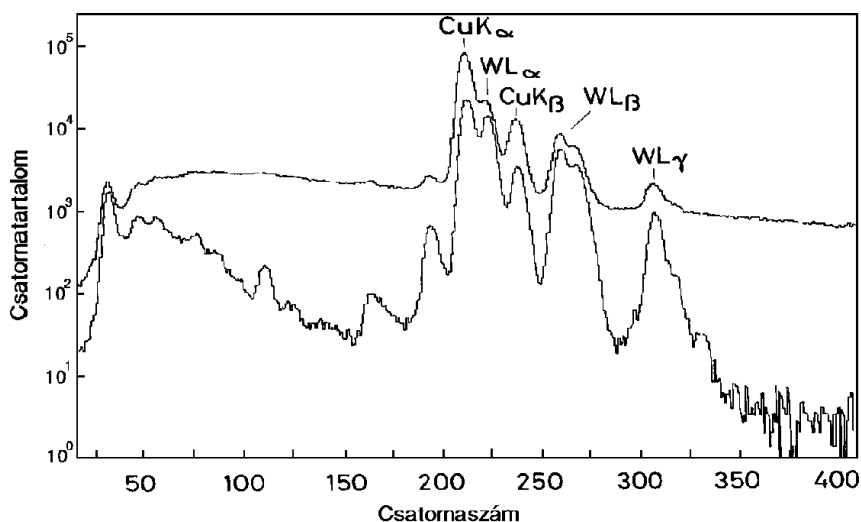
7. ábra. A nyalábformálásra is szolgáló kollimátorblendék szerepe az árammérésben

A kamra vákuumának leromlása is befolyásolja az árammérést. A maradékgáz ionizálódik a protonokkal ütközve, ami az árammérést meghamisító pozitív töltések megjelenését eredményezi.

A szigetelő anyagú minták a protonbombázás hatására feltöltődnek. A feltöltődést követő kisülésben gyorsuló elektronoknak háttérnövelő hatásuk van. Ezt a feltöltődését, és háttérnövekedést előzzük meg a kamrában elhelyezett elektronforrás [26] segítségével. Az elektronforrás izzószála a kamra potenciálján van, táplálására 12 Voltos gépkocsi akkumulátor szolgál. (Ez nem befolyásolja az árammérést.) Az izzószál előtt egy +100 Volt feszültségű anódsapkát helyeztünk el. Ha a minta nem töltődik fel, nincs elektronáramlás. Ahogy a szigetelő minta töltődik, az izzószálból kilépő elektronáram kompenzálja azt. Az elektronáram nagysága függ a minta anyagától, a minta mérése előtt azt optimalizálni kell. Túl nagy elektronáram alkalmazása elronthatja az árammérést. A 8. ábrán egy vastag plexi szigetelő lemezkére rögzített vékony fémhuzal PIXE spektrumai láthatók. Az ábra felső spektruma elektronforrás alkalmazása nélkül, az alsó annak használatával készült. Jól látható az elektronforrás háttércsökkentő hatása.

A céltárgy és a detektor közé, cserélhetően, abszorbens fóliák helyezhetők el akkor, ha a nagyobb rendszámú nyomelemek érzékeny detektálása érdekében a kisenergiájú intenzív röntgenvonalakat ki akarjuk szűrni.

A detektor jelei az előerősítőből az NZ-881-es digitális jelfeldolgozóba [27], [28] és sokcsatornás analízátorba kerülnek. A jelfeldolgozó paramétereinek beállítása számítógépes vezérlésű. A spektrumok tárolása és feldolgozása számítógéppel történik.



**8. ábra.** Az elektronforrás hatása a szigetelő anyagú minták PIXE spektrumára. (a felső görbe elektronforrás nélkül, az alsó az elektronforrás bekapcsolásával készült)

A mérendő minták egy szabványméretű, félautomatikus diatáras adagolóval juttathatók a mérési helyzetbe. Egymást követően 36 diakeretbe rögzített minta analizálható a

mérőkamra fellevegőzése nélkül. A diatáras adagoló helyére egy a nyalábirányra merőleges, függőleges irányba finoman (miliméteres skálabeosztás mellett) mozgatható létra szerelhető, hogy (ha ez szükséges) a mintán radiális, vagy hosszmenti elemkoncentráció eloszlást lehessen mérni.

Vékony minta esetén, amelynek vastagsága nem haladja meg az  $50\text{-}100\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ -t, nagy gondot kell fordítani a hordozó fólia megválasztására. Ennek, a módszer érzékenysége által megkövetelt nagy tisztaság mellett jó mechanikai szilárdsággal és hőállósággal kell rendelkeznie. Vékony minták mérésénél az ezeknek a követelményeknek megfelelő polimer (polikarbonát, poliészter, stb.) fóliákat, vagy szűrőket alkalmazzuk.

Porokból, légszárított vagy fagyasztva szárított anyagokból homogenizálás után vastag ( $\sim 2\ \text{mm}$ ) tablettát préselünk.

A minták előkészítésére világszerte nagyon sok mintaelőkészítési eljárást dolgoztak ki [29], [30], [31]. A dolgozatban csak ott ismertetem a minta előkészítésének módját, ahol ez szorosan kapcsolódik az elvégzett vizsgálathoz, azaz a PIXE módszernek megfelelő mintát (részben, vagy egészen) nekünk kellett elkészíteni.

### **3.2. A PIXE mérőrendszer kísérleti és elméleti kalibrálása**

A PIXE mérőrendszer kalibrációján azon érzékenységi faktorok meghatározását értjük, amelyek segítségével a rendszám függvényében abszolút koncentráció adatok rendelkeznek a röntgensúcsokban levő impulzusszámokhoz (lásd 2.3. fejezet (4)-es összefüggése). Az érzékenységi faktorokat általában impulzusszám  $/(\mu\text{g}/\text{g})\text{nC}$  egységben fejezik ki. Ilyen eljárások leírásával számos cikk foglalkozik [32], [33], [34]. A különböző szerzők által választott módszerek két csoportba oszthatók.

Az első esetben tiszta elemekből vagy vegyületekből készült standard mintákon végzett mérésekből kísérleti úton határozzuk meg az érzékenységi faktorokat. Ekkor ezek a faktorok az adott analitikai elrendezésre, az adott detektálási körülmények között érvényesek. A mérőrendszeren történt bármilyen változtatás esetén új kalibrálásra van szükség.

A második esetben az érzékenységi faktorokat elméleti, vagy félempirikus formulák alapján számolt hatáskeresztmetszet adatokból, az abszorpciónak, a bombázó részecskék fékeződésének és más (másodlagos) hatásoknak a figyelembevételével számoljuk. Ebben az esetben az energiafüggő detektálási határfokot, valamint a detektor térszögét független mérésekből meg kell határozni. A detektálási határfokot a röntgenenergia függvényében számolni lehet az aktuális detektor fizikai paraméterei alapján [34], [35]. Ekkor az

érzékenységi faktorok a felhasznált elméleti modellek és atomfizikai mennyiségek hibáit szisztematikus hibaként tartalmazzák. Ennek a módszernek az az előnye, hogy a mérési körülmények változása esetén nem kell újabb kalibrációt végezni. Vastag mintára az elméleti módszer általánosítható a mátrixhatások konzekvens figyelembevételével.

### 3.2.1. Mérések standard mintákon

Vékony standard mintasort készítettünk vákuumpárolgatással az érzékenységi faktorok kísérleti meghatározásához [36]. A minták készítéséhez tiszta elemeket, néhány esetben vegyületeket használtunk. A vákuumpárolgatás Mylar vagy alumínium hátlapra történt, amely egy lassan forgó keretre volt rögzítve, hogy a felületre párolgó anyag homogén tömegeloszlású legyen. A minta átmérője 16 mm volt, amit a hátlapra helyezett pontosan megmunkált árnyékoló maszk határozott meg. A minták vastagságát párolgatás előtti és utáni mérlegeléssel határoztuk meg. A minták vastagságának hibája 5%-nál kisebb volt. A vékony réteg homogenitását a minta átmérője mentén, 2 mm átmérőjű nyalábbal több ponton végzett röntgenhozam mérésekkel ellenőriztük. Az eltérések 3%-on belül maradtak. A mintában bekövetkezett önabszorpció kisebb volt mint 1.5%. A kalibrációhoz készült minták listája az 1. táblázatban látható. A mintákon mértük a 3 mm átmérőjű, 2 MeV energiájú protonnyalábbal keltett röntgenhozamokat kétféle abszorbens alkalmazásával. Az első esetben egy 36  $\mu\text{m}$ -es Hostaphan fóliát használtunk abszorbensként. A röntgenkeltéshez használt össztöltés 30  $\mu\text{C}$  volt. A második esetben az abszorbens egy 36  $\mu\text{m}$ -es Hostaphan fólia és egy 35  $\mu\text{m}$ -es alumínium fólia kombinációja, a begyűjtött töltés pedig 45  $\mu\text{C}$  volt. A röntgenspektrumokból a csúcs alatti területeket értékeltük ki.

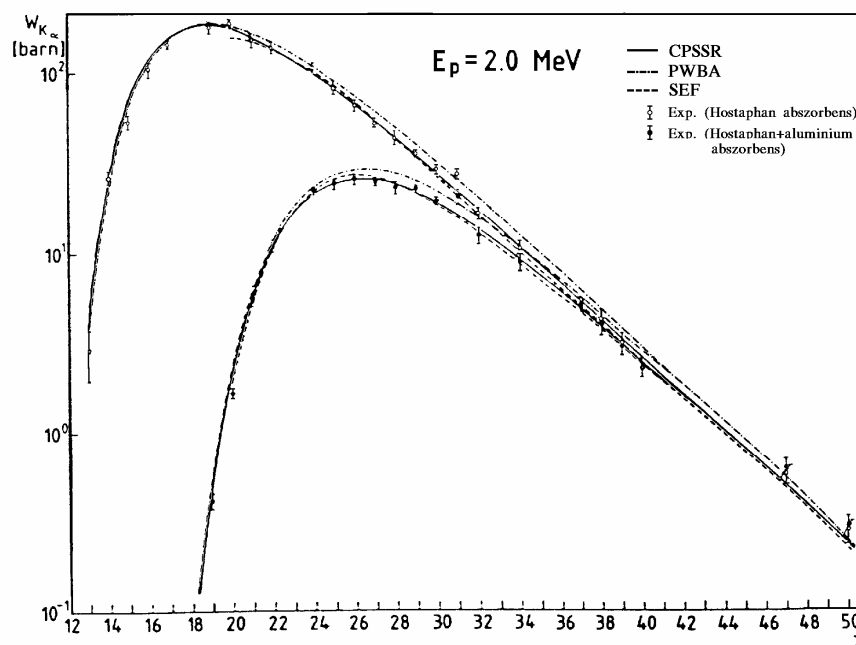
Elem	Vastagság ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Elem	Vastagság ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Elem	Vastagság ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
Al	14.8	Fe	20.0	Zr	17.4
Si	21.2	Co	21.0	Ag	39.8
P (GaP)	7.9	Ni	18.3	Sn (SnS)	18.1
S (SnS)	4.9	Cu	13.8	I (KI)	28.8
Cl (RbCl)	10.7	Zn	27.0	Ba (BaCl <sub>2</sub> )	33.2
K (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	13.0	Ga (GaP)	17.8	Nd	37.5
Ca (CaF)	13.0	Ge	16.6	Gd	44.6
Sc	35.3	Se	28.2	Er	67.8
Ti	24.2	Rb (RbCl)	25.7	Yb	36.7
Cr	12.6	Sr (SrF)	35.0	Au	38.7

Mn	30.6	Y	18.9	Pb	59.7
----	------	---	------	----	------

1. táblázat. A kalibrációhoz használt párologtatott minták listája

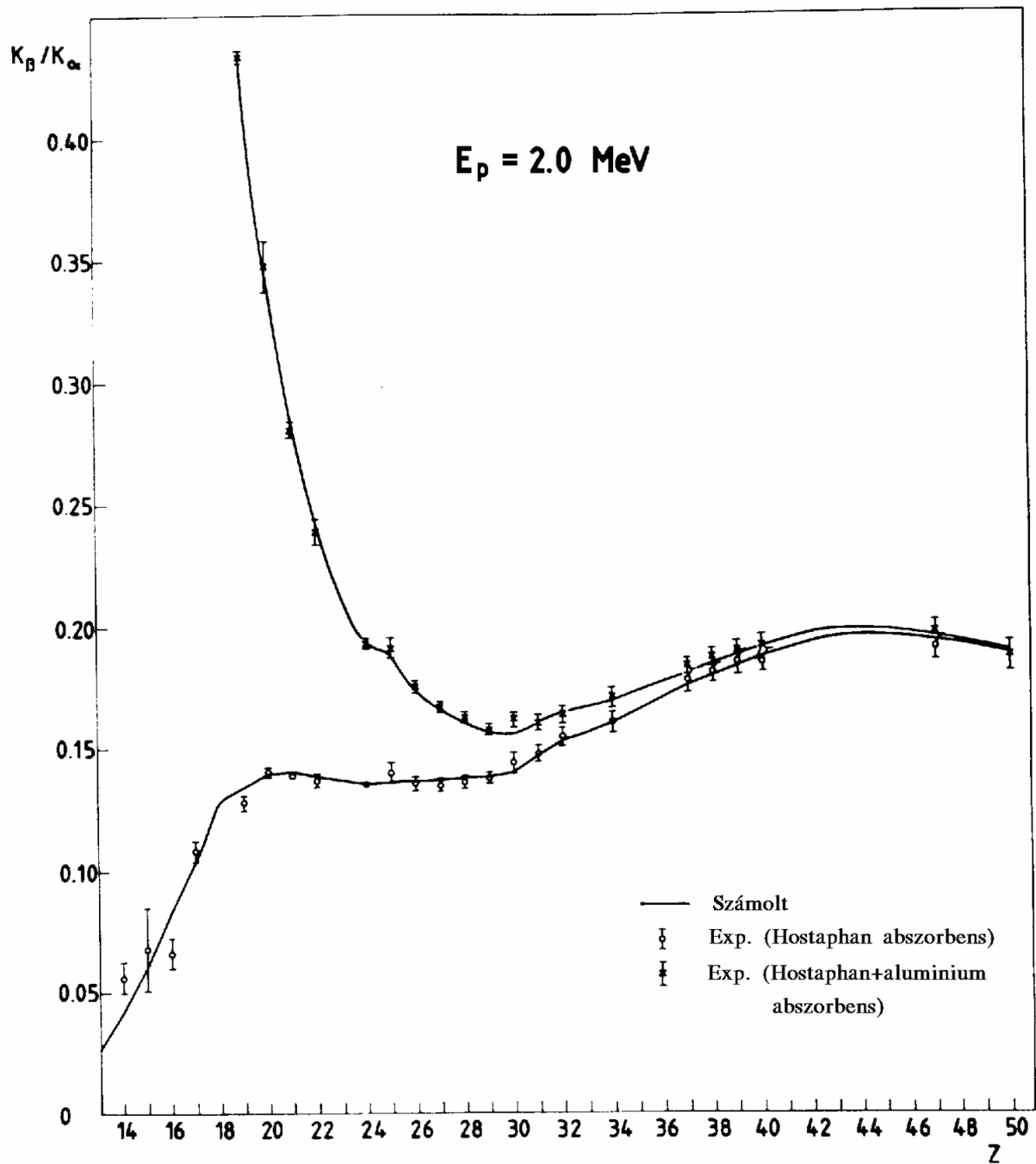
### 3.2.2. A mérés eredményei

A 2.3. fejezet 2-es formulájában definiált  $W_{K\alpha}$  effektív hatáskeresztmetszetek Hostaphan abszorbenssel mért értékeit összehasonlítottuk egy félempirikus formulával SEF [37], valamint a CPSSR [16] (C: a target mag Coulomb terének hatása az ionizációs hatáskeresztmetszetre, PSS: a target atom elektronpályáit perturbált stacionárius állapotként közelíti R: relativisztikus hatások figyelembevételével) és PWBA [38] (síkhullámú Born-közelítés) elméletekkel számolt értékekkel. A 9. ábra felső görbéin látható, hogy a  $Z > 20$  rendszámú elemekre mért adatok a Ga kivételével jól illeszkednek a félempirikus formulával és a CPSSR elmélettel számolt görbékre. A  $Z < 20$  elemekre a (P kivételével) mért kísérleti effektív hatáskeresztmetszetet a CPSSR és a PWBA elmélet egyformán jól közelíti. A Ga és a P esetében megfigyelt eltérés a GaP vegyületnek a vákuumpárologtatás során történő részbeni szétbomlásának, illetve az ebből adódó rossz vastagságmeghatározásnak tulajdonítható. A 9. ábrán a Hostaphan+alumínium abszorbens kombinációra vonatkozó alsó görbékre az előbbivel azonos tendenciák figyelhetők meg. A K vonalakra vonatkozó mért effektív hatáskeresztmetszetek hibája a  $16 \leq Z \leq 37$  intervallumon belül 5%, azon kívül pedig 5-10%. A CPSSR elmélet által leírt Z függést a kísérletileg mért adatok visszaadják. Az Ag és Sn esetében tapasztalt nagyobb eltérés valószínűleg az elmélet hibája lehet, mivel az



**9. ábra.** Mért és számolt effektív K hatáskeresztmetszetek a rendszám függvényében (kétféle abszorbens elrendezéssel)

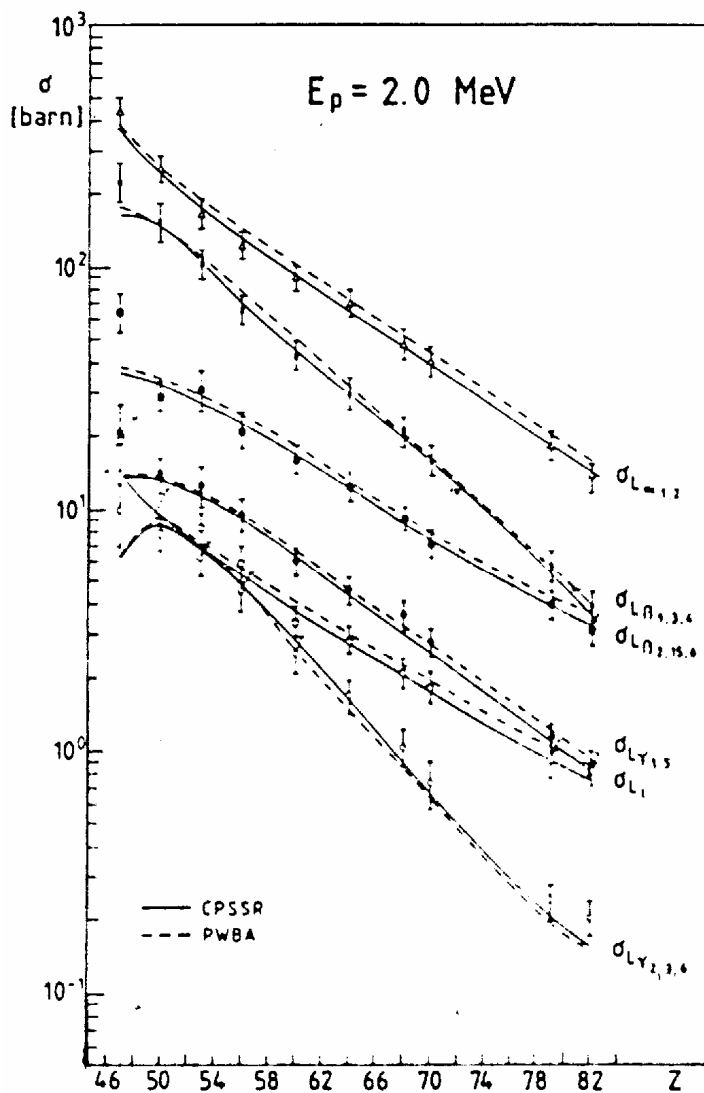
irodalomban található legtöbb kísérleti adat szisztematikusan nagyobb a CPSSR elméletből számítottnál. A  $Z \geq 22$  rendszámokra alkalmazható (SEF) félempirikus formulával kapott adatok és a mérési dataink szintén jól egyeznek.



**10. ábra.** A kétféle abszorbens esetén mért  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  effektív intenzitásarányok a rendszám függvényében (a pontok jelölik a mért adatokat, a folytonos görbe a CPSSR elmélettel számolt)

A 10. ábra a  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  effektív intenzitásarányokat mutatja a kétféle abszorbens kombinációra. A  $Z < 17$  rendszámú elemeknél a  $K_{\beta}$  és a  $K_{\alpha}$  vonalak egymástól való elkülönítésének (rossz feloldás) problémája miatt a mérés hibája nagyobb, mint a  $Z > 17$  tartományban, ahol a kísérleti és az elméleti adatok jól egyeznek.

Mivel az L-vonalakra vonatkozó  $\sigma_{L\alpha 1,2}$ ,  $\sigma_{L\beta 1,3,4}$ ,  $\sigma_{L\beta 2,15,6}$ ,  $\sigma_{L\gamma 1,5}$ ,  $\sigma_{L\gamma 2,3,6}$  röntgenkeltési hatáskeresztmetszeteket a  $46 \leq Z \leq 82$  rendszámú elemekre az L-röntgenhozamokból számoljuk, a könnyebb kezelhetőség miatt a kétféle abszorbens esetére végzett mérésekből kapott adatokat abszolút hatáskeresztmetszetként adjuk meg. A kétféle abszorbens mérésénél kapott hozamokból számolt abszolút L hatáskeresztmetszet adatpárok tagjai egymással jól egyeznek, ezért a 11. ábrán ezek átlagát és hibáit ábrázoltuk a PWBA és a CPSSR elméletekkel számoltakkal együtt.



**11. ábra.** Kétféle abszorbens esetén mért és számolt abszolút L hatáskeresztmetszetek a rendszám függvényében (a pontok a mérési, a görbék a CPSSR és PWBA elméletekkel számolt adatokat jelentik)

A görbék és a mért pontok összehasonlításából azt a következtetést vonhatjuk le, hogy mindkét elmélet jól egyezik a mért adatokkal, de a CPSSR jobbnak tűnik. Az Ag esetében a többi eleméhez képest nagyobb eltérés látható, amely a spektrumban az L-vonalak erős átfedésének, azaz az L-vonalak feloldásában jelentkező problémának tulajdonítható. Az L röntgensugárzásra kapott hibák a K röntgensugárzásnál kapottaknál nagyobbak, értékük 10-15%.

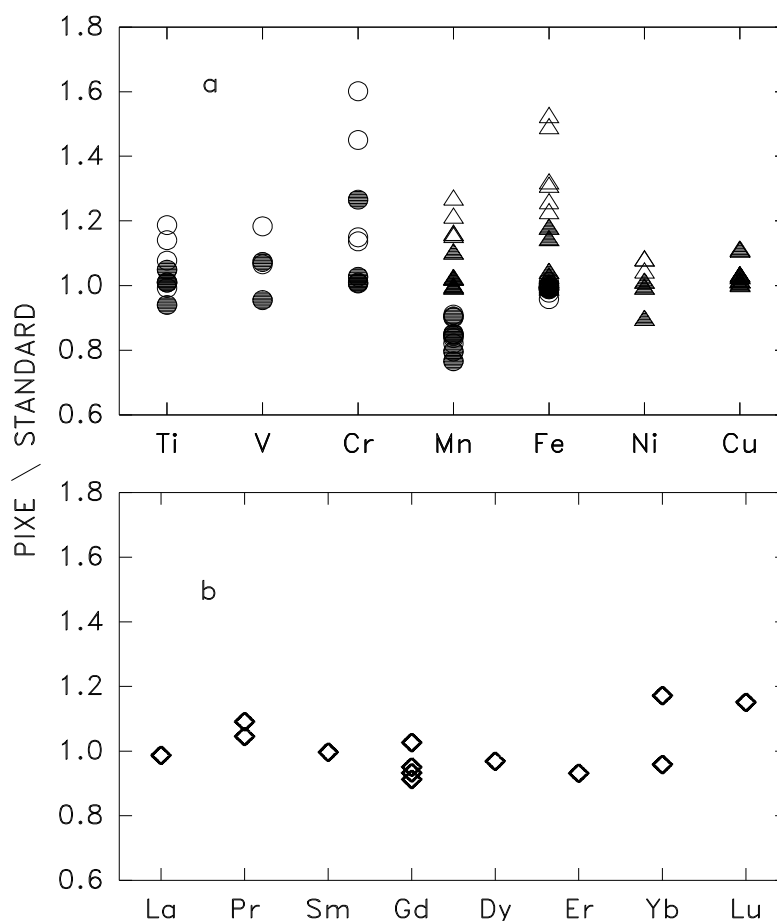
Meghatároztuk az  $L_{\alpha_{1,2}}$  csúchoz viszonyított  $L_1$ ,  $L_{\beta_{2,15,6}}$ ,  $L_{\beta_{1,3,4}}$ ,  $L_{\gamma_{1,5}}$ ,  $L_{\gamma_{2,3,6}}$  vonalak intenzitásarányait, hogy a koncentráció-meghatározás megbízhatóságát ellenőrizzük. Az adatok a 2. táblázatban láthatók. Mivel a PWBA és a CPSSR elméletekből számolt intenzitásarányok néhány százalékon belül megegyeznek, a táblázatban csak a CPSSR adatait tüntettük fel a kísérleti adatokkal együtt. Az Ag, Sn, I elemekre vonatkozó kísérleti hiba 10-20 %, a többi elemre 10 %-nál kisebb (kivéve a gyenge  $L_{\gamma_{2,3,6}}$  csoportot).

		Ag	Sn	I	Ba	Nd	Gd	Er	Yb	Au	Pb
$L_1/L_{\alpha_{1,2}}$	CPSSR	3.73	3.75	3.79	3.86	3.98	4.13	4.32	4.43	5.03	5.27
	EXP	4.3 $\pm 1.6$	3.1 $\pm 0.6$	4.0 $\pm 0.8$	4.0 $\pm 0.5$	4.1 $\pm 0.4$	4.0 $\pm 0.2$	4.3 $\pm 0.3$	4.6 $\pm 0.3$	5.2 $\pm 0.2$	6.7 $\pm 0.4$
$L_{\beta_{2,15,6}}/L_{\alpha_{1,2}}$	CPSSR	9.58	12.6	14.8	16.6	17.3	17.9	17.9	18.0	21.5	22.7
	EXP	14.8 $\pm 2.6$	11.8 $\pm 1.2$	13.6 $\pm 2.3$	17.2 $\pm 0.8$	18.2 $\pm 0.8$	17.2 $\pm 0.2$	18.2 $\pm 1.0$	18.5 $\pm 0.6$	22.5 $\pm 0.7$	24.9 $\pm 1.4$
$L_{\beta_{1,3,4}}/L_{\alpha_{1,2}}$	CPSSR	44.4	59.4	55.8	52.3	47.5	44.4	41.1	39.6	28.3	25.7
	EXP	51.4 $\pm 7.6$	55.7 $\pm 2.0$	53.8 $\pm 3.8$	51.2 $\pm 1.2$	49.1 $\pm 1.6$	45.2 $\pm 0.8$	42.1 $\pm 3.2$	41.8 $\pm 1.1$	33.5 $\pm 1.0$	31.4 $\pm 1.5$
$L_{\gamma_{1,5}}/L_{\alpha_{1,2}}$	CPSSR	3.53	5.32	6.02	5.56	6.49	6.52	6.28	6.20	5.90	5.73
	EXP	4.7 $\pm 1.3$	4.5 $\pm 0.7$	6.2 $\pm 1.6$	6.4 $\pm 0.4$	6.9 $\pm 0.4$	6.5 $\pm 0.2$	6.9 $\pm 0.5$	7.0 $\pm 0.3$	6.3 $\pm 0.2$	6.7 $\pm 0.4$
$L_{\gamma_{2,3,6}}/L_{\alpha_{1,2}}$	CPSSR	1.58	3.51	3.58	3.50	2.89	2.39	1.89	1.69	1.12	1.11
	EXP	4.3 $\pm 0.9$	3.5 $\pm 0.4$	3.9 $\pm 0.4$	3.9 $\pm 0.4$	2.7 $\pm 0.4$	2.1 $\pm 0.2$	1.8 $\pm 0.1$	1.9 $\pm 0.4$	1.3 0.1 $\pm$	1.5 $\pm 0.2$

**2. táblázat.** Különböző L vonal csoportok kísérleti és a CPSSR elmélettel számolt relatív intenzitásai az  $\alpha_1 + \alpha_2$  csoport intenzitásának százalékában. (A hiba a standard deviációt jelenti)

A vékony mintákra elvégzett elméleti és kísérleti kalibráció összevetéséből és az adatok egyezéséből következik, hogy a mérőrendszerünkön, a vázolt mérési és a kiértékelési eljárást alkalmazva, az elemkoncentrációk meghatározásának átlagos pontossága 5%.

Ugyanezt az eljárást lehet használni vastag minták analízisére is, ha a matrixhatásokat is figyelembe vesszük. A 12. ábrán bemutatjuk egy olyan méréssorozat eredményeit, amelyeket vastag standard minták analíziséből nyertünk. A méréssorozat célja az volt, hogy ellenőrizzük a matrixhatások, és a másodlagos röntgenkeltésre vonatkozó korrekciók helyességét. Olyan bronz és rozsdamentes acél [39] standardokat analizáltunk PIXE-vel (12. ábra felső "a" része), amelyekben a másodlagos gerjesztés jelentős lehet. Vizsgáltuk a Cu K vonalainak másodlagos gerjesztő hatását a bronzban a Ni, Fe, Mn elemekre (az ábrán a háromszögek), a rozsdamentes acélban pedig a Fe hatását a Mn, Cr, V, Ti elemekre (az ábrán a körök).



**12. ábra.** (a) A mért és a standard koncentrációk aránya a másodlagos röntgenkeltés figyelembe vétele nélkül (üres szimbólumok) és annak figyelembevételével (töltött szimbólumok) számolva. (b) Arányok az L vonalas kiértékelésre.

A PIXEKLM programmal kiértékelt spektrumokból kapott koncentrációknak (PIXE) és a szabvány által megadott (standard) koncentrációknak a hányadosát ábrázoltuk. A PIXE/standard arány átlagértéke  $1.2\pm 0.1$ , ha nem vesszük figyelembe a másodlagos röntgenkeltési folyamatot, annak korrekciójával pedig  $1.04\pm 0.03$ .

Az L vonalak alapján történő koncentrációmeghatározás ellenőrzésére olyan  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  üvegstandardokat [40] analizáltunk, amelyek különböző ritkaföldfémekkel (La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) voltak szennyezve. A szennyező elemek koncentrációja 2%-nál kisebb volt a mintákban. Ezeknek a mintáknak a röntgenspektruma számos (többszörösen) átfedő L vonalat tartalmaz. A 12. ábra alsó "b" részén látható az üvegre vonatkozó PIXE/standard arány, amelynek átlagértékére  $1.01\pm 0.08$  adódott. Ebben az esetben a másodlagos röntgenkeltés figyelembevétel, vagy annak elhagyása mellett kapott koncentrációk a statisztikus hiba értékén belül azonosak.

### **3.3. A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség számára tervezett PIXE mérőkamrák**

A PIXE módszer alkalmazása területén végzett munkánk alapján 1984-től a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) hét alkalommal rendelt tőlünk mérőkamrát, az általa támogatott országok PIXE laboratóriumai számára (Szingapur, Kína, Mexikó, Portugália, Banglades, Jordánia, Koreai NDK). A kamrák tervezése a 3.1. és a 3.2. fejezetekben leírtakon alapult. A mérőkamrák tervezésénél a következő mérési feltételeket biztosítottuk:

1. Megteremtettük annak a lehetőségét, hogy a mérőkamrába egyszerre több mintát lehessen elhelyezni úgy, hogy azok a vákuumrendszer megbontása nélkül kerülhessenek a mérési helyzetbe. Biztosítottuk a finom mozgatót a nyaláb tengelyére merőlegesen, hogy a mintákon radiális, vagy hosszmenti elemkoncentráció eloszlást lehessen mérni (pl. hajszál vagy fémhuzal analízisének).
2. Egy cserélhető blendés kollimátor-rendszerrel biztosítottuk a nyalábméret változtatásának lehetőségét úgy, hogy a legnagyobb nyalábátmérő (5 mm) mellett se bombázzuk a mintatartó keretet.
3. Szórófólia alkalmazásával oldottuk meg, hogy a minta felületén a nyaláb intenzitáseloszlása homogén legyen (nem homogén minták esetén ez elengedhetetlen).
4. A mérőkamra szigetelt felszerelésével a 3.1. pontban már tárgyalt módon megoldottuk a szekunderelektronok zavaró hatásától mentes árammérést.

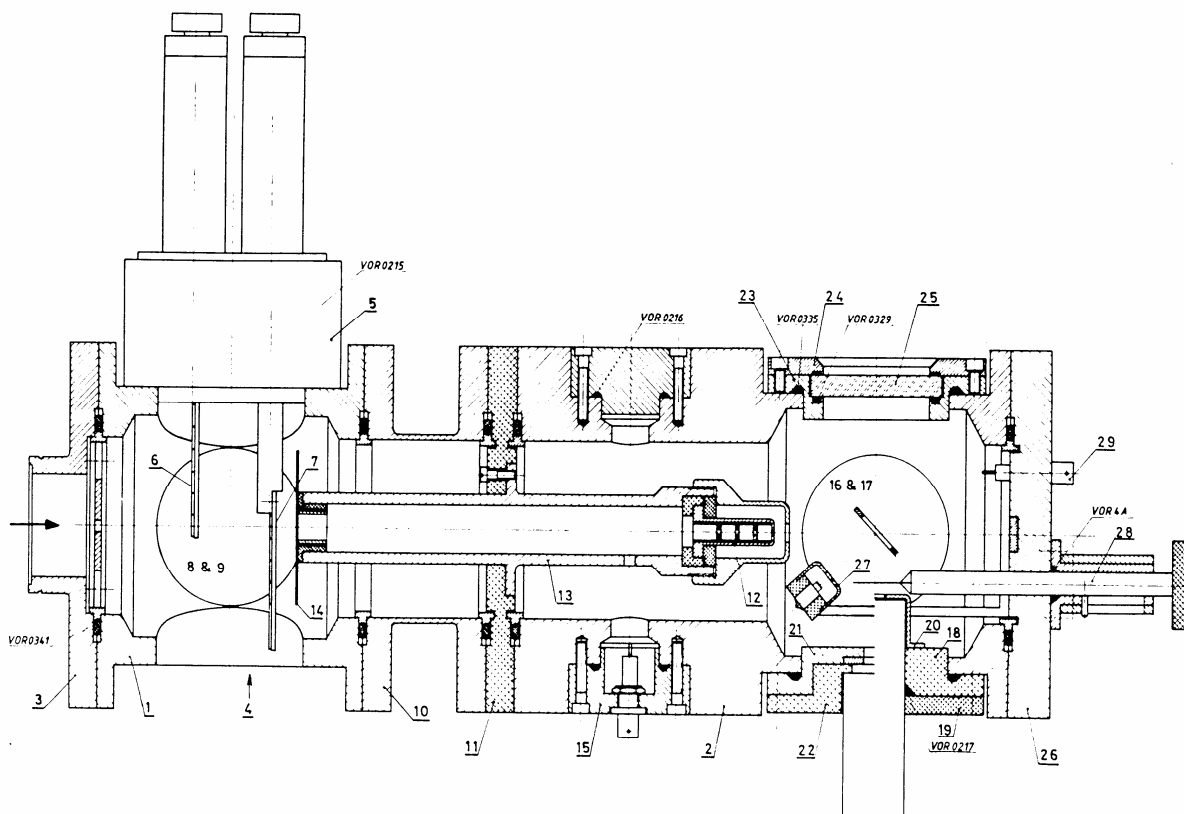
5. A szigetelő anyagú minták proton bombázás hatására történő feltöltődéséből származó háttérnövekedést egy földtől függetlenül táplált elektronforrás beépítésével szüntettük meg.
6. A kamrán elhelyezett két üveglapon keresztül a nyalábméret ellenőrizhető (a nyaláb kamrába lépésénél és a minta helyén betolható kvarclemezekon).
7. A minta és a detektor közé (cserélhetően) abszorbens fóliák helyezhetők, hogy az esetleg nem kívánatos kis energiájú de nagy intenzitású röntgenvonalakat a spektrumból kiszűrjük.
8. Két különböző csatlakozó ablak biztosítja, hogy a detektort a vákuum rendszeren belül, vagy azon kívül el lehessen helyezni (horizontális és vertikális detektor is használható, mivel a kamra a hossz tengelye mentén  $90^\circ$ -al elfordítható).
9. A detektor bemenő ablakára rögzített abszorbens biztosítja, hogy a szórt protonok detektort terhelő hatását elkerüljük.
10. A kamrához egy a megrendelő által megadott olyan csatlakozóablak is tartozik, amely lehetővé teszi annak a vákuumrendszerhez történő kapcsolását.
11. A kamra zárólapjának cseréjével megvalósítottuk a nyaláb kivezetését a vákuumkamrából, megteremtve ezzel az ún. külső nyalábos PIXE analízis lehetőségét. Különösen fontos ez olyan (például archaeológiai) minták analízisének, amikor a minták mérete vagy egyéb ok miatt nem lehet azokat a mérőkamrába helyezni. Ilyenkor a nyaláb egy vékony kilépő ablakon (Kapton fólián) keresztül jut a levegőre. A mintát körülvevő levegő (vagy más gáz) hatékonyan hűti a minta protonnyalábbal bombázott felületét, megakadályozva ezzel a felmelegedést követő esetleges elszíneződést. A PIXE spektrumban azonban megjelennek a kilépő ablak és a minta közötti levegő argon tartalma miatt az Ar röntgenvonalai. Ezért az argonnál könnyebb elemek kimutatása nehézkessé válik. További hátrányt jelent, hogy az árammérés nem végezhető el olyan pontossággal, mint a belső nyalábos PIXE méréseknél.

A NAÜ kamra felépítése a 13. ábrán látható. Két egymástól elszigetelt (1), (2), alumíniumból készült vákuumkamrából áll.

A földpotenciálon lévő első rész (1) biztosítja a kamra csatlakoztatását a gyorsítóhoz (3) és a saját vákuumrendszerhez (4) és hordozza azt a kettős létrát (5), amelyen a nyalábmegfigyelést szolgáló kvarclemez (6), illetve a nyalábhomogenitást biztosító

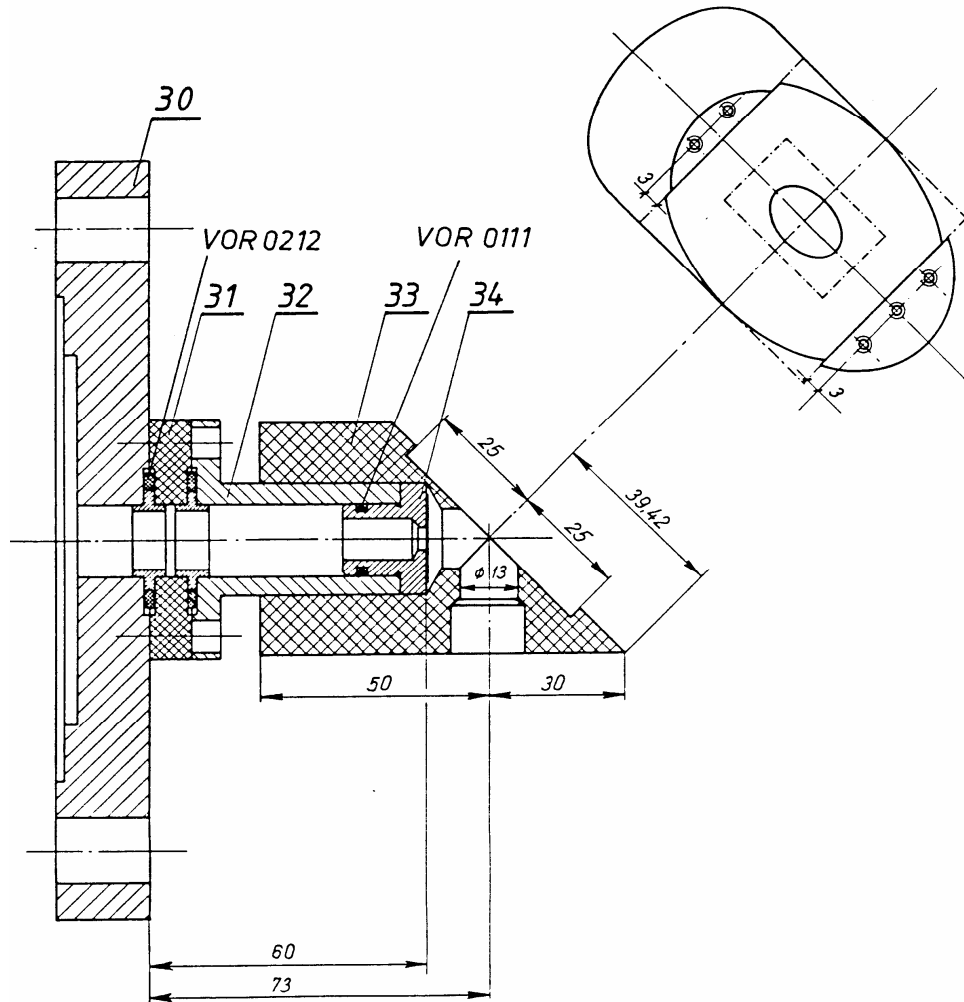
szórófólia (7) van rögzítve. A kamrának ezen a részén van a megfigyelést szolgáló üvegablak (8) és egy vakablak (9) is, ami később felmerülő igények esetén felhasználható.

A második rész a (10)-es összekötőelemmel csatlakozik az elsőhöz, attól egy plexi koronggal (11) van szigetelve, lehetővé téve az árammérést a kamrán. A nyalábméretet meghatározó blendék (12) egy árnyékoló cső (13) belsejében szigetelten helyezkednek el. A belépő blende (14) szintén szigetelt az árnyékoló csőtől. A (12), (13), (14) a 3.1 fejezetben tárgyalt okok miatt különböző (az adott kamrára meghatározott) feszültségen van. A feszültséget a blendék egy három BNC-vel szerelt dugón (15) keresztül kapják meg. A kamra négy ablaka szolgál a mintatovábbító és a detektor csatlakoztatására, illetve a megfigyelésre. A nyalábirányra (a kamra tengelye) merőleges vízszines tengelyű ablakokhoz (16), (17) csatlakozik a mintamozgató létra és annak ellendarabja. A (18), (19), (20), (21), (22) részegységek a detektor csatlakoztatására szolgálnak, a szórt protonok ellen védő abszorbenst a (20)-as alkatrész hordozza. A kamra megfigyelő üvegablakának elemei ((23), (24), (25)) megegyeznek az első kamrarész (8)-as ablakáival. A második rész zárólapjára (26) van rögzítve az elektronforrás (27) és a kétféle helyzetbe mozgatható abszorbenstartó (28). Az elektronforrás táplálása a (29)-es csatlakozón keresztül történik.



13. ábra. A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség megrendelésére készült PIXE-kamra

A (26)-os zárólapot lecserélve a 14. ábrán láthatóra (30) a nyaláb a kamrából kihozható. Az alumínium cső (32) a szintén alumíniumból készült kihozófólia- tartóval (34)



**14. ábra.** A NAÜ PIXE kamra alternatív zárólapja a „külső nyalábvéggel”

együtt a zárólaptól egy plexikoronggal (31) van elszigetelve. A plexi besugárzó fej (33) egyben mintatartóként is szolgál, és ennek 13 mm átmérőjű furatán keresztül "látja" a Si(Li) detektor a mintát. Árammérés ebben az esetben a kihozófólia tartón (34) és a mintatartó hátlapján lehetséges.

A szerelhető alkatrészek vákuumtömítése az ábrákon feltüntetett helyeken VOR gumigyűrűkkel történt.

## 4. A légköri aeroszol vizsgálata PIXE módszerrel

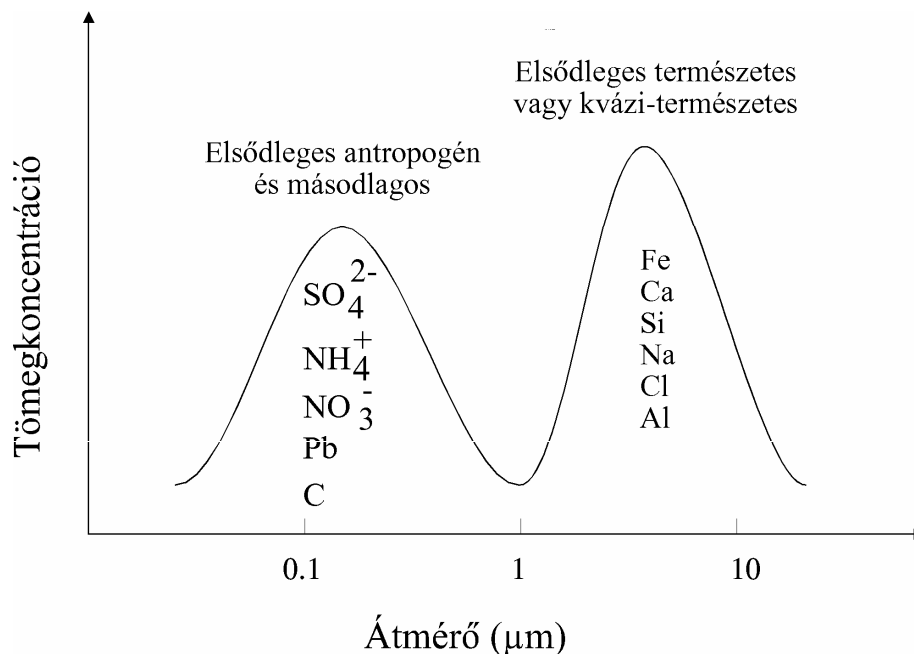
### 4.1. A légköri aeroszol és szerepe

A légköri aeroszol szilárd vagy folyadék részecskék alkotta olyan diszperz rendszer, amelynek hordozó gázközege a levegő. A részecskeméret alsó határát az aeroszolban a néhány molekulából álló aggregátumok nagysága jelenti (1 nm), a felső határt a részecskék ülepedési sebessége szabja meg, aminek alapján ez 100  $\mu\text{m}$  [59]. Mivel a levegő sűrűsége közel ezerszer kisebb mint az aeroszokok folyadék vagy szilárd részecskéié, a gravitáció miatt a szemcsék hosszabb-rövidebb idő alatt kiülepednek a légkörből. Az 5  $\mu\text{m}$ -es szemcsék tartózkodási ideje például a légkör alsó rétegében néhány perc körüli, a 0.3  $\mu\text{m}$  méretűeké 8 nap [60] is lehet. A szemcsék többsége a 0.1  $\mu\text{m}$  és 10  $\mu\text{m}$  közötti mérettartományba tartozik. A 2  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb átmérőjűeket durva részecskéknek (durva módus vagy frakció), az ennél kisebbeket finom részecskéknek (finom módus vagy frakció) nevezzük. A részecske átmérőjén a továbbiakban az ekvivalens aerodinamikai átmérőt (EAD) értjük, amit egy olyan egységnyi (a vízzel azonos) sűrűségű gömbalakú részecske átmérőjeként definiálunk amelynek az aerodinamikai viselkedése a levegőben megegyezik a kérdéses részecske viselkedésével. Ennek értékét az átmérőnek és a relatív sűrűség négyzetgyökének a hányadosa adja meg [61]. Elsődleges az aeroszol, ha részecskéi közvetlenül jutnak a légkörbe (diszperzió), a másodlagos aeroszol részecskéi a gázkomponensek kémiai reakciói során a légkörben képződnek (koaguláció). Az aeroszokok lehetnek természetes eredetűek és az emberi (antropogén) tevékenység eredményei. A legáltalánosabban mért és egyben az egyik - egészségügyi és környezetvédelmi hatása miatt - legfontosabb aeroszol jellemző a tömegkoncentráció, ami az aeroszol egységnyi térfogatában mért részecskeanyag (szilárd és folyadékcsepp) tömege. Szokásos egységei a  $\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{ng}/\text{m}^3$ . A légköri aeroszokok idealizált tömegeloszlását mutatja a 15. ábra.

Bár az aeroszol részecskék össztömegüket tekintve az atmoszféra tömegének csak nagyon kis hányadát adják (1 a  $10^8$ -hoz), fontos szerepet játszanak a légkörkémiában, hatással vannak az ember és más élőlények egészségére, valamint befolyásolják a látási viszonyokat, a földi klímát.

Az aeroszokoknak az ember egészségére gyakorolt negatív hatását már régóta ismerik. Ez a hatás napjainkban újra az érdeklődés középpontjába került, mivel az Egyesült Államok nagy városainak körzetében korrelációt találtak a finom módusú aeroszol tömegkoncentráció

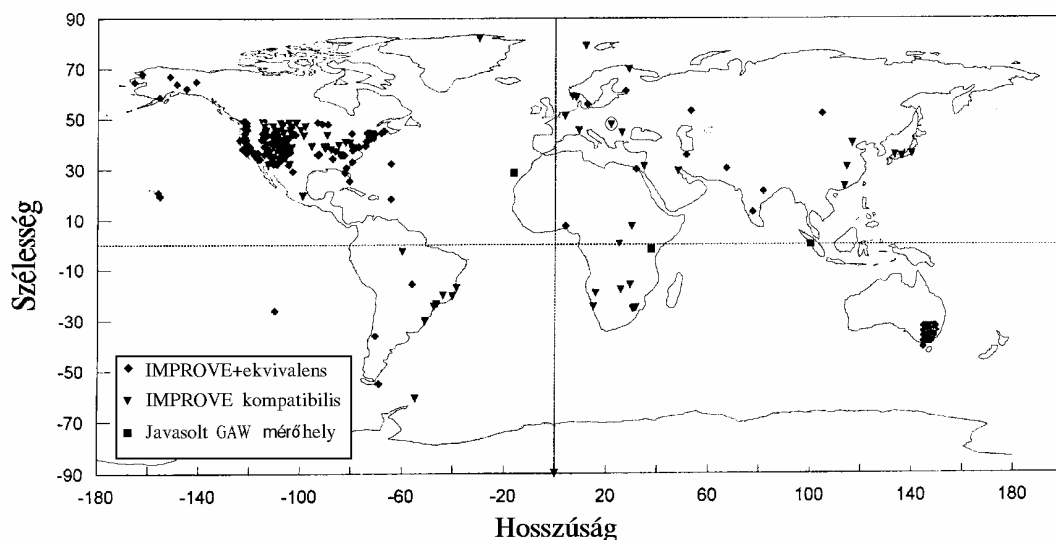
és a megnövekedett halálozási arány között. [62]. További USA, európai és brazil [63] tanulmányok szoros összefüggést találtak a megnövekedett részecske koncentráció és a légzőszervi, érrendszeri és rákos megbetegedésekkel kapcsolatos halálesetek, valamint a tüdőgyulladás, az asztma és más légzőszervi problémák kockázatának növekedése között.



**15. ábra.** Idealizált aeroszol tömegeloszlása, ami mutatja a kémiai alkotóelemek elkülönülését finom és durva méretfrakcióra

Az Egyesült Államok figyelő (monitor) programjaiban rendszeresen csak az  $EAD < 10 \mu\text{m}$  össztömeget (PM10) mérték, mivel erre vonatkozóan voltak a hatóság (EPA: Environmental Protection Agency) által meghatározott levegőminőségre vonatkozó határértékek. Később a finom részecskék össztömegét is (PM2.5) vizsgálat alá vették, mert kiderült, hogy a megnövekedett halálozási arány a finom részecske módussal van korrelációban, de ma sem tisztázott, hogy ennek oka maga a finom részecske tömeg vagy annak valamelyik alkotója. Az sem tisztázott, hogy milyen összetevők adják a finom tömeg jelentős részét. A finom aeroszolokban vannak savas alkotók, (mint például a kéntartalmú tüzelőanyagok elégetésekor keletkező kéndioxidból szulfátok és a magas hőmérsékletű égési folyamatokból származó nitrogén oxidokból nitrátok), ammónium, elemi szén, szerves vegyületek, nehéz fémek (pl. V, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) és mások. A finom módus összetételének megismerésére végzett eddigi vizsgálatok egy részénél előfordul, hogy az analízisekből kapott összes mért aeroszol komponens összege nem teszi ki a finom részecskék össztömegét, és a jelentős rész ismeretlen marad. Ennek oka részben az hogy nem

lehet olyan mintát készíteni, ami egyformán jó volna a szerves és szervesetlen összetevők meghatározására. Ezek a megfigyelések adták az ösztönzést arra, hogy az Amerikai Egyesült Államokban a már 1979 óta működő mérőhálózatot továbbfejlesszék. Ma már több mint 70 mérőállomással rendelkeznek és főleg a nemzeti parkok területén gyűjtött, méret szerint szeparált finom aeroszol minták vizsgálatával foglalkoznak, felhasználva azokat az újabb analitikai módszereket amelyek lehetővé teszik az aeroszolt alkotó összes komponens meghatározását. A hálózat IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environment) néven ismert [65]. Ez a hálózat napjainkban már nem csak az Egyesült Államokban, hanem más földrészeken is rendelkezik mérőállomásokkal. A hálózat irányítói összegyűjtik és felhasználják azokat az adatokat is, amelyek az IMPROVE-hoz hasonló, azzal kompatibilis mintavételi és analitikai mérésekből származnak (16. ábra).



**16. ábra.** A globális aeroszol hálózat adatszolgáltató állomásai

Az Európai Közösség (EU) országaiban a levegőminőségi standardok a teljes szálló por mennyiségére és az ólomra vannak megadva. Középeurópa országaiban szintén léteznek szabályozások, vagy csak ajánlások a határértékekre, és az alkalmazott analitikai módszerekre. Ezek azonban országonként változóak, nem egyeznek meg sem az EU, sem a WHO (World Health Organization) vagy az US EPA által meghatározott irányelvekkel. A 3. táblázat néhány ország és szervezet környezeti levegőminőségi határértékeit (standardjait) tartalmazza. (A magyar határértékekről a népjóléti miniszter 5/1990. (XII.6.) NM rendelete "A környezeti levegő tisztasági követelményei" című MSZ 21854-1990 számú Országos Szabvány alapján rendelkezik.) Sok esetben a mintagyűjtéshez használt hordozó (az

alkalmazott szűrő anyaga) nem teszi lehetővé az érdekes aeroszol alkotók meghatározását. A különböző mintavevőkkel ugyanazon helyen, párhuzamosan gyűjtött minták analiziséből származó adatok szórása sokkal nagyobb, mint az várható volna. Így a különböző országokból, vagy akár egy országon belül is, más-más helyről származó aeroszol adatok gyakran nem hasonlíthatók össze.

Ország, vagy szervezet	Részecske mennyiség ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		Ólom ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Éves átlag	24 órás átlag	Éves átlag	24 órás átlag
EU	80	250	--	2.0
Finnország	60	150	--	--
Izrael	75	200	0.5	5.0
Kanada	60	120	--	--
Kuvait	90	350	--	2.0
Lengyelország	50	120	0.2	1.0
Magyarország	50	100	--	0.3
Olaszország	40	100	--	--
Szaúd-Arábia	80	340	--	--
Amerikai Egyesült	50	150	--	1.5*
WHO	60-90	150-230	0.5-1.0	--

**3. táblázat.** Kiemelés néhány ország levegőminőségi standardjaiból (L.S. Cochran, and R.A. Pielke, Selected International Receptor Based Air Quality Standards, J. Air and Waste Manegement Association, 42 (1992) 1567,) (a \* 3hónapos átlagértéket jelent)

Az adatok összehasonlíthatósága érdekében a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség 1993-ban egy hároméves programot indított a bevezetésben már említett címmel, különböző földrészek országainak (20 ország) részvételével. Ebben a programban való részvételünket jelzi a 16. ábra bekarikázott szimbóluma. Minden résztvevő azonos mintavételi technikát, és valamilyen nukleáris analitikai módszert alkalmazott a városi és vidéki környezetben gyűjtött durva és finom aeroszol vizsgálatára. A húsz országból származó adatokat közösen értékelik ki. (A program 1997. áprilisában zárult.) Az Európai Közösségen belül is vannak egységesítési törekvések, az EU EUROTRAC-2 programjának közeljövőben induló AEROSOL alprogramja hivatott az egységesítési irányelvek kidolgozására. (Ez a program követi az EPA irányelveit.)

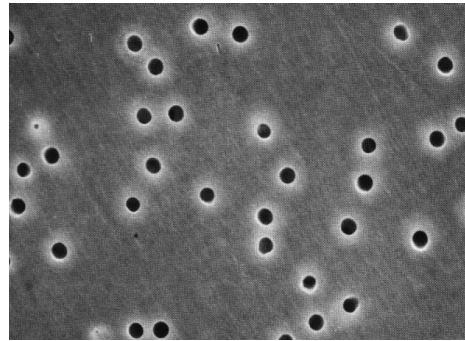
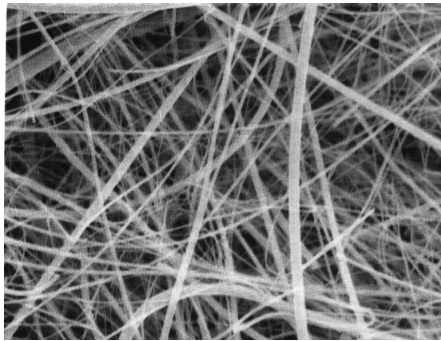
Nagy érdeklődés kíséri azokat a vizsgálatokat melyek a finom aeroszolok globális klímaváltozásban betöltött szerepének tisztázására irányulnak [64], [65]. A finom módusú aeroszolok klimatikus hatása hűtő hatás és nagyságrendileg megegyezik az üvegház effektus felmelegítő hatásával [66], [67]. A légkör átlátszóságát (a látótávolságot) is az aeroszol

tömegkoncentrációja, illetve méret szerinti eloszlása határozza meg. Mivel a légköri aeroszolok forrásaira, eloszlására, kémiai, fizikai és optikai sajátosságaira vonatkozó ismereteink még jelenleg is elég hiányosak, nagy jelentősége van az ezen a területen végzett kutatásoknak. A globális klíma leírására szolgáló, kísérleti stádiumban lévő meteorológiai modellek helyességének ellenőrzése megkívánja, hogy nagy számú, megbízható, egymással összevethető adattal rendelkezünk a finom aeroszol mennyiségét és összetételét illetően, a Föld különböző részein működő mérőhelyekről. 1991 tavaszán a WMO (World Meteorological Organization) megújította a korábbi globális aeroszol programját Global Atmospheric Watch (GAW) néven [65]. (A 16. ábrán ezek a mérőhelyek is fel vannak tüntetve.) A korábbi nagytérfogatú mintavevőket olyan újabbakra cserélték, amelyek lehetővé teszik az aeroszolok méret szerinti szeparációját és ezzel több adat meghatározását.

#### **4.2. Mintavétel a légköri aeroszorból**

A légköri aeroszol minta kémiai analízishez történő gyűjtéséhez általában valamilyen szűrőt, kaszkád impaktort, ciklonokat, vagy ezek kombinációit alkalmazzák. Azt, hogy a mintagyűjtéshez milyen mintavevőt kell alkalmazni több tényező határozza meg. Elsősorban az, hogy mi a kutatás célja, milyen elemeket akarunk meghatározni, milyen analitikai módszert kívánunk alkalmazni. (Sok esetben nem elhanyagolható szempont a mintavevő ára sem.) A mintavevőknél alapvetően kétféle szűrőt használnak. Az egyik típus a szálak szerkezetű, üveg (17. ábra "a" része), kvarc vagy cellulóz anyagú, ezek mindegyikénél a szűrő térfogatában rakódnak le a részecskék (mélységi szűrés). A másik típus a membránszűrő, amelyet vékony polimerfólián (teflon, polikarbonát) létrehozott egyforma méretű pórusok sorozata jellemez (17. ábra "b" része). A membránszűrőre gyűjtött részecskék egy vékony felületi réteget alkotnak. A szűrő anyagának megválasztása szintén az alkalmazott analitika módszertől függ. Az atomabszorpciós spektrometriához (AAS), vagy az induktív csatolt plazma atomemissziós spektrometriához (ICP-AES) az összegyűjtött aeroszolt először el kell távolítani a szűrőről, úgy, hogy beáztatják azt ismert térfogatú oldószerbe, majd a kioldott anyagot az oldószerrel együtt analizálják a kioldott anyag kémiai összetételének meghatározásához. Az erre a célra alkalmas üvegszálak szűrők azonban egyáltalán nem használhatók a Neutron Aktivációs Analízisnél (NAA), a Röntgenfluoreszcencia Analízisnél (XRF) és a PIXE-nél sem. Ez utóbbi három (roncsolásmentes) módszernél jól bevált a teflon, illetve a PIXE-nél a polikarbonát

membránszűrők alkalmazása. Ezeknél a módszereknél a szűrő és a felületére gyűjtött aeroszol réteg együtt analizálható.



17. ábra. „a” Üvegszálás szűrő,

„b” Polikarbonát membránszűrő

### 4.3. A PIXE módszer helye az aeroszolok vizsgálatában

Az aeroszol elemanalitikai vizsgálatára általában használatos hat analitikai módszer részletes összehasonlítását végezte el W. Maenhaut [68]. Ezek az 5.2. fejezetben már említett AAS, ICP-AES, NAA, XRF, PIXE és ICP-MS (induktív csatolt plazma tömegspektrometria). Bemutatta a fenti módszerek alapjait, a módszerek egymáshoz viszonyított előnyeit és hátrányait. Ha az analízishez szükséges anyagmennyiségeket hasonlítjuk össze, akkor az derül ki, hogy az AAS, ICP-AES vagy ICP-MS és a NAA módszerekhez néhány mg anyagra van szükség, (az oldat 0.1% kimosott részecske anyagot tartalmaz). Mivel a PIXE és XRF módszerekhez egy  $\sim 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  fedettségű minta (Nucleopore szűrőn) elegendő, és az XRF a minta felületének néhány  $\text{cm}^2$ -ét analizálja, a PIXE pedig  $0.1\text{-}1 \text{cm}^2$ -ét, a szükséges anyagmennyiség az XRF-módszerhez  $100 \mu\text{g} - 1 \text{mg}$ , a PIXE-hez  $10\text{-}100 \mu\text{g}$ .

Tekintettel a már említett aeroszol tömegkoncentráció levegőhöz viszonyított arányára, nagyon nehéz a különböző méretfrakciókban olyan tömegű mintát gyűjteni, ami a hagyományos kémiai analitikai módszerekkel vizsgálható. További előnyt jelent, hogy a PIXE-hez alkalmas minták más módszerekkel (esetenként szimultán módon) is vizsgálhatók (gravimetria, más atomi vagy nukleáris analitikai módszer, egyedi szemcse analízis). Amennyiben tehát a finom módusú aeroszol összetételét kívánjuk meghatározni, a PIXE módszer más módszerekkel szembeni előnye nyilvánvaló.

### 4.4. A PIXE módszerrel mért aeroszol adatok értelmezése

Egy aeroszol minta PIXE analízisének első eredményeként rendszerint az Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Ba, Pb elemeket tartalmazó elem- és koncentráció-listát kapunk (mivel vékony mintákról van szó)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  egységben, amit a légköri aeroszolk standard egységére ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) kell átszámolni ahhoz, hogy bármiféle következtetést le tudjunk vonni. Ehhez nagyon pontosan ismerni kell a szűrő (ismert) felületén átszívott levegő térfogatát ( $\text{m}^3/\text{cm}^2$ ) a mintavételkor. (Ezeknek az adatoknak a hibája meghatározó az adatok felhasználásával nyert végeredmények hibájában.) Ezek a tömegkoncentrációk már összevethetők az elemekre vonatkozó levegőminőségi standardokkal, ha vannak ilyenek.

További információhoz jutunk, ha (feltételezve, hogy megfelelő számú mintánk van) az elemek közötti korrelációt vizsgáljuk. Egy ilyen vizsgálat azt mutatja, hogy az Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe elemek erősen korreláltak. Ez az erős összetartozás az elemek azonos forrására utal. A dúsulási tényezők vizsgálata alapján az is kiderül, hogy ezeknek az egyik legerősebb forrása a talaj. Egy elem dúsulási tényezője ( $E_f$ ): az aeroszol mintában lévő kérdéses elemnek az aeroszol mintában lévő referencia elemhez viszonyított aránya, elosztva ugyanezeknek az elemeknek egy referencia anyagban (földkéregben) ismert arányával. Ha  $C_i$  a kérdéses elem koncentrációja és  $C_{Ti}$  a referenciaelemként választott Ti koncentrációja a földkéregben, akkor:

$$E_f = (C_i / C_{Ti})_{\text{aeroszol}} / (C_i / C_{Ti})_{\text{fkéreg}}$$

Az elemlistában lévő többi elem közötti korrelációk alapján, az előbbihez hasonló módon, más források is találhatóak, például a járműforgalom, a szén és olajtüzelésű erőművek, a szemétegetők és még mások.

A források ismeretében, a forrást alkotó vegyületek (kémiai képletek) alapján az elemkoncentrációk helyett megadhatók a talaj, a szulfátok, nitrátok stb tömegkoncentrációja az aeroszolban. Az előbbieken vázolt módszert CMB (chemical mass balance: kémiai tömegegyensúly) módszernek hívják.

Még több információ nyerhető az adatok más, bonyolultabb statisztikai módszerekkel történő értékeléséből. Ezek a sokváltozós adatelemzés módszerei, főkomponens-elemzés, faktoranalízis és ezek változatai [69], [70]. Alkalmazásukkal elvégezhető azon független források számának meghatározása, amelyek járulékot adnak a rendszerhez, elvégezhető a forrásprofilok azonosítása a receptor területen (a mintavétel helyén) és kiszámítható minden egyes forrás járuléka, minden egyes mintához.

## 5. Aeroszolk vizsgálata az ATOMKI-ben

Az értekezésnek ebben a fejezetében kívánom bemutatni a légköri aeroszol elemösszetételének meghatározására, az antropogén és természetes komponensek szétválasztására, a hosszú- és rövidtávú transzportra, a szennyező források azonosítására, az elemkoncentrációk változásának időbeli követésére vonatkozó eredményeinket. Itt az analitikai jellemzést magunk, az adatok értelmezését együttműködő partnereinkkel közösen (vagy önállóan) végeztük.

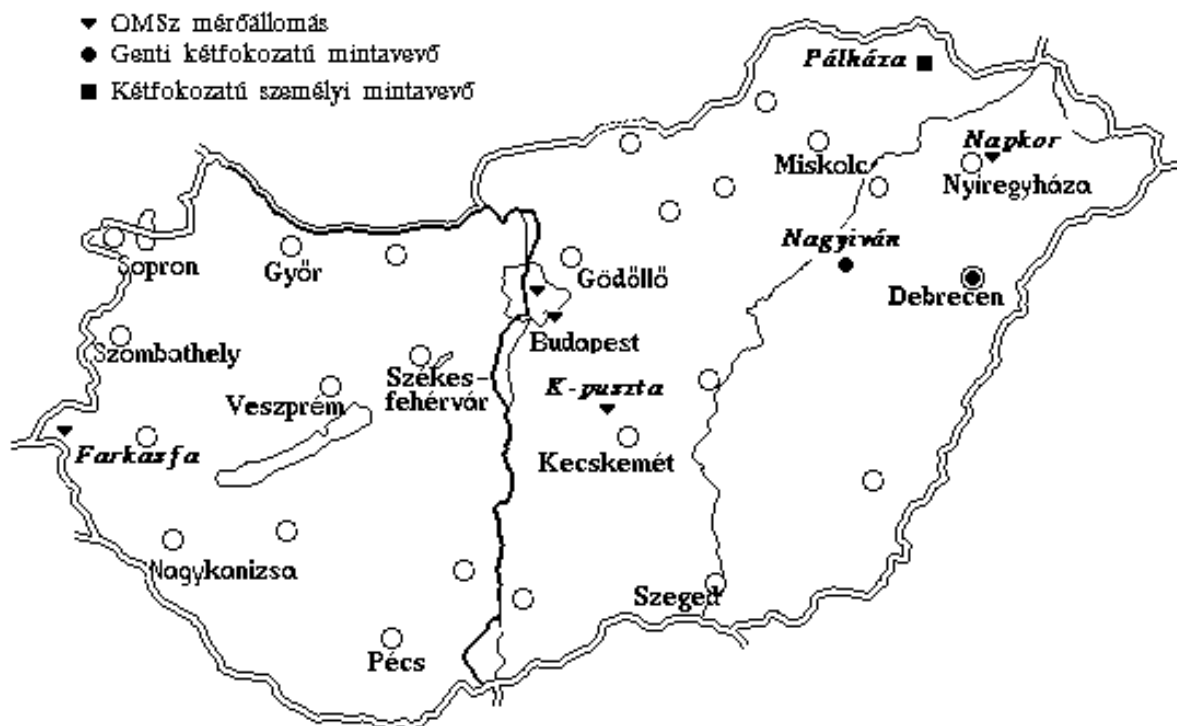
A légköri aeroszol PIXE módszerrel történő elemösszetételének meghatározását az Országos Meteorológiai Szolgálat (OMSz) Légkörfizikai Intézetével együttműködve kezdtük el a nyolcvanas évek elején. A vizsgálatok időszerűségét az adta, hogy világszerte előtérbe kerültek azok a vizsgálatok, amelyek az aeroszokok nagy távolságra történő (hosszútávú) transzportjával foglalkoztak. Rahn írta le 1981-ben [71], hogy az aeroszolban a nem kéregeredetű komponens nyomelemei, elemarányai egy-egy régió kibocsátó forrásaira jellemzőek, mivel ezeket az adott ország, földrész ipari tevékenysége, az energiatermeléshez, fűtéshez felhasznált tüzelőanyagainak minősége határozza meg. A légköri áramlatokkal ezek a "nyomjelzők" igen nagy távolságra eljuthatnak. A nyolcvanas évek elejére már több olyan eredményt is közöltek az Amerikai Egyesült Államokban [71-73] és Nyugat-Európában is [74-77], amelyek a hosszútávú transzport vizsgálatát segítették. Közép- és Kelet-Európában gyakorlatilag nem volt az aeroszol elemösszetételére vonatkozóan adat. 1981-ben indult az a program, aminek keretében az OMSz regionális háttér állomásán K-pusztán, majd később más mérőhelyeken is gyűjtöttünk aeroszol mintákat, amelyek elemösszetételét PIXE módszerrel határoztuk meg.

### **5.1. A mintavételi helyek**

A 18. ábrán azok a mintavételi helyek vannak feltüntetve, ahol rendszeresen vagy időszakonként mintagyűjtést végeztünk, (jelenleg is gyűjtünk) és az onnan származó minták analízisének eredményeit bemutatom.

A fekete háromszögek (▼) az OMSz regionális háttér állomásait jelölik. Farkasfa az osztrák határ közelében (attól 7 km-re), az Őrségi Nemzeti Parkban helyezkedik el. A legközelebbi magyar város (60000 lakosú) 40 km-re keletre, a legközelebbi osztrák város (250000 lakosú) pedig 70 km-re nyugatra van tőle. K-puszta Magyarország közepén, Budapesttől 70 km-re, dél-keletre, Kecskeméttől (100000 lakos) 10 km-re van. Napkor Nyíregyházától (118000 lakos) észak-keletre 9 km távolságban van. Budapesten az OMSz

Légekörfizikai Intézetének területén (a centrumtól 15 km-re dél-keletre és a belvárosban, az ELTE területén) voltak mintavételek. A négyzet (■) jelölés (Pálháza) a rövidtávú transzport vizsgálatunk helye, ahol hordozható mintavevőkkel történt mintagyűjtés egy pontforrásnak tekinthető kőbánya és perlitfeldolgozó közelében. A tömött kör (●) szimbólum pedig a Nemzetközi Atomenergia Ügynökségi program keretében elkezdett és OTKA keretében folytatott program mintagyűjtéseinek helye. Nagyiván a Hortobágyi Nemzeti Park területén van, Debrecéntől (214000 lakos) 60 km-re nyugat- észak-nyugatra (az állomás az OMSz hálózatához tartozik, amelyet jelenleg a Tiszántúli Környezetvédelmi Felügyelőséggel közösen működtetnek). A debreceni mintavevő az ATOMKI területén a városközponttól 2 km-re (északra) helyezkedik el. Az üres körök lokális szennyezést adó területeket jeleznek (a teljesség igénye nélkül).



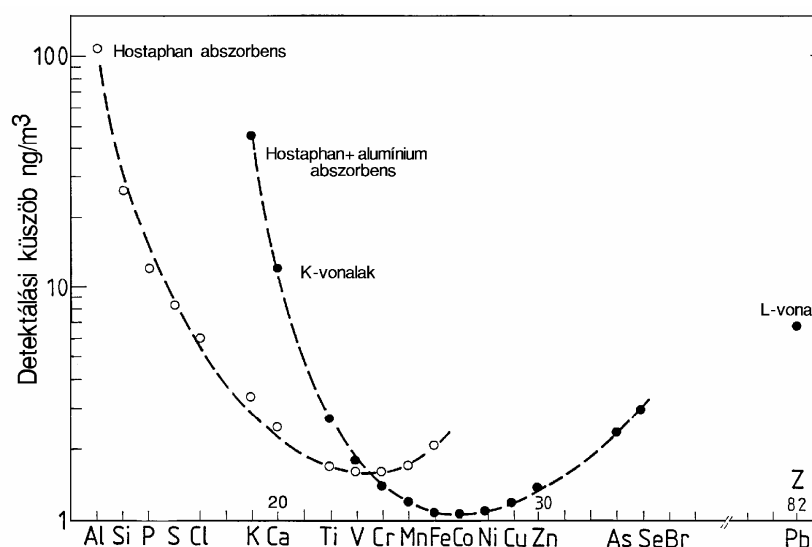
18. ábra. Mérőállomások, mintagyűjtési helyek

## 5.2. Regionális jellemzők, hosszú- és rövidtávú transzport

### 5.2.1. Regionális jellemzők, hosszútávú transzport

Az OMSz háttérállomásain, K-pusztán, Farkasfán, Napkoron és a Budapesti mintavételeknél egyfokozatú mintavevőt használtunk, minden esetben 18 mm átmérőjű, 0.4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű, Nuclepore polikarbonát membránszűrővel. A szűrőkön 24 órán keresztül, összesen 2-8  $\text{m}^3$  levegő átszívásával kaptuk meg a 1.5  $\text{cm}^2$  hasznos felületű, a PIXE módszer alkalmazásához megfelelően fedett aeroszol mintákat. A minták vételekor a szűrő átmérőjének, pórusátmérőjének figyelembevételével kell meghatározni a szívási sebességet ahhoz, hogy optimális gyűjtési határfokkal gyűjthessük a számunkra érdekes mérettartományba eső aeroszol szemcséket [79], [80], [81]. A fenti mintáknál nem volt méret szerinti szeparáció, a mintákon a 0.1  $\mu\text{m}$ -tól a néhányszor 10  $\mu\text{m}$  átmérőjű szemcséig valamennyi megtalálható.

A mintákat PIXE módszerrel analizáltuk, az előző fejezetekben bemutatott mérőrendszeren, 2 MeV energiájú 5 mm átmérőjű protonnyalábbal, rendszerint 30  $\mu\text{C}$  töltésgyűjtéssel. Az elemek kimutathatóságára vonatkozó detektálási küszöbértékek láthatók a 19. ábrán. A küszöbértékeket aeroszol mintában, kétféle abszorbens alkalmazásával határoztuk meg.



19. ábra. Aeroszol minta PIXE analízisének kapott detektálási küszöbértékek a rendszám függvényében

Általában az ábra vízszintes tengelyén feltüntetett elemek koncentrációit határoztuk meg. Egy-egy gyártási sorozathoz tartozó Nuclepore szűrők (a gyártási sorozatra jellemzően)

tartalmazhatnak Br és Cr szennyeződést, néha olyan nagy mennyiségben amely összemérhető, esetleg nagyobb, mint az aeroszol Br és Cr tartalma. Ezt korrigálni tudjuk, ha rendszeresen megmérjük a tiszta szűrők nyomelem szennyezettségét.

Az aeroszol minták gyűjtése három sorozatban történt. Az elsőben (1981/82) és a másodikban (1988/89) a K-pusztai és Farkasfai háttér aeroszol mintákat vizsgáltuk. A harmadik sorozat 1991. júliusától 1991. december végéig tartott, és a háttér területeken kívül erősen szennyezett városi (Budapest belvárosa), elővárosi (Pestlőrinc) és városi (Debrecen) minták (párhuzamos) analízisére is kiterjedt [84], [85].

Az elemkoncentráció adatokból éves, nyári, téli (a hivatalos fűtési idény kezdetétől a fűtési idény vége) átlagokat határoztunk meg a dúsulási tényezőkkel együtt. Az 1981/82-es periódus eredményeit a [82], az 1988/89-eseket pedig a [83]-as számú cikkben közöltük. Főkomponens analízissel mindkét esetben vizsgáltuk az elemek közötti korrelációt, hogy

Elem	Éves			Nyári			Téli		
	$\langle C \rangle_{\text{Év}}$	$(\sigma)$	$Ef_{\text{Év}}$	$\langle C \rangle_{\text{Ny}}$	$(\sigma)$	$Ef_{\text{Ny}}$	$\langle C \rangle_{\text{T}}$	$(\sigma)$	$Ef_{\text{T}}$
Al	246	(4.5)	0.68	320	(2.2)	0.84	160		0.50
Si	730	(2.1)	0.60	808	(2.1)	0.62	627	(2.1)	0.56
P	139	(1.6)	26.7	137	(1.5)	24.7	142	(1.7)	30.0
S	1570	(1.7)	685	1540	(1.6)	630	1630	(1.8)	780
Cl	15		10.8	4.5		3.0	38.9	(3.0)	30.8
K	229	(1.7)	2.0	243	(1.8)	2.0	209	(1.7)	2.0
Ca	386	(2.1)	2.4	455	(1.9)	2.7	302	(2.3)	2.1
Sc	2.2	(1.7)	100	2.2	(1.7)	100	2.1	(1.8)	104
Ti	19.4	(2.0)	$\equiv 1$	20.7	(2.0)	$\equiv 1$	17.7	(1.9)	$\equiv 1$
V	2.4	(1.9)	3.6	1.9	(1.7)	2.7	3.2	(2.0)	5.3
Cr	4.6	(2.5)	5.2	3.5	(2.1)	3.7	5.7	(2.7)	7.1
Mn	10.7	(1.9)	2.4	11.5	(1.9)	2.4	9.7	(1.9)	2.4
Fe	272	(1.9)	1.2	291	(1.9)	1.2	246	(1.8)	1.2
Co	1.6	(1.9)	15.7	1.7	(2.0)	15.7	1.5	(1.9)	16.2
Ni	2.3	(2.0)	6.5	2.0	(1.8)	5.3	2.7	(2.2)	8.4
Cu	2.9	(1.9)	9.4	3.0	(1.8)	9.1	2.7	(1.9)	9.6
Zn	26.4	(1.7)	45.4	25.5	(1.7)	41	27.7	(1.7)	52
As	2.5	(4.9)	113	1.6		68	3.8	(2.1)	189
Se	1.2	(1.6)	3024	1.1	(1.7)	2598	1.5	(1.6)	4140
Br	24	(2.4)	3402	16.2	(2.4)	2152	36.3	(1.9)	5640
Pb	20.6	(1.9)	292	20.1	(1.9)	267	21.3	(1.9)	331

**4. táblázat.** Az 1988/89-es mérések adatainak összefoglalása.  $\langle C \rangle$  = a geometriai középérték  $\text{ng}/\text{m}^3$ -ben,  $(\sigma)$  = a geometriai standard deviáció,  $Ef$  = dúsulási tényező.

megtaláljuk a legfontosabb kibocsátó forrásokhoz tartozó elemcsoportokat. Megvizsgáltuk az elemkoncentrációk és a meteorológiai jellemzők (elsősorban a szélirány) közötti kapcsolatot. A 4. táblázat a 1988/89-es mérések analitikai adatait foglalja össze. Az adatok statisztikai értékelésénél figyelembe kell venni azt, hogy az aeroszol részecskék lognormális eloszlásúak, azaz az adatok logaritmusai követik a normális eloszlást. Ebben a táblázatban a  $\sigma$  a logaritmusokból számolt szórás. Az adatokkal kapcsolatban a következőket figyeltük meg:

12. A vizsgálati idő alatt gyűjtött minták száma (104 minta, de nincs minden elem jelen minden egyes mintában) nem elegendő ahhoz, hogy a főkomponens analízissel maradéktalanul megtaláljuk a szennyezőforrásokat (faktorokat). Egy tisztán megjelenő faktor az Al, Si, K, Ca, Ti, Fe elemekkel (ezek mindegyikének dúsulási tényezője 1 körüli), a talaj járulékát jelenti. Ezeknek az elemeknek az együttes tömege több mint felét adja a PIXE módszerrel megmért összes elem tömegének. Az ebbe a csoportba tartozó elemek koncentrációja télen csupán 50-85 %-a a nyáron mért értékeknek.
13. A V és a Mn főleg antropogén eredetűek, bár dúsulási tényezőik nem túl nagyok. A V téli koncentrációja utal annak a fűtési szezonnal (olajtüzeléssel) való kapcsolatára.
14. A Cl téli koncentrációja több mint nyolcszorosa a nyári értéknek. Ennek forrását az irodalomban [86] a tengeri sók mellett az autópályák gépjárműforgalmához is rendelik.
15. A talajeredetű elemeknek tulajdoníthatóan a nyári aeroszol részecske-tömeg nagyobb, mint a téli.
16. A különböző elemek koncentrációja és a szélirányok között nem találtunk meggyőző korrelációt. Ennek oka részben az adatok számában keresendő (ha szélirány szerint alcsoportokra osztjuk adatainkat, akkor az egyes csoportokba tartozó adatok száma már kevés a statisztikai értékeléshez). Másrészt egy helyi forrásból származó elem megőrizheti eredeti koncentrációját akármilyen széliránynál, ami változhat, az az aeroszolban lévő távoli területekről származó komponens.

Rahn megállapítása szerint [73] a Kelet-Európából transzportált szennyeződés hatással van az Északi sark légkörére. Állítása szerint a nem kéregeredetű  $Mn^*/V^*$  arány - mint egyike a regionális jellemzőknek - valószínűleg nagyobb Kelet-Európában mint Euráziában. Ezért meghatároztuk az elemkoncentrációknak a nem kéregeredetű vanádiumhoz viszonyított arányát. Ezeket az adatokat tartalmazza az 5. táblázat, a Dutkiewicz és társai által [87] az

Amerikai Egyesült Államok két körzetében mért hasonló adataival együtt. A Z rendszámú elem nem kéregeredetű koncentrációja a következő összefüggéssel számolható:

$$C^*_{Z,aer} = C_{Z,aer} - C_{Ti,aer} (C_Z/C_{Ti})_{kéreg}$$

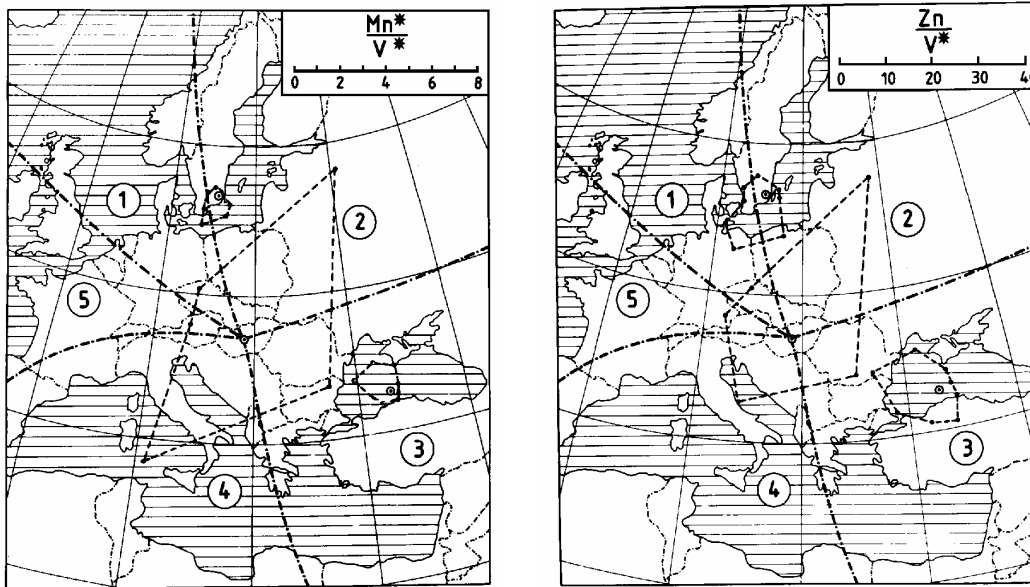
ahol az "aer" index az aeroszolban mért koncentrációra, a "kéreg" index pedig a földkéregre jellemző koncentrációarányra utal. A földkéregre vonatkozó referencia adatokat Mason táblázatából vettük [78]. A Mn\*/V\* arányra kapott éves, téli és nyári átlagértékeket (3.7; 2.1; 5.7) összehasonlítva a Dutkiewicz és társai által publikált, szén- és olajtüzelésű területekre jellemző elemarányokkal, nyilvánvaló a szénnek mint energiahordozónak dominanciája a kelet-európai energiatermelésben.

Nyomjel- zők	1981/82		1987/88	1988/89		Dutkiewicz	
	Éves	Téli		Éves.	Téli	1987 [87]	
		Nyári	Nyári		Nyári	szén	olaj
	Koncentráció arány átlagok					tüzelés	
Mn*/V*	2.7 (3.2)	3.7 (3.2)		3.7 (4.1)	2.1 (3.2)	10 (2.3)	0.22 (2.0)
		1.6 (3.2)	3.8 (3.2)		5.7 (4.2)		
Ni*/V*	0.46 (2.3)	0.48 (2.0)		1.2 (3.2)	1.0 (1.9)		
		0.45 (2.5)	0.96 (2.4)		1.5 (4.2)		
Cu*/V*	3.4 (2.6)	1.93 (2.7)		1.6 (4.0)	0.9 (3.7)		
		5.01 (2.0)	1.70 (2.5)		2.6 (3.5)		
Zn/V*	17.6 (2.7)	11.6		16.5	11.6	26.0 (1.9)	10 (2.4)
		23.4	12.5		22.0		
As/V*	1.8 (3.5)	2.4 (3.8)		1.4 (4.3)	1.5 (2.1)	1.2 (1.7)	0.03 (4.1)
		1.4 (3.9)	1.3 (3.7)		1.2 (7)		
Se/V*	0.83 (3.0)			1.05 (5)	0.5 (2.3)	2.3 (1.6)	0.03 (2.1)
			0.53 (2.7)		1.9 (6)		
Pb/V*	16.9 (2.4)	11.5		13.3	7.9 (2.6)		
		21.8	14.3 (3.2)		21.1		

**5. táblázat.** A méréseinkből származó vanádiumra vonatkoztatott regionális nyomjelzők geometriai középértékei és geometriai standard deviációi. A táblázatban feltüntettünk szén- és olajtüzelésű területekre vonatkozó irodalmi adatokat [87] is.

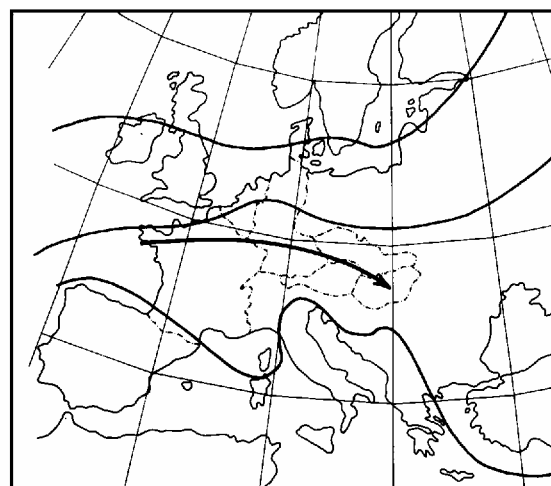
Az adatokat hátrafelé irányban számított levegő trajektóriák (a légpályák eredetét, útvonalát és sebességét adják meg) alapján meghatározott szélirányok szerint öt csoportba osztottuk, és vizsgáltuk a nyomjelzőnek tekintett Mn\*/V\* és Zn/V\* arányok szélszektoroktól való függését. A 20. ábrán ezeket az arányszámokat a mérési helytől a szélszektor felezővonalára mért vektorok hosszával jelöltük. A szaggatott vonallal rajzolt sokszögek kötik össze a vektorok végpontjait. Az 1-es és 5-ös szektor adatai egyeznek a nyugat-európai átlagértékekkel. A 2-es szektor nagy arányszámjai (a Rahn megállapítását alátámasztó) nagy kelet-európai emissziót jelentenek. A 4-es szektorban a Mn\*/V\* arány egy dél-európai forrást

is jelez. A térképeken feltüntettük két másik csoport által publikált adatokból számolt regionális nyomjelzők szélszektor eloszlását is. A svédországi mérések koncentráció [88] és regionális nyomjelző adatai kisebbek a mieinknél, de a sokszög diagram itt is Közép-Kelet-Európa felé mutat. A Fekete tenger feletti mérések adatai [89] is arra utalnak, hogy Közép-Kelet-Európa jelentős forrása a Mn és V kibocsátásnak.



20. ábra. A  $Mn^*/V^*$  és  $Zn/V^*$  regionális nyomjelzők szélszektor szerinti eloszlása

A Magyarországon mért antropogén eredetű aeroszol komponensnek csak egy része származik hazai kibocsátásból, a másik rész a hosszútávú transzporttal jut el hozzánk, más országokból. Mérési adatainkhoz a Pacyna féle [90] hosszútávú transzportmodellt használtuk. A modell a következő: Egy egységnyi felületű légoszlop halad a 850 hPa nyomási szintre vonatkozó trajektória mentén. A légoszlop magassága a keveredési réteg vastagságával egyenlő. Minden egyes időintervallumban - a kibocsátó területtől függő - egy bizonyos mennyiségű anyag adódik elemenként a légoszlophoz. Másrészt, az aeroszol tömegkoncentrációja csökken a száraz és nedves ülepedésnek köszönhetően. Feltételezzük, hogy a kibocsátott anyag 11%-a még a



21. ábra. A modell számolásokban használt éves átlagtrajektória

kibocsátó területen kiülekszik. Ahhoz, hogy egy általános képet kapjunk, egy éves átlag trajektóriát használtunk, amelyet a mintagyűjtési időszak alatt végzett európai rádiószonda megfigyelésekre alapozott számításokkal határoztak meg. Az egyes felületelemekre vonatkozó emissziós hozzájárulásokat a Pacyna által erre az időintervallumra megadott éves emissziós mezők [91] eredményei alapján vették figyelembe. Az átlagos keveredési magasságot Eliassen és Saltbones munkájából vettük [92]. A számolt éves átlag trajektória látható a 21. ábrán. Minden elemre egyforma kimosódási aránnyal számoltunk. Az egyes elemekre vonatkozó száraz ülepedési sebesség intervallumát irodalmi adatokból határoztuk meg. Mivel ezek az adatok nagyon szórnak, a legkisebb és legnagyobb értéket vettük az adatok közül [93]. A  $t=0$  időpontban a kezdeti koncentráció annak az óceáni aeroszol háttérnek felel meg, amit a Spitzbergákon [94], Grönlandon [95] és az Atlanti-Óceán [96] feletti levegőben mértek. Az ismert emissziós adatokkal rendelkező elemekre számolt és mért koncentrációkat foglaljuk össze a 6. táblázatban. A Mn és V kivételével a modellel számolt és a mért koncentrációk jól egyeznek a száraz ülepedési sebesség valamelyik értékére. (Így a száraz ülepedési sebesség lehetséges értékeire is választ kapunk.) A táblázat ötödik oszlopában lévő számok utalnak arra, hogy a magyarországi relatív járulékok az elemkoncentrációkhoz elemről elemre változnak.

Elem	Száraz sebesség cm/s	Számolt koncentráció ng/m <sup>3</sup>	Mért koncentráció ng/m <sup>3</sup>	Magyarország járuléka %	Nedves ülepedés %
V	0.10	13.08	2.4	79	30
	2.70	3.51			
Cr	0.32	6.93	4.6	34	80
	6.80	0.80			
Mn	0.40	5.68	10.7		
	2.20	2.01			
Co	0.3	0.76	1.6	38	80
	2.8	0.23			
Ni	0.13	5.54	2.3	36	90
	2.0	1.93			
Cu	0.18	9.0	2.9	90	40
	1.78	4.9			
Zn	0.25	26.11	26.4	13	85
	4.5	1.68			
As	0.1	1.75	2.5	24	90
	2.3	0.37			
Se	0.1	0.19	1.2		
	0.79	0.11			
Pb	0.06	28.0	20.6	32	95
	0.30	22.0			

**6. táblázat.** A hosszútávú transzportmodell számolásához használt bemenő adatok és a számolás eredménye a K-pusztán 1988/89-ben mért adatokkal együtt.

A rézre és a vanádiumra ez az érték nagy. A réz esetén ennek az is oka lehet, hogy a Pacyna által megadott magyarországi emisszió nagyobb, mint amit itt ténylegesen kibocsátanak. A vanádium emisszió nagy értéke az energiatermeléshez, fűtéshez felhasznált nyersanyag minőségével magyarázható. Azoknál az elemeknél, ahol a magyarországi járulék kicsi, az elemkoncentráció az aeroszolban a szomszédos országok emissziójának járulékát is tükrözi. A táblázat utolsó oszlopa a nedves ülepedés teljes ülepedéshez viszonyított arányát mutatja a trajektória mentén, azokra az elemekre, amelyeknél a számolt és mért adatok jól egyeznek. Ez az arány elég széles határok között változik (30-95%), ami a különböző összetételű aeroszol szemcsék különböző fizikai-kémiai viselkedésével magyarázható.

Az 1991/92-es mérési program célja a magyarországi (egymástól viszonylag távoli) háttérterületek, elővárosi és szennyezett Budapest-belvárosi aeroszol összetételének meghatározása és összehasonlítása volt. A méréssorozat eredményét a 7. táblázatban foglaltuk össze.

Elem	Budapest		Debrecen városi	Farkasfa háttér	K-pusztá háttér	Napkor háttér
	belvárosi	elővárosi				
Al	274	290	489	156	182	338
Si	785	884	2160	369	591	1320
P	44	34	39	10	15	24
S	1870	1680	1830	1180	1088	1880
Cl	125	81	35	32	30	32
K	435	378	398	194	207	403
Ca	1220	862	771	245	377	483
Ti	39	42	48	14	17	47
V	6.1	4.4	5.0	2.4	2.4	4.0
Cr	9.8	7.6	18.5	11	7.5	16.0
Mn	13.4	13.4	16.9	4.0	3.5	9.1
Fe	715	499	623	156	231	489
Ni	6.1	4.0	5.2	1.5	1.6	2.1
Cu	21.5	11.5	9.1	2.7	3.3	6.2
Zn	136	47	34	15	13	27
As	22	10	8	5	4	11
Pb	203	82	49	14	13	17

**7. táblázat.** Városi, elővárosi és háttérterületi aeroszol minták PIXE analíziséből kapott elemkoncentrációk  $\text{ng/m}^3$  egységben

A városi, elővárosi környezetben mért aeroszol elemösszetevőinek koncentrációja lényegesen nagyobb, mint a háttérterületeken mértéké. A debreceni, Budapesthez tartozó adatokhoz képest kiemelkedő Al és Si értékek a talajeredetű emissziós forrásterületek közelségéből, illetve az eltérő magasságban (Debrecenben 2 m, Budapesten 20 m) történt mintavételből

adódnak. Azt is megállapíthatjuk, hogy Napkor (9-10 km-re Nyíregyházától) nem tekinthető valódi háttérnek. Az ottani adatok inkább az elővárosi, kevésbé szennyezett városi levegőéhez hasonlítanak.

### 5.2.2. A rövidtávú transzport

A légköri aeroszol vizsgálatok teljességéhez hozzátartozik és környezetvédelmi szempontból rendkívül fontos az egyedi pontforrások szennyező hatásának vizsgálata. Bár ezzel a témakörrel részletesen nem kívánok foglalkozni a dolgozatban, röviden összefoglalom az ilyen irányú vizsgálatok lényegét. Egy ipari létesítmény, illetve annak magas kéménye pontforrásként emittál szennyező részecskéket. A szennyező részecskék terjedését a forrás közelében a Gauss-féle füstcsóvaformula alapján lehet számolni. Ez a formula horizontálisan és vertikálisan Gauss-alakban szétterülőnek írja le a füstcsóvát, olyan horizontális és vertikális transzverzális diszperziós együtthatókkal, amelyek a pontforrástól szélirányba mért hosszmenti távolsággal növekszenek. A leírás a terjedési távolság függvényében változó effektív forraserősséget használ, amelyet a száraz és nedves ülepedésre vonatkozó paraméterek befolyásolnak. Figyelembe vesz más meteorológiai paramétereket és a kibocsátó forrás technológiai adatait, mint például az emisszió sebessége, a gáz hőmérséklete és a kémény méretei. A modell a kéménytől mért távolság függvényében, 50-100 km távolságtartományban alkalmazható a felszíni részecskekoncentráció meghatározására [97]. A füstcsóva menti aeroszol minták analitikai adatai felhasználhatók a környezetvédelmi hatások tanulmányozására.

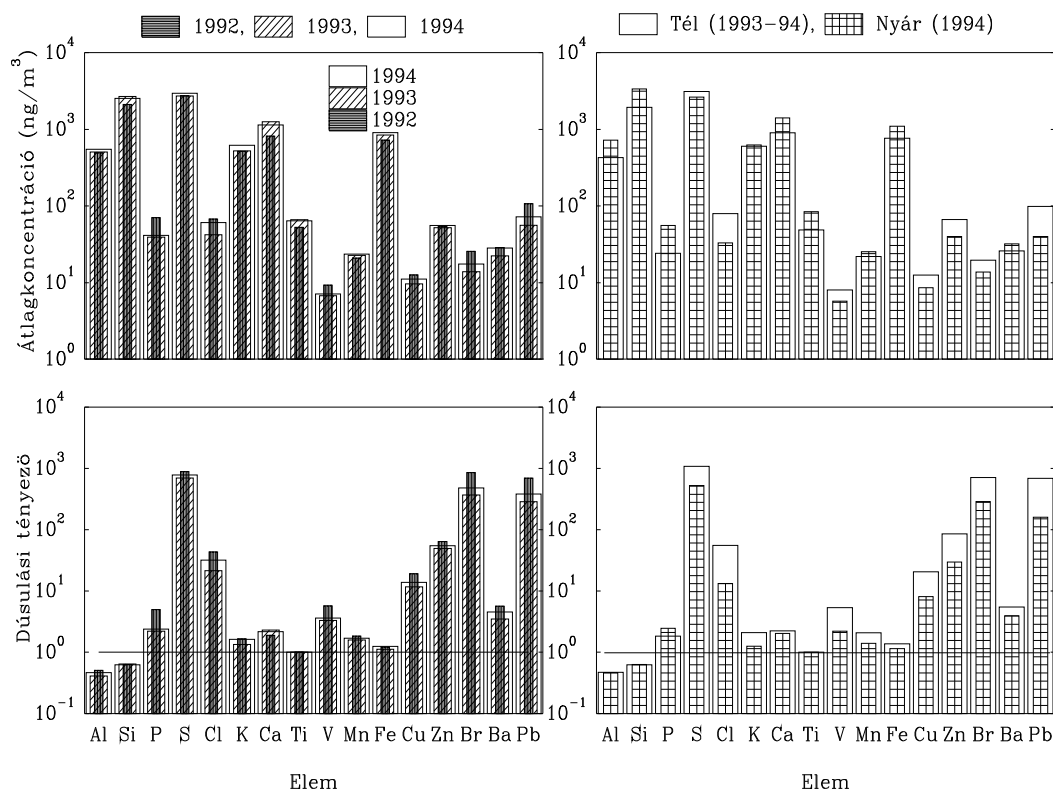
Magyar-japán együttműködés keretében egy Pálháza melletti, a Kemence patak völgyében lévő perlitfeldolgozó üzemből, mint pontforrásból kibocsátott aeroszol rövidtávú transzportját vizsgáltuk. A mintavételek japán gyártmányú, hordozható, a 26. ábrán láthatóhoz hasonló mérőfejjel felszerelt, de kisebb átmérőjű kétfokozatú személyi mintavevőkkel történtek. Öt mintavételi helyünk volt a völgy mentén: a feldolgozó üzemtől 200 m-re, 1.1, 2.6, 4.0 és 5.3 km-re. A mintavevők 8  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű Nuclepore szűrője a durva szemcséket fogta fel, a finom frakció a 0.4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű, szintén Nuclepore szűrőn maradt fenn. A szűrők Nagoyában végzett PIXE analíziséből a Si, Cl, Ca, Fe, S, Zn, Pb elemek koncentrációja adódott. A durva frakcióban a Si, Cl, Ca, és Fe (a perlitre is jellemző fő elemösszetevők) koncentrációja a forrástól való távolsággal erősen csökkent. A finom frakcióban a S, Zn és Pb koncentrációja a távolsággal nem változott. A durva frakcióban a S (a kondenzáció és adszorpció következtében) csak fokozatosan épült fel a forrástól számított

távolság növekedésével. A mérési eredmények részletes tárgyalása a japán kutatókkal közös közleményünkben [98] található.

### 5.3. Debreceni aeroszol elemkoncentrációinak időfüggése 1991. és 1996. között

Az ATOMKI területén 1991. október második felétől heti két-három alkalommal rendszeresen gyűjtöttünk méret szerinti szeparáció nélküli (integrális) aeroszol mintákat. Aeroszol mintavételhez gyártott, egyfokozatú Nuclepore mintavevőt használtunk, 25 mm átmérőjű, 0.4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű Nuclepore polikarbonát membránszűrővel. A mintagyűjtés ideje 5 - 6 óra, a földszinttől 2 m magasságban elhelyezett mintavevőn átszívott levegő térfogata 3 - 4  $\text{m}^3$  volt. 1995. végéig 503 mintát gyűjtöttünk. A minták vastagsága 10 - 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  volt. 1993-tól az aeroszol minta teljes tömegét is mértük egy 1  $\mu\text{g}$  pontosságú Sartorius mikromérleggel. A szűrők feltöltődésének mérlegelést zavaró hatását a mérleg légtérébe helyezett radioaktív (alfa) forrással szüntettük meg.

A PIXE analízis az előző, 5.2. fejezetben leírt módon történt. Az Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Ba és Pb elemek közül a Cr, Ni, As csak az esetek 25 %-ában volt a kimutathatósági határ feletti koncentrációban jelen a mintákban, így azokat a további statisztikai analízisből kizártuk. Meghatároztuk az éves, a téli és nyári átlagkoncentrációkat a dúsulási tényezőkkel együtt. Az adatok egy része látható a 22. ábrán.



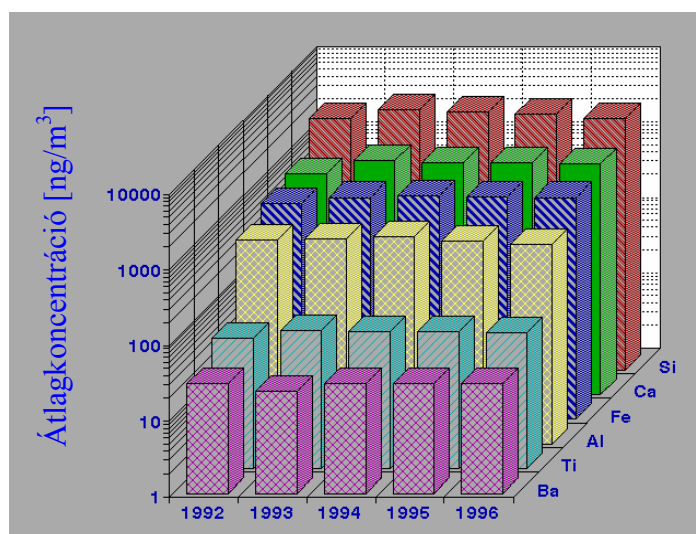
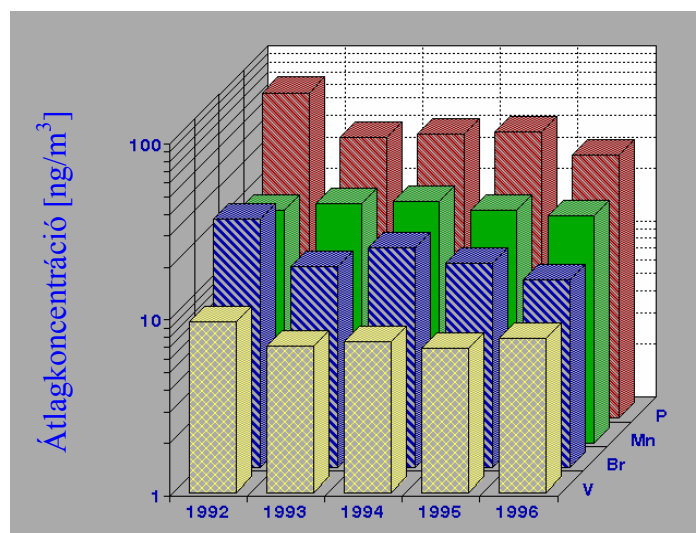
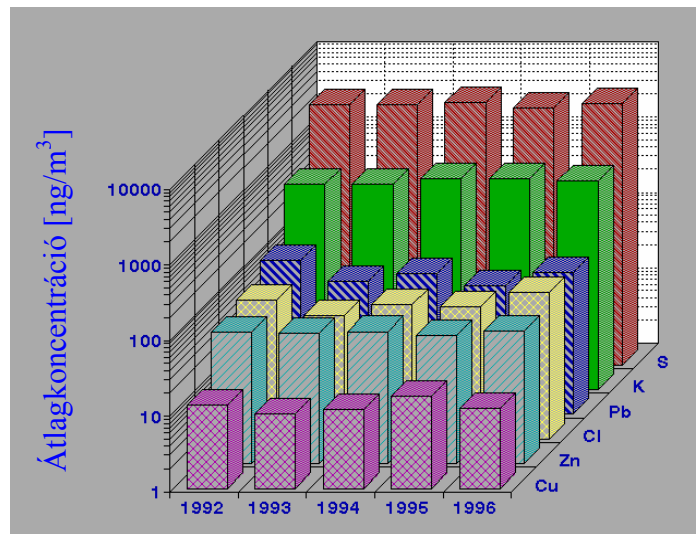
**22. ábra.** Egyfokozatú mintavevővel gyűjtött aeroszol minták elemösszetevőinek éves, téli és nyári átlagkoncentrációi és dúsulási tényezői

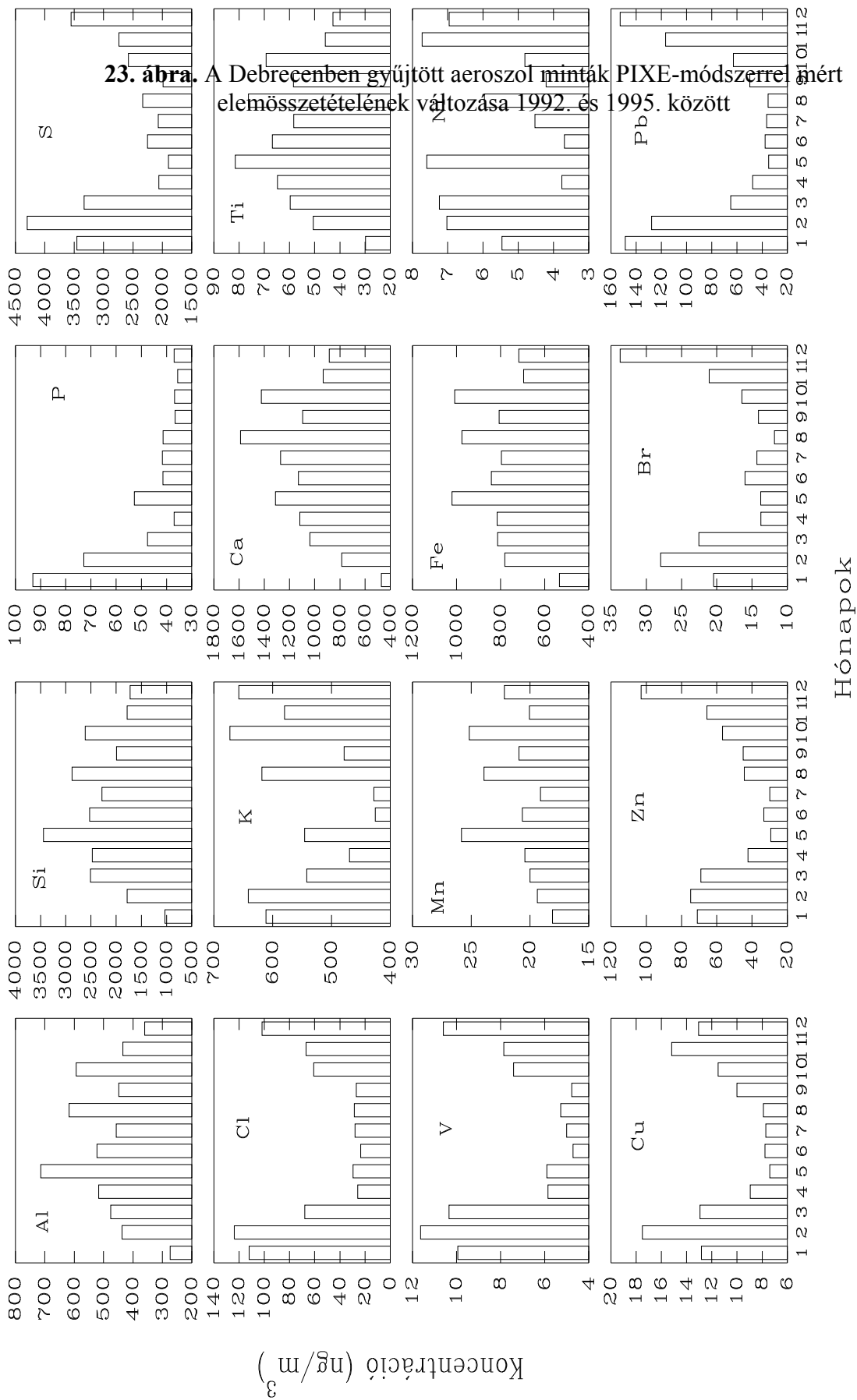
A dúsulási tényezők alapján megállapítható, hogy az Al, Si, Ca, Ti, (Mn), Fe főleg természetes eredetű elemek. Az antropogén elemek dúsulási tényezője télen nagyobb mint nyáron. A nagy dúsulási tényezőjű azaz antropogén eredetű Pb, Br, P, V, Cl elemek koncentrációjának csökkenése látható 1992-ről 1993-ra. A 23. ábrán láthatók a dolgozatban összefoglalt teljes mérési periódus (1992-1996) adatai. Az elemek éves átlagkoncentrációit három csoportba osztva ábrázoltuk. A felső két oszlopdiagram az antropogén, az alsó a természetes eredetű elemeket tartalmazza. Az adatok statisztikai értékeléséből (95 %-os megbízhatósági szinten) a következőket állapítottuk meg. Az Al, Si, Ca, Ti és Fe éves átlagkoncentrációi növekedtek, a K, Mn, Zn elemeké csökkentek. Az Pb, Br, P és V nem mutat szignifikáns változást. Az Pb és Br esetében ez meglepő, mert éppen a vizsgált időszakra esik az ólommentes benzín használatának elterjedése. (1991-ben a Magyarországon eladott üzemanyag 95 %-a volt ólmozott, 1996-ban már csak 36 %-a.) Ez részben azzal magyarázható, hogy a mintáink nem csak a hazai kibocsátásból eredő aeroszol szennyezőket tartalmaznak, hanem a környező országokból a légáramlatokkal hozzánk érkezőket is. Az ólomnak a közlekedés mellett más, ipari forrása is van, amit a főkomponens analízis eredményei is alátámasztanak. A 93/94 telének és 94 nyarának átlagkoncentrációi közötti különbséget szemlélteti a 22. ábra jobb oldali része. A szezonális változások jól követhetők a 24. ábrán, ahol az átlagkoncentrációkat havi bontásban tüntettük fel. Ezen az ábrán az elemkoncentrációk jellegzetes időbeli változása látható. 1992. és 1996. között az Al, Si, Ca, Ti és Fe elemek téli átlagkoncentrációja kisebb a nyárinál, a S, Cl, K, V, Cu, Zn, Br, Pb elemeké pedig nagyobb. A talajeredetű elemek téli kisebb koncentrációja a talaj nedvességtartalmának megváltozásával és a hótakaróval magyarázható.

A légkörrel foglalkozó tudományágakban a leggyakrabban használt sokváltozós statisztikai módszer a főkomponens analízis [69], [99], [100]. Ennek az a célja, hogy a nagyon sok változót tartalmazó adathalmazt egy olyan új, lényegesen kevesebb változót tartalmazó adathalmazzá redukálja, amely az eredeti adatok változóinak többségét reprezentálja. Ez a következő összefüggéssel írható le:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p a_{ik} f_{kj}$$

ahol  $p$  a főkomponensek (esetünkben a szennyező forrástípusok, a továbbiakban források) száma,  $x_{ij}$  az  $i$ -edik elem koncentrációja ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a  $j$ -edik mintában,  $a_{ik}$  az  $i$ -edik elem koncentrációja ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) a  $k$ -adik forrásból származó részecskékre,  $f_{kj}$  a  $k$ -adik forrásból





**24. ábra.** Havi átlagkoncentrációk

származó részecskék mennyisége a j-edik mintában. Mátrix alakban:

$$X = A F$$

X az adatmátrix, A a faktorsúlyok mátrixa, F pedig a források mintához való járulékanak mátrixa. A és F meghatározása mátrixalgebrai módszerekkel történik [99, 100], ami leegyszerűsítve, az adatmátrixból származtatott korrelációs mátrix sajátérték-problémájának megoldására vezethető vissza.

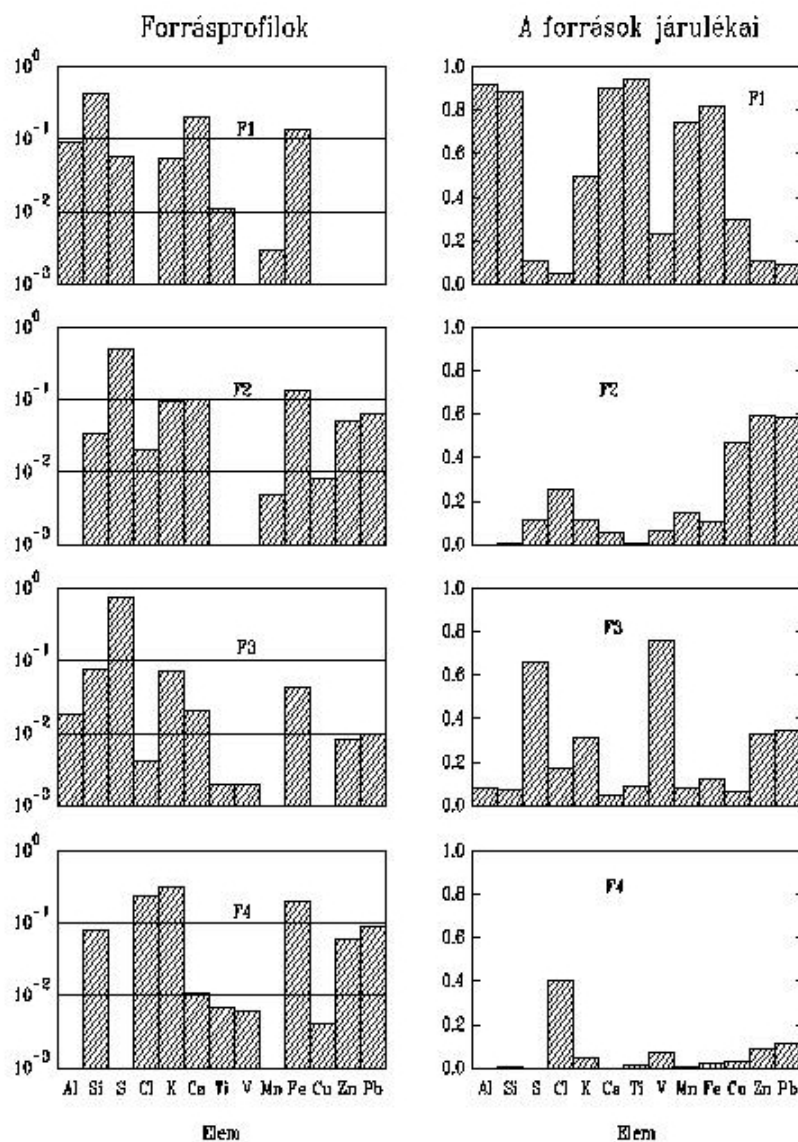
A 8. táblázatban és a 25. ábrán az ATOMKI területén, méret szerinti szeparáció nélkül gyűjtött aeroszol minták főkomponens analízisének eredményét mutatjuk be. A táblázat a faktorsúlyok mátrixát, a faktorok megnevezését tartalmazza a kommunalításokkal együtt. A főkomponens analízisnél alkalmazott varimax rotáció a faktorok fizikai értelmezhetőségét elősegítő további mátrix-transzformációs eljárás [99]. A legerősebb F1 faktorhoz tartozó oszlopban leolvasható, hogy azok az elemek (Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe) rendelkeznek a legnagyobb faktorsúllyal, amelyek a talajból származnak. Kézenfekvő ehhez a faktorhoz a talajt, mint forrást hozzárendelni. A második (F2) faktorhoz (Pb, Zn, Cu) a gépjárművek és

integrális aeroszol minták					
Változó	F1 Talaj	F2 Gépjármű- forgalom	F3 Szén-/olaj- tüzelés	F4 Vegyes	Kommu- nalitás
Al	0.946	-0.044	0.105	-0.018	0.908
Si	0.967	0.020	0.097	0.012	0.945
S	0.120	0.257	0.892	-0.044	0.878
Cl	0.027	0.302	0.125	0.928	0.969
K	0.677	0.302	0.513	0.252	0.877
Ca	0.914	0.119	0.054	0.003	0.853
Ti	0.963	0.019	0.110	0.038	0.941
V	0.215	0.127	0.854	0.254	0.856
Mn	0.866	0.338	0.116	0.018	0.879
Fe	0.932	0.229	0.172	0.088	0.959
Cu	0.263	0.835	0.072	0.100	0.782
Zn	0.071	0.796	0.269	0.239	0.769
Pb	0.064	0.812	0.289	0.298	0.836

**8. táblázat.** A debreceni integrális aeroszol minták (varimax rotációval számolt) faktorsúly mátrixa

a közlekedés együttes hatása rendelhető. A harmadik (F3) faktorban a S és V faktorsúlya jelentős, ami a szén- és olajtüzelésre jellemző. A negyedik, leggyengébb faktorban csak a Cl

rendelkezik szignifikáns faktorsúllyal. Ehhez egy "vegyes" elnevezésű forrást rendeltünk, ami lehet a vegyipar, az energitermelés vagy akár a veszélyeshulladék-égetés. A 25. ábrán a forrásprofilok és a különböző források járuléka láthatók. Az ábra bal oldali részén az egy forrásból származó elemek relatív koncentrációit ábrázoltuk. Egy adott forrásra a relatív koncentrációk összege eggyel egyenlő. Az ábra jobb oldali részén az egyes forrásoknak a mintagyűjtés helyén mért átlagos elemkoncentrációkhoz való relatív járulékaikat tüntettük fel. Ha az egy elemhez tartozó négy forrás relatív járulékaát összeadjuk, akkor a mért elem koncentrációval csaknem teljesen egyező értéket kapunk.



**25. ábra.** A főkomponens analízis eredménye: az elemek forrásprofilja és az egyes források járuléka integrális aeroszol minta esetén (F1: talaj, F2: gépjárműforgalom, F3: szén-/olajtüzelés, F4: vegyes forrás).

#### 5.4. Kétfokozatú mintavevővel gyűjtött aeroszol minták analízise

1993-ban addig elért eredményeink alapján felvételt nyertünk a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) által meghirdetett "Applied Research on Air Pollution using Nuclear-Related Analytical Techniques" című koordinált kutatási programba (CRP). Ennek a kutatási programnak a célkitűzése az volt, hogy:

17. elősegítse a nukleáris analitikai technikák alkalmazását a levegőszennyezettség vizsgálatában és monitorozásában.
18. azonosítsa azokat a fő szennyező forrásokat amelyek hatással vannak a résztvevő országok levegőszennyezettségére (különös tekintettel a mérgező nehézfémekre).
19. összehasonlítható adatok álljanak rendelkezésre a nagyon erősen szennyezett területekről (sűrűn lakott városi környezet) és a kevésbé szennyezett (városoktól távoli) háttérterületekről.
20. egységes, globális feldolgozásra alkalmas adathalmazt nyerjen a világ 20 országából a fenti légtisztasági jellemzőkre.

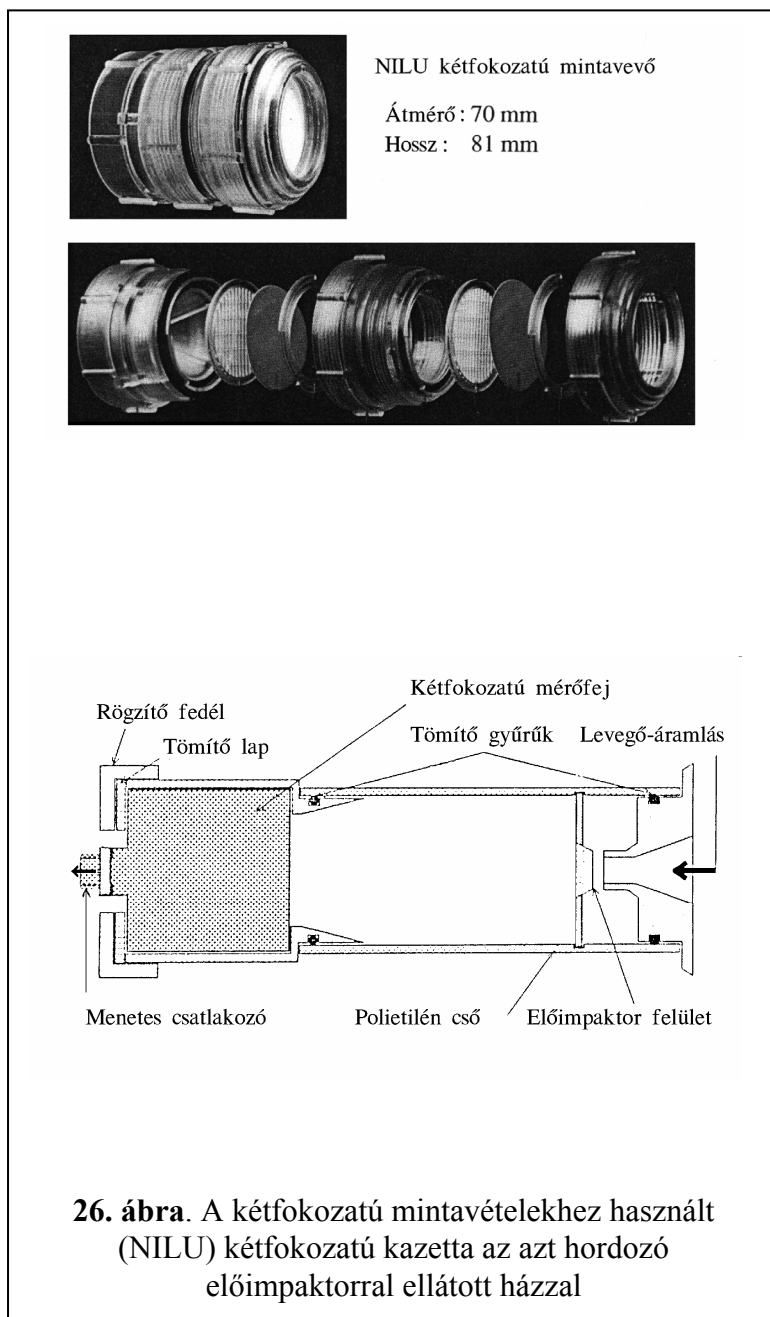
Minden résztvevő a NAÜ által szállított "GENT" típusú [101, 102] mintavevő rendszert használta és a mintagyűjtések elkezdése előtt részt vett egy standard minták [103, 104] analíziséből álló összehasonlító vizsgálatban. A résztvevők által szolgáltatott összes adat statisztikai értékelését Philip K. Hopke professzor (Clarkson University, Potsdam, NY, USA) végzi.

Az 5.4.1. és 5.4.2. pontban a fenti program keretében végzett vizsgálataink eredményét foglalom össze.

### 5.4.1. Városi (debreceni) és háttér területi (Hortobágy-nagyiváni) aeroszol

A NAÜ által rendelkezésünkre bocsátott mintagyűjtő rendszer szűrő ket hordozó része látható a 26. ábrán. Az elő impaktort úgy tervezték, hogy az a 10 µm-nél nagyobb átmérőjű

aeroszol részecskéket a mintavételnél használt 16 l/perc-es szívósebességnél nem engedi a szűrőkre. A NILU kazetta jobb oldali első szűrője 8 µm pórusátmérőjű Nuclepore-Costar polikarbonát membránszűrő, ami a 2-10 µm átmérőjű (PM10) durva módusú aeroszol-szemcséket gyűjti a felületére, az ezt követő második, 0.4 µm pórusátmérőjű szűrő (az ábrán a bal oldali) a 2 µm-nél kisebb (PM2) finom módusúakat. A szűrők átmérője 47 mm. A mintavevőket mindkét minta-vételi helyen a földszinttől 2m magasságban helyeztük el. Hetente két alkalommal voltak 24 órás mintavételek. A szűrőket az 5.3. fejezetben leírtak szerint mintavétel előtt és után mérlegeltük. A szűrők felületén kialakult aeroszolréteg vastagsága 10-50 µg /cm<sup>2</sup> volt.



A NAÜ CRP program első évében a városi aeroszolt vizsgáltuk. 1993. október 15-től 1994. október 17-ig 93 pár (durva-finom) mintát gyűjtöttünk. A program második évében 1995. február 9-től 1996. március 16-ig 96 pár háttérterületi aeroszol mintát elemeztünk. Az Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Ba és Pb elemek koncentrációit határoztuk

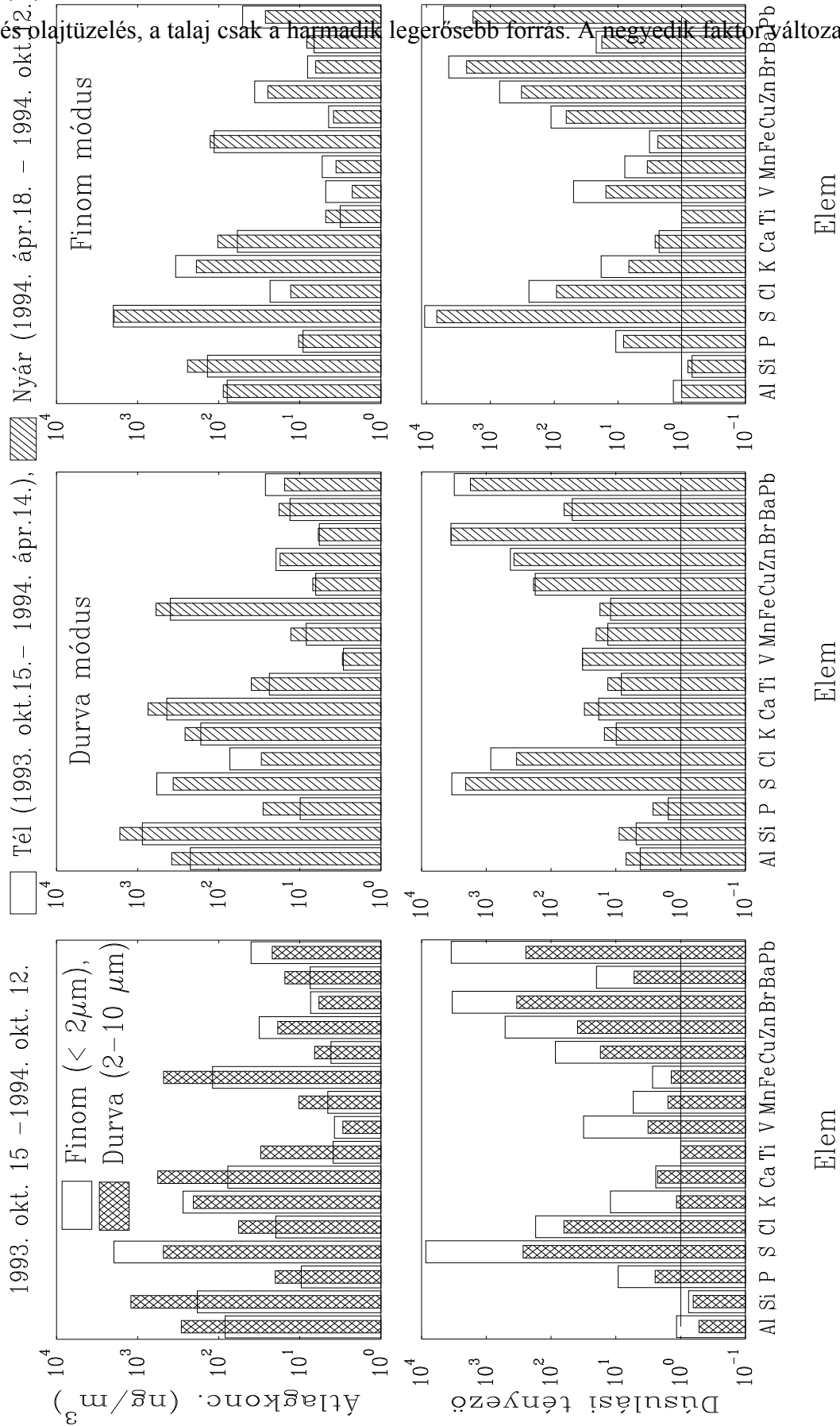
meg. Meghatároztuk az éves, a téli és nyári átlagkoncentrációkat a dúsulási tényezőkkel együtt. A 27. ábra a városi mintákban mutatja az antropogén eredetű elemek fölényét a finom frakcióban. A finom módusú elemek dúsulási tényezője egy nagyságrenddel nagyobb mint a durva módusúaké. Ez a megállapítás a háttéraeroszolra is érvényes (28. ábra). Nem találtunk szezonális eltérést a városi finom módusú S és a durva módusú V és Br koncentrációjában. A háttéraeroszol finom és durva módusú antropogén eredetű elemeinek koncentrációi szezonális eltérést mutatnak. Ezek az eltérések magyarázhatók a téli fűtés során felhasznált szén és olaj elégetéséből származó többletszennyeződés kibocsátásával, valamint a gépjárművek nem optimális körülmények melletti üzemeléséből származó emissziójával. A talajeredetű elemek téli alacsonyabb koncentrációja a fagyott talajjal és a hótakaróval magyarázható.

A fenti elemek közül a városi mintáknál a Br a durva, a P a finom módusban csak az esetek néhány százalékában volt jelen. A háttérterületi mintáknál a finom módusban egyáltalán nem találtunk foszfort. Csak néhány esetben volt a durva módusban a bróm és az arzén a detektálási küszöb felett. Ezeket az elemeket kizártuk a további statisztikai értékelésből.

A városi és háttérterületi aeroszol minták elemösszetételére kapott adatbázis főkomponens analízisének eredményeit a 9. és 10. táblázatban és a 29., 30. ábrán foglaltuk össze. A táblázatok a faktorsúlyok mátrixát, a faktorok megnevezését tartalmazzák a kommunalitásokkal együtt. A városi aeroszol durva módusára kapott adatokat (9. táblázat) vizsgálva a legerősebb faktor itt is a talajnak tulajdonítható (a legnagyobb faktorsúllyal rendelkező elemek az Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe). A második faktorhoz (Pb, Zn, Cu) a gépjárművek és a közlekedés együttes hatása rendelhető. A harmadik faktorban a S faktorsúlya jelentős, ami a szén- és olajtüzelésre jellemző. A negyedik, leggyengébb faktorban csak a Cl és V rendelkezik szignifikáns faktorsúllyal. Ehhez egy "vegyes" elnevezésű forrást rendeltünk, ami lehet a vegyipar, az energiatermelés, olajtüzelés. A finom módusra vonatkozóan a legerősebb forrásnak a gépjárműforgalom adódott, a talaj a második helyre szorult. A másik két faktor változatlan.

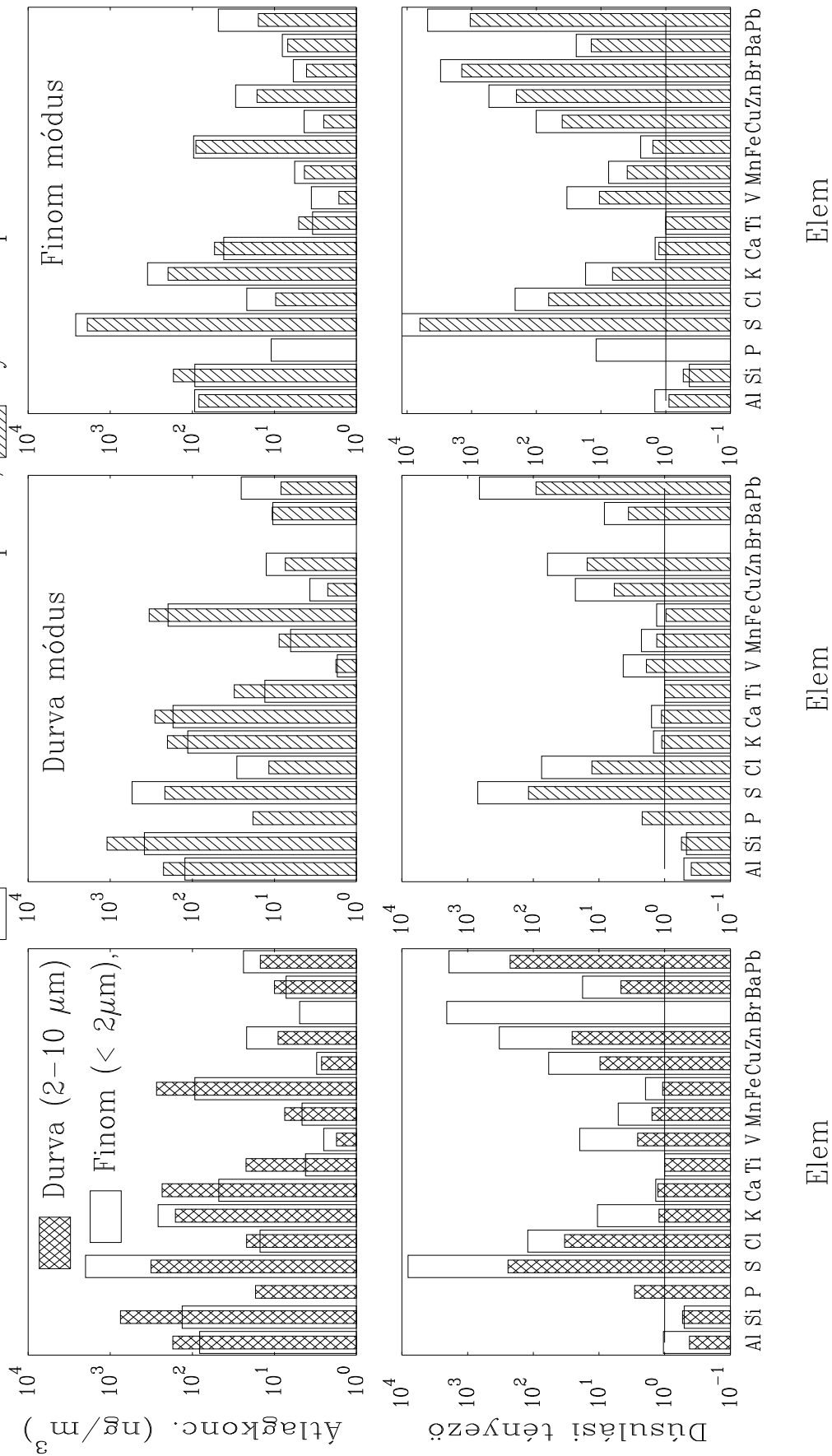
A háttéraeroszol durva módusára kapott adatokat (10. táblázat) vizsgálva a legerősebb faktor a talaj. A második faktor a S és V jelentős faktorsúlyával a szén- és olajtüzelés. A harmadik faktor (Zn, Cu) a gépjárműforgalom. A negyedikben csak a Cl rendelkezik szignifikáns faktorsúllyal. Az előzőekhez hasonlóan "vegyes" forrásnak tekintjük. A finom

1993. okt. 15 – 1994. okt. 12. Nyár (1994. ápr.18. – 1994. okt.2.)  
 és olajtüzelés, a talaj csak a harmadik legerősebb forrás. A negyedik faktor változatlan



**27. ábra.** A genti kétfokozatú mintavevővel gyűjtött debreceni aeroszol minták éves, téli és nyári átlagkoncentrációi és dúsulási tényezői

95. febr. 9. – 96. febr. 10.  Téli 93. okt.15. – 94. ápr.14.;  Nyár 94. ápr.18. – 94. okt.12.



**28. ábra.** A genti kétfokozatú mintavevővel gyűjtött Hortobágy - nagyiváni aeroszol minták éves, téli és nyári átlagkoncentrációi és dúsulási tényezői

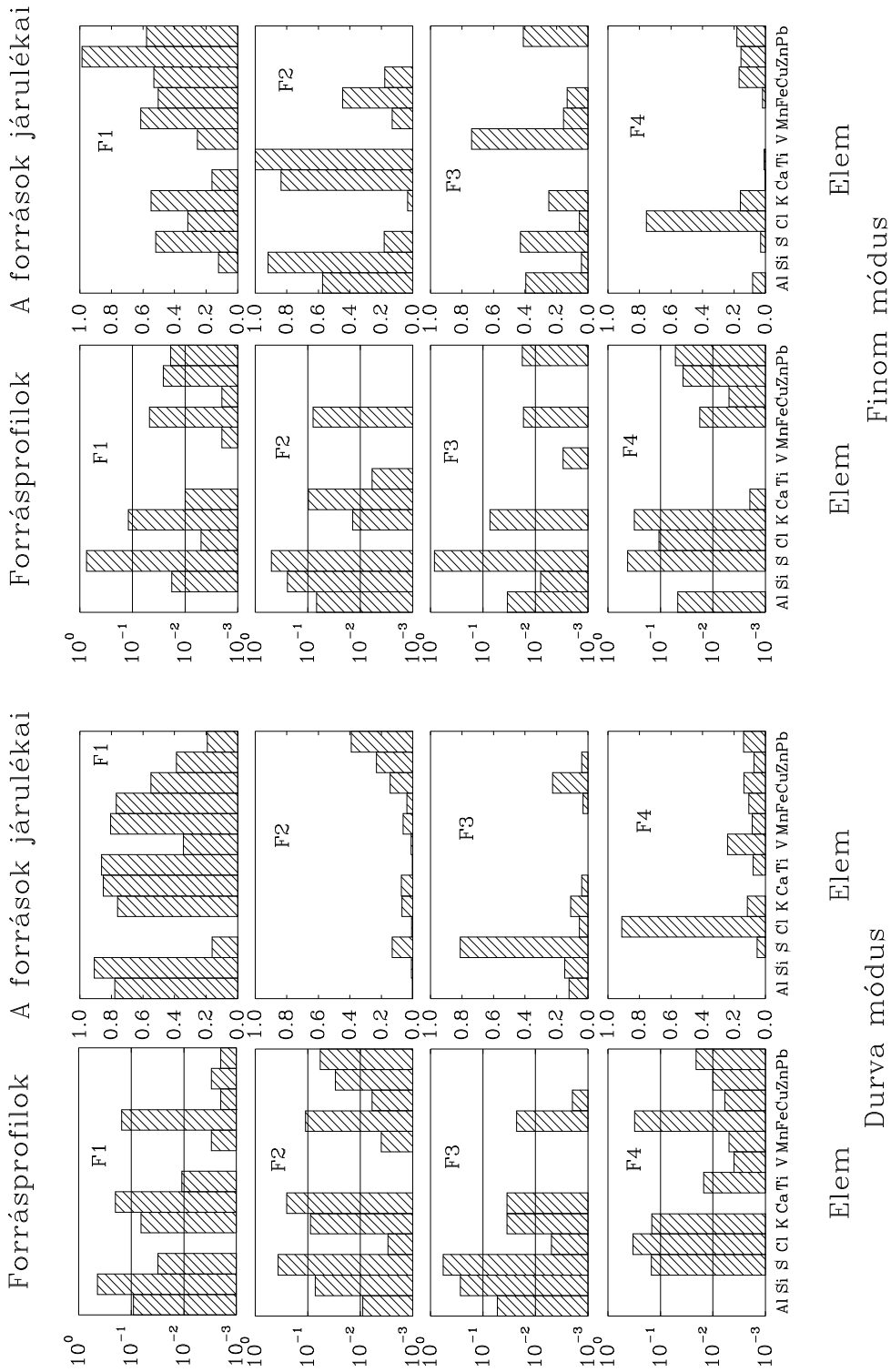
Változó	Durva módusú aeroszol minták					Finom módusú aeroszol minták				
	F1 Talaj	F2 Gépjármű- forgalom	F3 Szén- /olaj-	F4 Vegyes	Kom- mun- alitás	F1 Gépjármű- forgalom	F2 Talaj	F3 Szén- /olaj-	F4 Vegyes	Kom- mun- alitás
Al	0.945	0.029	0.131	-0.045	0.913	-0.060	0.620	0.546	0.274	0.761
Si	0.978	0.048	0.143	-0.053	0.982	0.164	0.940	0.056	-0.085	0.921
S	0.160	0.575	0.712	0.101	0.873	0.663	0.179	0.538	0.097	0.771
Cl	-	0.020	0.028	0.991	0.986	0.161	-0.044	0.027	0.910	0.840
K	0.858	0.354	0.110	0.249	0.936	0.660	0.031	0.294	0.454	0.730
Ca	0.887	0.333	0.037	-0.009	0.898	0.225	0.884	0.208	0.009	0.875
Ti	0.956	0.021	-	0.168	0.946	-0.010	0.900	0.000	0.026	0.811
V	0.556	0.079	-	0.748	0.875	0.290	-0.178	0.825	-0.017	0.797
Mn	0.903	0.314	-	0.185	0.949	0.797	0.131	0.199	-0.015	0.692
Fe	0.916	0.201	0.033	0.242	0.938	0.747	0.507	0.193	0.072	0.857
Cu	0.496	0.580	0.180	0.239	0.672	0.699	0.180	0.001	0.521	0.792
Zn	0.283	0.755	0.026	0.104	0.662	0.688	-0.016	0.047	0.257	0.541
Pb	0.099	0.894	-	0.138	0.829	0.551	-0.052	0.384	0.409	0.620

**9.táblázat.** A durva és finom módusú debreceni aeroszol minták (varimax rotációval számolt) faktorsúly mátrixai

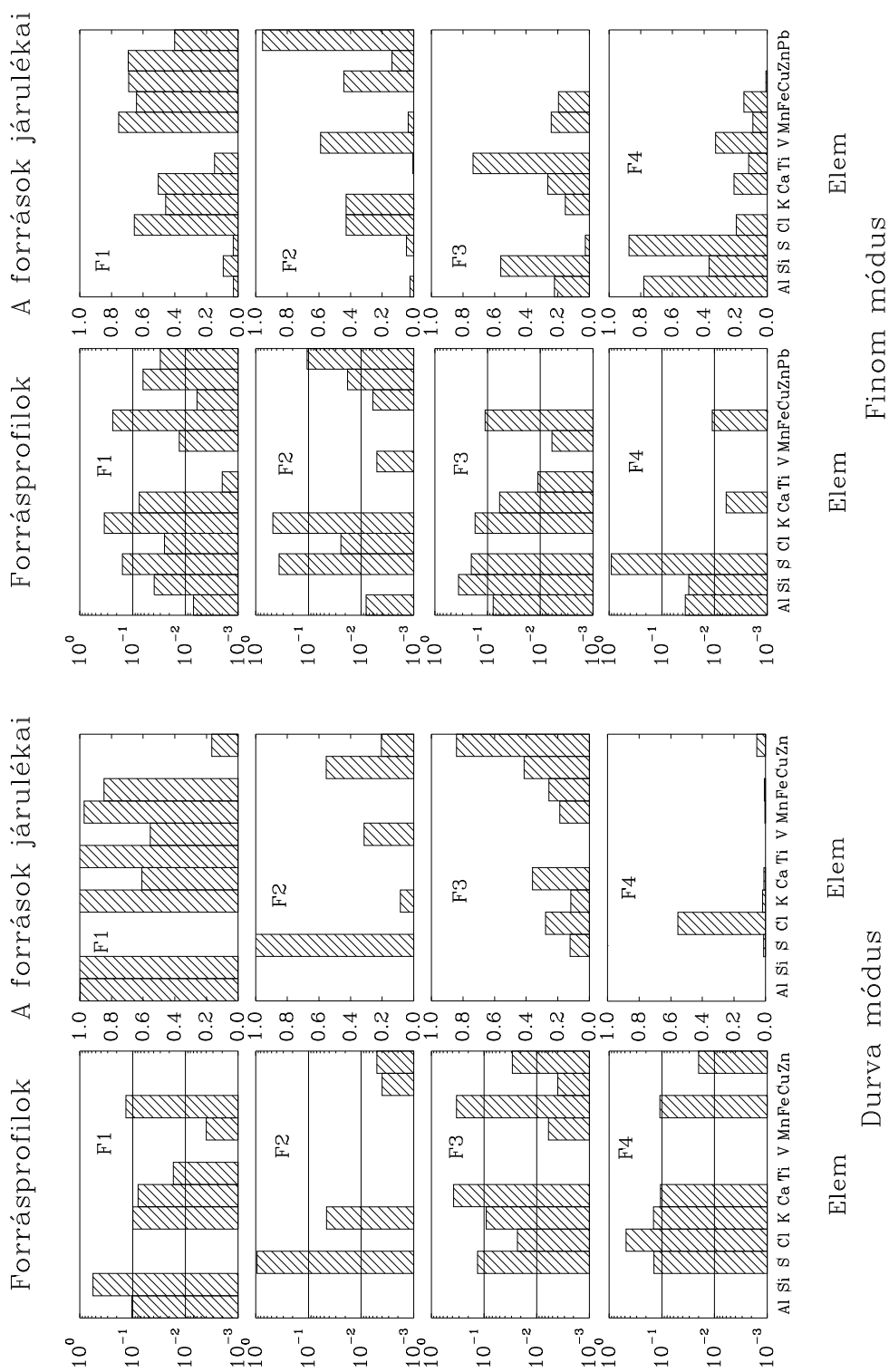
Változó	Durva módusú aeroszol minták					Finom módusú aeroszol minták				
	F1 Talaj	F2 Szén- /olaj-	F3 Gépjármű- forgalom	F4 Vegyes	Kom- mun- alitás	F1 Gépjármű- forgalom	F2 Szén- /olaj-	F3 Talaj	F4 Vegyes	Kom- mun- alitás
Al	0.973	0.000	0.000	-0.097	0.957	0.000	0.000	0.469	0.852	0.953
Si	0.969	-0.169	-0.080	-0.121	0.989	0.160	-0.082	0.916	0.310	0.968
S	0.000	0.940	0.103	0.000	0.899	0.068	0.116	0.056	0.976	0.975
Cl	-0.124	0.000	0.144	0.943	0.925	0.746	0.536	-0.211	0.109	0.900
K	0.933	0.000	0.134	0.000	0.900	0.652	0.671	0.207	0.000	0.918
Ca	0.719	-0.225	0.542	0.000	0.863	0.822	0.000	0.409	0.167	0.875
Ti	0.968	-0.126	0.000	-0.108	0.966	0.200	0.000	0.948	0.077	0.944
V	0.827	0.520	0.000	0.000	0.956	-0.115	0.902	0.000	0.222	0.876
Mn	0.949	0.000	0.233	0.000	0.955	0.923	0.000	0.282	0.000	0.936
Fe	0.910	-0.106	0.349	0.000	0.963	0.930	0.000	0.272	0.104	0.950
Cu	-0.226	0.587	0.500	-0.336	0.759	0.777	0.546	0.000	0.000	0.902
Zn	0.141	0.194	0.908	0.197	0.921	0.944	0.205	0.000	0.000	0.936
Pb	-	-	-	-	-	0.321	0.843	0.000	0.000	0.828

**10.táblázat.** A durva és finom módusú hortobágyi aeroszol minták (varimax rotációval számolt) faktorsúly mátrixai

A főkomponens analízis eredményének az elemek forrásprofiljára (az egy forrás típusból származó elemek relatív koncentrációi) és az egyes források járulékaire (az egyes forrásoknak a mintagyűjtés helyén mért átlagos elemkoncentrációkhoz való relatív járuléka) vonatkozó adatait összegzi a 29. ábra a durva és finom módusú debreceni, a 30. ábra pedig a nagyiváni aeroszol mintákra.



**29. ábra.** A főkomponens analízis eredménye: az elemek forrásprofilja és az egyes források járulékei a genti kétfokozatú mintavevővel gyűjtött durva és finom módusú debreceni aeroszol minták esetén (A durva módusban F1: talaj, F2: gépjárműforgalom, F3: szén-/olajtüzelés, F4: vegyes forrás. A finom módusban a gépjárműforgalom jelenti a legerősebb faktort, F1 és F2 felcserélődik.)



**30. ábra.** A főkomponens analízis eredménye: az elemek forrásprofilja és az egyes források járuléka a genti kétfokozatú mintavevővel gyűjtött durva és finom módusú hortobágy - nagyiváni aeroszol minták esetén (A durva módusban F1: talaj, F2: szén-/olajtüzelés, F3: gépjárműforgalom, F4: vegyes forrás. A finom módusban a gépjárműforgalom jelenti a legerősebb faktort F1, a tüzelés a második legerősebb forrás F2, a talaj forrás pedig a harmadik helyre kerül.)

### 5.4.2. A teljes tömeg és a finom módusú széntartalom mérésének eredményei

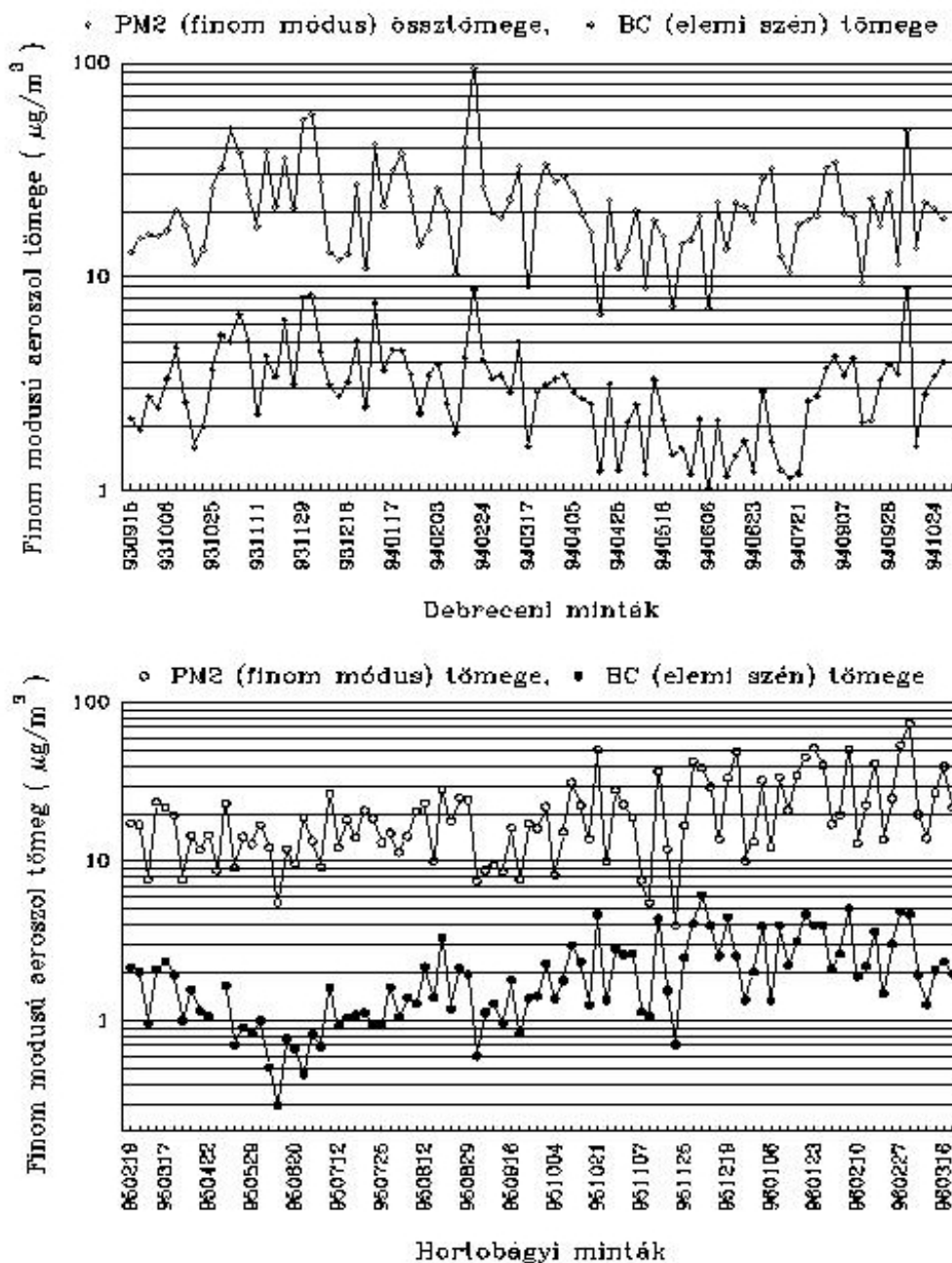
A PIXE módszerrel a  $Z \geq 13$  rendszámú elemeket tudtuk azonosítani az aeroszol mintákban. A 11. táblázatban "Összeg" név alatt a PIXE-vel mért elemek átlagkoncentrációinak összegét tüntettük fel. A durva frakcióban a teljes aeroszoltömegetől (PM10) való jelentős eltérés a PIXE-vel nem mérhető könnyű elemeknek tulajdonítható. A talajeredetű elemeknél, amelyek általában oxid formában vannak jelen, az összegképlet alapján figyelembe vehető az elemekhez tartozó oxigén mennyisége.

Debrecen (1993.10.15.-1994.10.17)					Nagyiván (1995.02.09.-1996.03.16.)			
durva módus (2-10 $\mu\text{m}$ )			finom módus ( $\leq 2 \mu\text{m}$ )		durva módus (2-10 $\mu\text{m}$ )		finom módus ( $\leq 2 \mu\text{m}$ )	
Elem	Átlag	Std	Átlag	Std	Átlag	Std	Átlag	Std
Al	288.9	194.5	83.3	48.2	172.4	193.9	81.4	41.3
Si	1213.5	994.5	183.9	130.3	748.6	1109.7	133.5	152.3
P	20.0	13.9	9.6	4.1	17.0	11.1	-	-
S	481.6	411.3	1972.8	1257.8	318.5	310.0	2006.5	1231.4
Cl	56.8	88.6	19.8	17.6	21.9	23.9	15.0	11.1
K	206.9	139.2	276.8	198.5	159.6	154.2	260.6	223.9
Ca	567.0	427.8	77.6	52.1	233.7	252.2	47.4	40.5
Ti	30.3	21.1	3.9	2.5	22.2	34.7	4.2	3.3
V	3.0	1.5	3.8	2.5	1.8	0.6	2.5	1.5
Cr	2.7	1.9	1.8	1.0	5.9	8.9	2.5	1.6
Mn	10.2	7.4	4.5	2.8	7.5	7.0	4.6	3.4
Fe	478.2	320.0	119.8	61.5	272.6	309.6	93.6	79.5
Ni	2.0	0.6	2.1	1.0	-	-	-	-
Cu	6.5	5.3	4.1	2.6	2.7	1.8	3.1	1.9
Zn	18.7	15.6	31.7	25.0	9.1	8.3	22.0	19.2
As	4.3	2.5	9.0	4.2	-	-	-	-
Br	5.8	2.2	7.4	3.2	-	-	4.9	1.7
Ba	15.2	8.4	7.4	2.9	10.0	5.3	7.2	2.5
Pb	21.9	20.4	40.0	33.7	14.9	11.2	23.9	21.4
Összeg	3433.5	-	2859.3	-	2018.3	-	2712.8	-
PM10	16247.0	9890.0			9583.0	6685.0		
PM2			23501.0	13465.0			19581.0	11324.0
Szén			3242.1	1713.1			2024.0	1257.0

**11. táblázat.** A debreceni és nagyiváni kétfokozatú mintavevővel mért aeroszol minták PIXE módszerrel, tömegméréssel és a fényvisszaverődésen alapuló elemi szén méréssel kapott összesített adatai. Valamennyi adat  $\text{ng}/\text{m}^3$ -ben van megadva.

A finom módusú aeroszol (PM2) esetében az eltérés a finom frakcióban jelentkező elemi szén (korom) magyarázható. Fényvisszaverődésen alapuló (Smoke stain reflectometer)

mérőműszerrel meghatároztuk a finom módusú debreceni és nagyiváni mintákon az elemi szén tartalmát is. Az elemi szén mennyisége összemérhető a PIXE-vel mért összes tömeggel. A 31. ábrán az elemi szénnek és a PM2 tömegnek az időbeli változása látható.



**31. ábra.** A finom módusú debreceni és nagyiváni aeroszol minták tömegkoncentrációjának (PM2) és az elemi szén koncentrációjának változása a mérési periódus alatt

A 31. ábrán feltüntetett PM2 mennyiségének ismeretét magyarországi városi és háttérterületre vonatkozóan azért is fontosnak tartom, mert a levegőtisztasági (EPA) standardok 1997. második felében az USA-ban bevezetésre kerülő új szabályozása (<http://ttwww.rtpnc.epa.gov>) szerint a PM2.5-re (a 2.5µm-nél kisebb átmérőjű

aeroszolrészecskék össztömegére) kívánnak bevezetni határértéket, amelynek éves átlagértékére  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -t a 24 órás átlagra pedig  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -t határoznak meg. Az Európai Közösségnek hasonlóak az irányelvei. Tudomásom szerint Magyarországról ezek az első olyan adatok, amelyek a finom módusú össztömegre vonatkozó nemzetközi összehasonlítást tesznek lehetővé.

További becslést végezhetünk a mintában lévő könnyű elemekre annak alapján, hogy a levegőben lévő kén mindig szulfát, a legtöbb esetben  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (ammóniumszulfát) formájában van jelen [105]. Ez a koncentráció a kén koncentrációjának 4.125- szerese. Az ezután fennmaradó különbségért a szerves szén komponens felel. Ennek meghatározása azonban már bonyolult szerveskémiai háttérrel igényel. Mint látjuk, van némi remény arra, hogy a légköri aeroszol teljes összetétele meghatározható legyen, azonban ehhez újabb, összehangolt interdiszciplináris kutatási programok szükségesek.

## **6. Egyéb analitikai alkalmazások az ATOMKI-ben**

A teljesség kedvéért ebben a fejezetben röviden összefoglalom azokat a vizsgálatainkat, amelyeket az aeroszolvizsgálatok körén túl más tudományterületen dolgozó kutatókkal együttműködésben végeztünk.

### **6.1. Biológiai minták elemösszetételének vizsgálata.**

#### **6.1.1. Szülészeti vérminták**

A DOTE Szülészeti és Nőgyógyászati Klinikájával együttműködve (1982-1985) terhes nőktől származó vörösvértest és plazma mintákon végeztünk nagy számú PIXE analízist. A kutatásokat az motiválta, hogy irodalmi adatok [41- 48] szerint a nyomelem koncentrációk az anya vérében és más szerveiben megváltoznak a terhesség során végbemenő fiziológiai és patológiai folyamatok hatására. Az anya szervezetének nyomelem ellátottsága viszont hatással van a terhesség lefolyására és a születendő magzat egészségére is.

Célunk egyrészt az volt, hogy a terhesség során a terhességi idő függvényében kövessük a mikro- és makroelem koncentrációk változását, másrészt, hogy megvizsgáljuk, milyen változásokat okoz a cukorbetegség a létfontosságú- és nyomelemek anyagcseréjében a terhesség idején az egészségesek anyagcseréjéhez képest.

Közel 500 mintát analizáltunk. A minták egy része egészséges terhesektől, a másik része inzulinnal kezelt cukorbeteg kismamáktól származott a terhesség 24. és 40. hete közötti időszakból. A vért centrifugálással szétválasztották plazmára és vörösvértestre, mindkét alkotórészhez ismert térfogatú és koncentrációjú  $Y(NO_3)_3$  oldatot adagoltunk, amit a minták analízisének belső standardként használtunk a mM/l egységben meghatározandó koncentrációk számításához. A plazmát és a vörösvértestet fagyasztva szárítás után porítottuk, homogenizáltuk. A porból 10 mm átmérőjű 2 mm vastag tablettákat préseltünk plexiből készült présszerszám segítségével. A vörösvértest mintákban a S, Ca, P, K, Cl, Fe, Zn, Cu, Rb, Br, a plazma mintákban pedig a S, Ca, P, K, Cl, Fe, Zn, Cu, Ni, Br elemek koncentrációját határoztuk meg. A Ca, K és a Br koncentrációja a terhesség során állandó volt mindkét csoportban, a többi elemé a két csoportra szignifikánsan eltért. A P, S, Ni, Cu nagyobb, a K, Fe, Zn kisebb mennyiségben volt jelen a cukorbeteg terhesek plazmájában,

mint az egészségesekében. Szignifikánsan magasabb volt a P, S, Cl, Fe, Zn és Rb koncentrációja a cukorbetegek vörösvértest mintáiban az egészségesekéhez képest.

Részt vettünk a koncentráció adatok statisztikai értékelésében is. Az eredményeket közösen publikáltuk [49], [50], [51]. Tekintettel arra, hogy ezek a vizsgálatok orvosbiológiai vonatkozásúak, az eredmények nem tartoznak szorosan a jelen dolgozat választott témájához.

### **6.1.2. Radiológiai vérminták**

Irodalmi adatok szerint [52] egéren végzett teljes test gamma-besugárzást követően a kálium, kalcium, vas, réz, cink és rubídium koncentrációja a vérben megváltozott. A változás a sugárzási dózissal korrelációban volt.

Felmerült a kérdés, hogy a DOTE Radiológiai Klinikáján gamma sugárzással kezelt betegek vérében a kezelés hatására változnak-e az elemkoncentrációk és ha igen milyen mértékben.

Első vizsgálatunkban olyan betegek vérmintáit analizáltuk, akik rosszindulatú daganat operációval történt eltávolítását követően kaptak a műtéti területeket érintő gamma sugárkezelést. Meghatároztuk a P, K, Ca, Fe és Zn koncentrációit a plazmában és a vörösvértest mintákban. Nem tapasztaltunk szisztematikus változást a vér elemösszetételében [53]. Ezt követően telekobalt besugárzással kezelt öt olyan páciens vérért analizáltuk, akiknél a korábbi esethez viszonyítva nagyobb csontvelőterületek kaptak besugárzást. Vizsgáltuk a sugárzás hatását a P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Br és Fe koncentrációira. A vizsgálatok eredménye szerint [54] a betegek egy részénél, akiknél csak kis csontvelőterületet érintett a besugárzás, a kezelés következtében nem változott meg az elemek koncentrációja. A betegek azon részénél, akiknél nagyobb csontvelőterületet érintett a besugárzás, a plazmában megjelenő toxikus hatású vas koncentrációja folyamatosan növekedett a kezelés idején, majd a kezelés befejezését követően az eredeti értékre állt be. A többi elem mennyisége változatlan maradt.

### **6.1.3. Növényi minták**

A Kertészeti Egyetem Zöldségtermesztési Intézetével közös OTKA pályázat keretében növényi levelek mikroelem összetételének permetezőszerek és műtrágyák hatására bekövetkező megváltozását kívántuk vizsgálni PIXE módszerrel.

A sárgadinnyén végzett növényvédőszer dóziskísérletekben fémtartalmú hatóanyagot tartalmazó növényvédőszereket - Dithan M 45 (Mn), Rézoxiklorid (Cu) és Zineb (Zn)-használtunk. A növények a külső szennyeződés elkerülésére üvegházon belüli, elszigetelt klímakamrában voltak elhelyezve. Megállapítottuk, hogy a fémhatóanyag a mintákban megjelent, és az elemek koncentrációja a dózis függvényében nem lineárisan változott, hanem telítődési hatást mutatott. Az eredmények egy részét a [55] közleményben publikáltuk.

## **6.2. Régészeti minták PIXE analízise**

A PIXE és a PIGE (proton indukált gamma emisszió) analitika módszerek együttes alkalmazásával az elemkoncentrációk alapján osztályoztunk magyarországi múzeumokban található, római korból származó üvegszerű leleteket. A vizsgált minták többsége Pannónia (Sopiana, Intercisa) római kori sírjaiból, néhány pedig a Római Birodalom területén kívülről (barbaricum) származott. A többnyire ovális alakú lapos kis műtárgyakon hosszirányban két átmenő furat található. Az egyik felületük sima, a másikon pedig különböző minták (Gorgo fej, maszk, portrék) található. Készítésük feltételezett ideje az ikonográfiai és stilsztikai elemzések alapján az időszámításunk utáni harmadik és negyedik századra tehető. Valószínűleg üvegpecsétként szolgáltak áruszállítás során, a közönséges ólompecsétet helyettesítve. Az üveg elemi összetételének ismerete (a látható sajátosságok mellett) további információt szolgáltat ahhoz, hogy ezen régiségek készítési módjára, eredetére lehessen következtetni.

Meghatároztuk 26 minta elemi összetételét. A Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Ba és Pb koncentrációit PIXE- a Na, Mg, Al és Si koncentrációit PIGE-módszerrel mértük meg [56]. Az adatok klaszteranalízise a látható jegyek alapján kapott csoportosítást támasztotta alá.

## **6.3. Gyorsítócső üveg kombinált PIXE és PIGE analízise**

Boroszilikát üvegeket alkalmaznak Van de Graaff gyorsítóknak nagyfeszültségű szigetelőként. PIXE és PIGE technikával néhány eltérő összetételű boroszilikát üveg mintán elvégzett vizsgálataink szerint az üveg szigetelő tulajdonságai és az elemi összetétele között

egyértelmű összefüggés van. A boroszilikát üvegek szigetelőképesége javul, ha a bór és az alumínium koncentrációja növekszik, a nátrium tartalom pedig csökken [57].

#### **6.4. Élelmiszeripari minták PIXE analízise**

Megbízásos szerződés keretében tejpor, porpaprika, tejfehérje és édes savópor makro és mikroelem összetételét határoztuk meg 1986 és 1989 között. Méréseink a Kertészeti Egyetem Élelmiszeripari Főiskolai Kara G-8-093 számú MÉM által (TKA forrásból) finanszírozott kutatás fejlesztési munkájához kapcsolódtak, kiegészítve az adott témában folyó egyéb vizsgálatokat elemi összetétel meghatározásokkal. Ebben a keretben

- a. PIXE módszerrel vizsgáltuk a vassal adalékolt tejpormintákat, a gyártási folyamat beviteli hatásfokának ellenőrzése céljából,
- b. a tejpor makro- és mikroelem-összetételét a gyártási folyamattal párhuzamosan egy éven keresztül, havonta vett mintákon vizsgáltuk, az elemi koncentrációk szezonális változását követtük nyomon,
- c. a különböző termőhelyről származó fűszerpaprika minták elemösszetételének vizsgálata az egyes elemek koncentrációi között szignifikáns eltérést mutatott.

Ezen vizsgálatok eredményeit partnereink nemzetközi konferenciákon (ESNA: European Society of Nuclear Methods in Agriculture) megtartott előadásokon és más hazai fórumon [58] ismertették.

## 7. Összefoglalás

A dolgozatom első részében azokat a mérés technikai fejlesztéseket foglaltam össze, amelyeket annak érdekében végeztem, hogy a PIXE (töltött részecske indukált röntgenemisszió) módszer az Atommagkutató Intézetben rutinanalitikai módszerré válhasson és ezáltal minél több olyan tudományág számára elérhető legyen, ahol a nyomelem kutatásban ez a módszer más kémiai analitikai módszerek mellett, vagy helyett további lehetőséget biztosít új ismeretek szerzésére.

1. Egy olyan belső nyalábos, vákuum alatt működő PIXE mérőkamrát terveztem amelyben lehetőség van az analizálandó minta elemösszetételének abszolút koncentrációban való meghatározására, vékony (a proton nyaláb energiavesztése 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. (11./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 11./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  $1.04 \pm 0.03$  értéket kaptam. A többszörösen átfedő L vonalakat tartalmazó röntgenspektum kiértékelésének ellenőrzésére ritkaföldfémekkel addicionált üvegstandard analízisével meghatároztam a PIXE/standard arányt, amelynek átlagára  $1.01 \pm 0.08$  adódott. Az eredmények a 11./20. publikációban találhatók.
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 kihazását (kihazott 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.

A dolgozat második felében ismertettem a saját mérőrendszerünkön végzett analitikai alkalmazásokat, elsősorban a légköri aeroszol kutatás területén, amelyet a bevezetésben leírt OTKA programok és a NAÜ CRP keretében végeztünk.

4. Az OMSZ Központi Légkörfizikai Intézetével közös, a regionális jellemzőkre, a hosszú- és rövidtávú transzportra vonatkozó vizsgálataink **11./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 légkörfizikai 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 légköri 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. (**11./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 szignifikáns szezonális változást. A finom módus analitikai adatai szerint a Zn, Br, Pb és a fűtőanyagokra (fa, szén, olaj) jellemző elemek (K, Mn, S, Cl, V,) 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. (**11./ 31. és 32.** közlemény)
7. A dolgozatban összefoglaltam azokat az egyéb analitikai vizsgálatokat is amelyeket más tudományterületen (szülészet **11./4., 8., 9.**, radiológia **11./3., 13.**, régészet **11./25.**) dolgozó kutatókkal együttműködve végeztem.

## 8. Summary

The main subject of this thesis was to summarize the results of our investigations in connection with PIXE (Particle Induced X-ray Emission) method, and its analytical applications in atmospheric aerosol research, and in other disciplines.

An aluminium alloy irradiation chamber has been constructed, and installed on one of the beam lines of the 5 MV Van de Graaff accelerator of the Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences. This chamber was fitted with a diffuser foil to obtain homogeneous beam profile, exchangeable collimators to define the beam size, and X-ray absorbers. It was fitted with an electron source, too, in order to reduce enhanced electron bremsstrahlung appearing on insulating samples as a consequence of their charging up. A semiautomatic system with standard slide frames was used for sample changing. Special attention was paid to the accurate measurement of the proton beam intensity. The chamber itself forms a Faraday cup insulated from the ground. A three-element collimator system with properly adjusted voltages on the elements was used for suppressing effects of secondary electrons released from sample and diaphragms.

K and L line calibration has been performed for the above PIXE setup by independent use of experimental and theoretical methods. In the former case, thin film standards of known thickness were applied, while in the latter one cross section values were derived from different theoretical models. As a result of the work, an accurate calibration of the setup has been obtained and it was shown that experimental and theoretical techniques used lead to calibration curves which fit each other reasonably well (**paper: 11./5.**). The same procedure can well be used in analysing thick samples, supposing that matrix effects (enhancement effect due to the secondary excitation) are taken into consideration (**paper: 11./20.**).

The PIXE chamber constructed for the International Atomic Energy Agency is also described in this thesis.

Our main application field, described in the thesis is the elemental analysis of atmospheric aerosol. A suspension of solid or liquid particles in the air is called atmospheric aerosol. Particle size ranges from 0.001 to over 100  $\mu\text{m}$ . Aerosols are usually stable for at least a few second and some cases may last a year or more. Primary aerosol (coarse mode aerosol, particles with diameter above 2 microns) has particles that are introduced directly into the atmosphere. Secondary aerosol (fine mode aerosol, particles with diameter between 0.05 and 2 microns) has particles that are formed in the atmosphere by chemical reactions of

gaseous components. Sources of particles can be natural or anthropogenic. The main natural sources are windblown dust, sea salt spray, volcanoes, forest fires and biogenic sources. The major anthropogenic emissions come from the combustion of coal, oil, petrol and wood, refuse incineration and metallurgy.

The types of sources are more or less the same all over the World but concentration ratios of noncrustal components of selected minor and trace elements may be characteristic for a geographic region because of the specific structure of fuel combustion, industrial activities and transportation.

As a part of the national research programme, elemental concentrations for minor and trace elements were measured systematically by PIXE method on samples collected rural sites of Hungary. The data obtained were used to deduce vanadium-related concentration ratios. These ratios were used as tracers in following long distance transport of air masses. (**papers: 11./10., 14.**) Wind sector related signatures revealed a major contribution of Middle-East Europe to the atmospheric aerosol loading in Europe. (**paper: 11./21.**)

Changes in the elemental concentration of urban aerosol have been followed between 1992-1996. Yearly, winter and summer averages of elemental concentrations have been calculated together with enrichment factors. Principal components analysis has derived four factors, elemental source profiles and contributions of various sources. (**paper: 11./30.**)

Within the frame of an IAEA Co-ordinated Research Programme urban and rural aerosol sampling has been performed with "Gent" stacked filter unit and the samples were subjected to PIXE elemental analysis. The purpose of the programme was to further promote the use of nuclear-related analytical techniques, to identify major sources of air pollution, to obtain comparative data on pollution levels in areas of high and low pollution. The total mass of coarse mode (PM<sub>10</sub>) and fine mode (PM<sub>2</sub>) aerosol has been measured. The black carbon (BC) content of fine mode aerosol was determined by a Smoke Stain Reflectometer. Yearly, winter and summer averages of elemental concentrations have been calculated together with enrichment factors. Principal components analysis has derived four factors, elemental source profiles and contributions of various sources. The order of factors obtained in rural site is different from the urban one. Our data have been submitted to central evaluation to international data centers. (**papers: 11./ 31., 32.**)

PIXE method has been used in several interdisciplinary applications to obtain micro- and macro-elemental concentrations in close collaboration with scientist working in biology (**11./3.,4.,8.,9.,13.**), archaeology (**11./25.**), horticulture and food production.

## 9. Irodalom

- [1] T.B.Johansson, K.R.Axelsson, S.A.E.Johansson, Nucl. Instr.Meth., 84(1970) 141
- [2] S.A.E. Johansson, J.L. Campbell: PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis Ed.: John Wiley & Sons Chichester, 1988.
- [3] S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, K.G. Malmqvist, Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), John Wiley & Sons, Inc. 1995. (Volume 133 in Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, Series Editor: J.D. Winefordner)
- [4] Proc. 1st Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications, Lund, 1976. Ed.: S.A.E. Johansson: Nucl. Instr. Meth. 142 (1977)
- [5] Proc. 2nd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications, Lund, 1980. Ed.: S.A.E. Johansson: Nucl. Instr. Meth. 181 (1981)
- [6] Proc. 3rd Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications, Heidelberg, 1983. Ed.: B. Martin: Nucl. Instr. Meth. B3 (1984)
- [7] Proc.4th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications, Tallahassee, 1986. Eds.: H. Van Rinsvelt, S. Bauman, J.W. Nelson, J.W. Winchester: Nucl. Instr. Meth. B22 (1987)
- [8] Proc.5th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications, Amsterdam, 1989. Ed.: R.D. Vis: Nucl. Instr. Meth. B49 (1990)
- [9] Proc.6th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications, Tokyo, 1992. Ed.: M. Uda: Nucl. Instr. Meth. B75 (1993)
- [10] Proc.7th Int. Conf. on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications, Eds.: G. Moschini, V. Valkovic: Nucl. Instr. Meth. B109/110 (1996)
- [11] J.A. Cookson, A.T.G. Ferguson, and F. Pilling, J.Radioanal. Chem., 12 (1972) 39
- [12] T.A. Cahill, J. Miranda, and R. Morales, Int.J. PIXE, 1 (1991) 297
- [13] Sz\_kefalvi-Nagy Z., Ionokkal keltett Auger-elektronok és röntgensugárzás, Az atomenergia és magkutató újabb eredményei, szerk. Koltay Ede, Akadémiai Kiadó, Budapest 1992. 160.o.
- [14] J.D. Garcia , Phys.Rev. A1 (1970) 280
- [15] W. Brandt and G. Lapicki, Phys.Rev. A20 (1979) 465
- [16] W. Brandt and G. Lapicki, Phys.Rev. A23 (1981) 1717
- [17] I. H. Scofield, At. Data Nucl. Data Tables 14 (1974) 121

- [18] M.H. Chen, B. Crasemann, H. Mark, Phys. Rev. A24 (1981) 177
- [19] F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus, and K. Kemp, Nucl. Instr. Meth. 116 (1974) 487
- [20] K. Ishii and S. Morita, Int. J. PIXE, 1 (1990) 1
- [21] J.A.Maxwell. J.L.Campbell and W.J.Teesdale, Nucl. Instr. Meth. B43 (1989) 218
- [22] E. Clayton, P. Duerden and D.D.Cohen, Nucl. Instr. Meth. B22 (1987) 64
- [23] L. Zolnai and Gy. Szabó, Nucl. Instr. Meth. B34 (1988) 118
- [24] Gy. Szabó and L. Zolnai, Nucl. Instr. Meth. B36 (1989) 88
- [25] Gy. Szabó and I.Borbély-Kiss, Nucl. Instr. Meth. B75 (1993)123
- [26] M. Ahlberg, G. Johansson, and K. Malmqvist, Nucl. Instr. Meth. 131 (1975) 377
- [27] T. Lakatos, Nucl. Instr. Meth. B47 (1990) 307
- [28] T. Lakatos, Nucl. Instr. Meth. B62 (1991) 289
- [29] V. Valkovic, IAEA-TECDOC-300. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1983.
- [30] G. Deconnick, G. Demortier, F. Bodart, Atomic Energy Rev. 13 (1975) 367
- [31] J. L. Campbell, Nucl. Instr. Meth. 142 (1977) 263.
- [32] G.I. Johansson, J. Pallon, K.G. Malmqvist, K.R. Akselsson, Nucl. Instr. Meth. 181 (1981) 81.
- [33] K.R. Akselsson, S.A.E. Johansson, T.B. Johansson, X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples. Ed. T.G. Dzubay, Ann Arbor Science Publ. Inc., Ann Arbor, 1977. p.175.
- [34] W. Maenhaut, M. Raemdonc, Nucl. Instr. Meth. B1 (1984) 123.
- [35] J. Pálinkás, B. Schlenk, Nucl. Instr. Meth. 169 (1980) 493.
- [36] I. Borbély-Kiss, E. Koltay, S. László, GY. Szabó, L. Zolnai, Nucl. Instr. Meth. B12 (1985) 496.
- [37] J.S. Lopes, A.P. Jesus, and S.C.Ramos, Nucl. Instr. Meth. 164 (1978) 369
- [38] O. Benka and A. Kropf, At. Data and Nucl. Data Tables 22 (1978) 219
- [39] VASKUT, Ferroetalon Hiteles Anyagminta gyártó Kft, Dunaújváros
- [40] R. Garten, Thesis, J.W. Goethe Universität, Frankfurt/Main (1980)
- [41] R. M. Pitkin, W. A. Reynolds, G. A. Williams, G. K. Hargis, Am. Obstetrics and Gynecology, 113 (1979) 781
- [42] R. During, Zbl. Pharm., 117 (1978) 732
- [43] E. J. Underwood, Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Academic Press, New York, San Francisco and London, 1977, p.64

- [44] V. Valkovic, Nucl. Instr. Meth. 142 (1977) 181
- [45] L. S. Hurley, in Trace Elements in Human Health, A.S.Prasad, Vol.1 Academic Press, New York, 1976. p. 301
- [46] J. Doszpod, I. Gáti, Linderné K. Szotyori, B. Pejtsik, P.Várdi, Magyar N\_ orvosok Lapja, 43 (1980) 518
- [47] L. Wallach, J. Lab. Clin. Med., 59 (1962) 195
- [48] M. Balázs Medicus Universalis, Supplement: Magnesium, November, 1978. p.11.
- [49] Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Mészáros Á., László S., Gödény S., Atomki Közlemények 22 (1980) 321
- [50] Gödény S., Borbély-Kiss I., Koltay E., László S., Szabó Gy., Int. J. Gynaecol. Obstet. 24 (1986) 191
- [51] Gödény S., Borbély-Kiss I., Koltay E., László S., Szabó Gy., Int. J. Gynaecol. Obstet. 24 (1986) 201
- [52] R.C. Bearse, C.E. Burns, D.A. Close and J.J. Malanify, Nucl. Instr. and Meth. 142 (1977) 143
- [53] Pintye É., Dézsi Z., Miltényi L., Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., László S., Strahlentherapie 158 (1982) 739
- [54] Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Pintye É., Groska E., Kiss A., Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B49 (1990) 254
- [55] Pankotai M., Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Zöldség- és gyümölcsök elemzése töltött részecskékkel keltett röntgensugárzás (PIXE) alkalmazásával, Hajtatás korai természetés XVIII. évf. 4 (1986.) 26. old.
- [56] Borbély-Kiss I., Fülöp Zs., Gesztelyi T., Kiss A.Z., Koltay E., Szabó Gy., Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B85 (1994) 836
- [57] Borbély-Kiss I., Józsa M., Kiss A.Z., Koltay E., Nyakó B.M., Somorjai E., Szabó Gy., Seif El-Nasr, S.A.H., J. of Radioanalytical Chemistry, Articles 92 (1985) 391
- [58] Szabó S.A., Borbély-Kiss I., Kispéter J, Koltay E., Élelmiszervizsgálati Közlemények 36 (1990) 39
- [59] W.C. Hinds, Aerosol Technology, Properties, behavior, and measurement of airborne particles, Ed.: John Wiley & Sons New York, 1982. 6
- [60] T.A. Cahill in S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, K.G. Malmqvist, Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), John Wiley & Sons, Inc. 1995. 237
- [61] J.H. Vincent, Aerosol Sampling, John Wiley & Sons Chichester, 1989. 29

- [62] T. Reichhardt, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 360A
- [63] F. Andrade, C. Orsini, and W. Maenhaut, *Atm. Environ.*, 28 (1994)2307
- [64] R.J. Charlson and J. Heintzenberg, *Aerosol Forcing of Climate*, John Wiley & Sons Chichester, 1994, 416
- [65] T.A. Cahill, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*75 (1993) 217
- [66] Mészáros Ern\_, *Magyar Tudomány* 1994. 2. szám 183. old.
- [67] J. Langner, H. Rodhe, P.J. Crutzen, and P. Zimmermann, *Nature*, 359 (1992) 712
- [68] W. Maenhaut, in *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals*, (eds.) J.M. Pacyna and B. Ottar, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989. 259
- [69] R.C. Henry, *Multivariate receptor models*, in *Receptor modelling for air quality management*, Ed. P.K. Hopke (Elsevier, 1991) 117
- [70] W. Maenhaut and J. Cafmeyer, *J. Trace and Microprobe Techniques* 5 (1987) 135.
- [71] K.A. Rahn, *Atm. Environ.*, 15 (1981) 1457
- [72] K.A. Rahn, *Id\_járás*, 86 (1982) 1
- [73] K.A. Rahn, and D.H.Lowenthal, *Science* 223 (1984) 132
- [74] J.G. Kretzschmar, I. Delebspaul, Th. De Rijk, and G. Verduyn, *Atm. Environ.*, 11 (1977) 263
- [75] H. Lannefors, H.C. Hansson, and L. Granat, *Atm. Environ.*, 17 (1983) 87
- [76] R.W. Shaw Jr.,and R.J. Paur, *Atm. Environ.*, 17 (1983) 2631
- [77] R.K. Stevens, T.G. Dzubay, C.W. Levis, and R.W. Shaw Jr., *Atm. Environ.*, 18 (1984) 261
- [78] B.Mason, *Principles of Geochemistry*, Wiley and Sons Inc. New York, 1966
- [79] T. A. Cahill, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.* 181 (1981) 473
- [80] K. R. Spurný, J. P. Lodge, Jr., E. R. Frank, and D. C. Sheesley, *Environmental Science & Technology*, 3 (1969) 455
- [81] K. R. Spurný, J. Havlova, J. P. Lodge, Jr., E. R. Ackerman, and D. C. Sheesley, B. Wilder, *Environmental Science & Technology*, 8 (1974) 758
- [82] Borbély-Kiss I., Haszpra, L., Koltay E., László S., Mészáros Á., Mészáros E., Szabó Gy., *Physica Scripta* 37 (1988) 299
- [83] Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Bozó L., Mészáros E., Molnár Á, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B* 49 (1990) 388
- [84] Á. Molnár, E. Mészáros, L. Bozó, I. Borbély-Kiss, E. Koltay, and Gy. Szabó, *Atm. Environ.* 27A (1993) 2457

- [85] Borbély-Kiss I., Koltay E., Szabó Gy., Mészáros E., Molnár Á., Bozó L., *Int. Journ. of PIXE*, 4(1994) 243
- [86] J. Pacyna, *Toxic Metals in the Atmosphere*, eds. N.O. Nriagu, C.I. Davidson (Wiley, New York, 1986) p.2
- [87] V.A. Dutkiewicz, P.P. Parekh and L. Husain, *Atm. Environ.*, 21 (1987) 1633
- [88] E. Swietlicki, H.C. Hansson, B. Svantesson and L. Asking, Ph.D. Thesis, LUFTD2/(TFKF-1015)/1-139/(1989), Lund University, 79. old.
- [89] G. Hacisalihoglu, F. Eliyakut, I. Olmez, T.I. Balkas and G. Tuncel, *Atm. Environ.*, 27A (1993)
- [90] J.M. Pacyna, A. Bartonova, P. Cornille, and W. Maenhaut, *Atm. Environ.* 23 (1989) 107
- [91] J.M. Pacyna, *Atm. Environ.* 18 (1984) 41
- [92] A. Eliassen, and J. Saltbones, *Modelling of long range transport of sulfur over Europe: a two year model run and some model experiments. EMEP/MSC-W Report 1/82 (1982)*
- [93] I. Borbély-Kiss, L. Bozó, E. Koltay, E. Mészáros, Á. Molnár, and Gy. Szabó, *Atm. Environ.* 275A (1991) 661
- [94] J.M. Pacyna, and B. Ottar, *Atm. Environ.* 19 (1985) 2109.
- [95] C.I. Davidson, S. Sauthanam, R.C. Fortmann, and M.P. Olson, *Atm. Environ.* 19 (1985) 2065.
- [96] J. Völkening, H. Baumann, and K.G. Heumann, *Atm. Environ.* 22 (1988) 1169.
- [97] N. Bolton, W. Fulkerson, R.I. Van Hook, W.S. Lyon, A.W. Andren et al. *Progress Report ORNL-NSF-EP-62, 1974.*
- [98] S. Amemiya, T. Katoh, I. Borbély-Kiss, E. Koltay, Gy. Szabó, S.K. Biswas, *Int. Journ. of PIXE*, 2(1992) 169.
- [99] Füstös L., Meszéna Gy., Simonné Mosolygó N., *A sokváltozós adatelemzés statisztikai módszerei*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1986.
- [100] D. S. Wilks, *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences*, Academic Press, New York, 1995.
- [101] W. Maenhaut, F. Francois, J. Cafmeyer, *NAHRES-19, Vienna, (1994) 249*
- [102] P.K. Hopke, Y. Xie, T. Raunemaa, S. Biegalski, and S. Landsberger, *NAHRES-26, Vienna, (1995) 18-1*
- [103] S. Landsberger, S.J. Vermette, *NAHRES-19, Vienna, (1994) 245*
- [104] S. Landsberger, S.J. Vermette, and W. Cizek, *NAHRES-26, Vienna, (1995) 19-1*
- [105] *NSP Annual Report, Aerosol collection and compositional analysis for IMPROVE, NPS Contract 1443CX-0001-93-006, July 1994-June 1995*

## 10. Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt megköszönöm témavezetőmnek, Dr. Szabó Gyulának az évek során nyújtott szakmai segítségét a felmerült problémák megoldásában, önzetlen támogatását abban, hogy ez a dolgozat elkészülhetett.

Köszönettel tartozom Dr. Koltay Edének, hogy a vezetése alatt indult, a dolgozat tárgyát képező programokban lehetőséget biztosított számomra, hogy a PIXE módszert és alkalmazási területeit a téma élvonalához tartozó intézetekben tanulmányozhattam, hogy munkámat mindvégig figyelemmel kísérte, és segített az eredmények értékelésében, bemutatásában.

Osztályunk mindazon (volt és jelenlegi) munkatársának is köszönettel tartozom, akik a mérések és adatértékelések során kritikus és célratörő megjegyzéseikkel, tanácsaikkal segítettek a munkámat.

Köszönöm az Elektrosztatikus Gyorsítók Osztálya volt és jelenlegi mérnökeinek és operátorainak a technikai problémák megoldásában nyújtott készséges és önzetlen segítségét.

Hálával tartozom Dr. Mészáros Ernő akadémikusnak, hogy az általunk nyújtott PIXE módszernek saját kutatási területén való alkalmazásával, OTKA kutatási programjaiba való bevonásával és a közös publikációk létrehozásában kifejtett fontos kutatói tevékenységén keresztül hozzájárult ahhoz, hogy munkánk egyre szélesebb körben vált ismertté a hazai és a nemzetközi tudományos fórumokon.

## 11. Az értekezés témakörében megjelent publikációk

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

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

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében a **fizika** tudományában

Írta: ..... **Borbélyné Dr Kiss Ildikó** ..... okleveles **fizikus**

Készült a Kossuth Lajos Tudományegyetem **Fizika** doktori programja (**Fizikai módszerek  
interdiszciplináris kutatásokban** (IV) alprogramja) keretében.

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

Elfogadásra javaslom: 1997. .... ..

Jelölt a doktori szigorlatot 1997. ... ..-n eredményesen letette:

a bizottság elnöke: Dr. .... ..

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Dr. .... ..

Dr. .... ..

Jelölt az értekezést 1997. ... ..-n sikeresen megvédte:

A védési bizottság elnöke: Dr. .... ..

Debrecen, 1997.