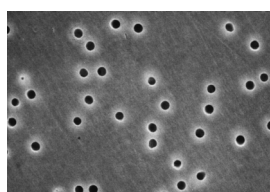


3. Alkalmazott módszerek

A légköri aeroszol minta gyűjtéséhez általában valamilyen szűrőt, kaszkád impaktort, ciklonokat vagy ezek kombinációit használjuk. Azt, hogy melyiket alkalmazzuk, elsősorban az határozza meg, hogy milyen analitikai módszerrel szeretnénk vizsgálni az aeroszol mintát. PIXE (részecske indukált röntgen emisszió) vizsgálatokhoz leginkább polikarbonát alapanyagú membránszűrők felelnek meg. E szűrők maratott nyomtechnikával készülnek, amely a polimerfólián egyenlő méretű lyukak sorozatát eredményezi (3.1 ábra). A legkisebb lyukátmérőjű szűrő 0,003 μm , a legnagyobb 8 μm . A Nuclepore Costar



polikarbonát szűrők különösen alkalmasak PIXE-vel végzett aeroszol mérésekhez, mert nincs zavaró háttérük, egyenletes lyukátmérőjük, nagy a porozitásuk (néhány százalék) és rendkívül vékonyak.

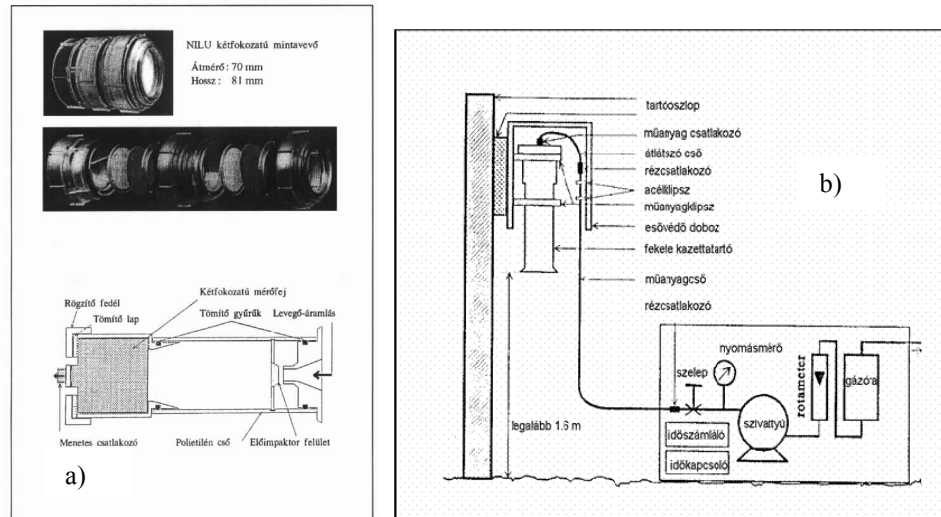
3.1. ábra 0.4 μm lyukátmérőjű polikarbonát membránszűrő elektronmikroszkópos képe

3.1 Kétfokozatú mintavevő

A 3.1.1. a) ábrán látható nemzetközileg is elfogadott „Genti típusú” kétfokozatú mintavevővel végezzük a két mérettartományban történő mintagyűjtést [Hop97]. Ebben a mintavevőben egy 8 μm és egy 0,4 μm lyukátmérőjű Nuclepore Costar polikarbonát membránszűrő van egymás után elhelyezve. Nevét onnan kapta, hogy a Genti Egyetemen fejlesztették ki.

A 3.1.1. b) ábrán látható összeállításban állandó 18 l/perc szívósebességgel szivattyúzzuk át a levegőt a mintavevőn. Ennek eredményeképpen, mivel az előimpaktor a 10 μm -nél nagyobb átmérőjű részecskéket nem engedi át, a gyűjtött két méretfrakció: a durva módus (PM_{2.5-10}), amely a 2.5-10 μm és a finom módus (PM_{2.5}), amely a 2,5 μm -nél kisebb átmérőjű aeroszol

részecskéket tartalmazza. Az aeroszol PM_{2.5-10} és PM_{2.5} tömegét egy Sartorius gyártmányú elektromos mikromérleggel határozzuk meg. A finom módusú minták ún. black carbon tartalmát egy fényvisszaverődésen alapuló módszerrel határozzuk meg. Black carbonon a tökéletlen égés során keletkező kormot értjük.



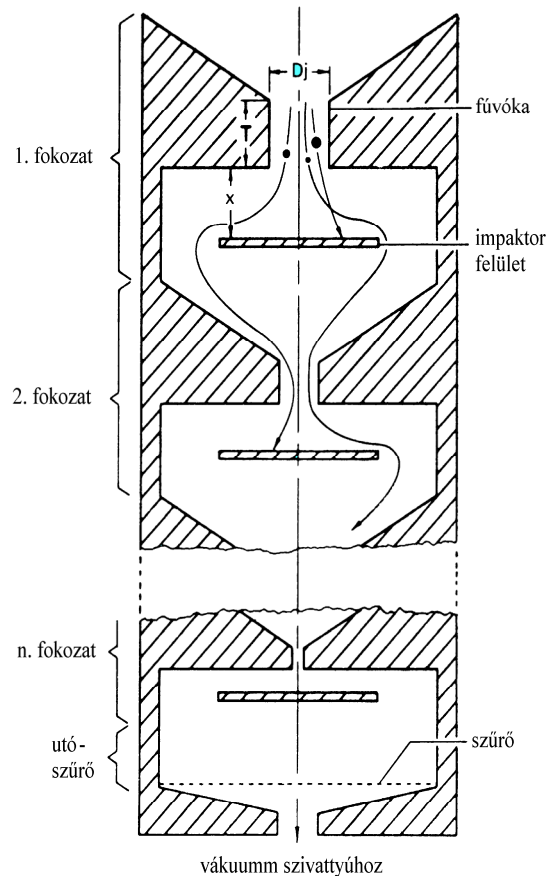
3.1.1. ábra a) Kétfokozatú mintavételekhez használt (NILU) kétfokozatú kazetta az azt hordozó előimpaktorral ellátott házzal [Hop97]. b) Mintavételekhez használt eszközök vázlatos rajza.

3.2 Kaszkád impaktor

Méret szerint frakcionált aeroszol mintasorozatokat inerciális (tehetetlenségi) szeparáció révén nyerhetünk. Ennek egyik eszköze a kaszkád impaktor (3.2.1 ábra), amely aerodinamikai átmérőjük alapján választja szét a részecskéket.

Az átszivattyúzott levegő útja során egyre kisebb átmérőjű fűvókákon halad keresztül egyre nagyobb sebességgel. Minden egyes fokozaton csak azok a részecskék tudnak keresztülhaladni, amelyek átmérője kisebb a fokozat aerodinamikai paraméterei által meghatározott kritikus értéknél. Amelyek nem tesznek eleget ennek a feltételnek becsapódnak a fokozathoz tartozó ütközési felületbe, amely egyúttal mintatartó alapként is szolgál. Ezáltal az egymást

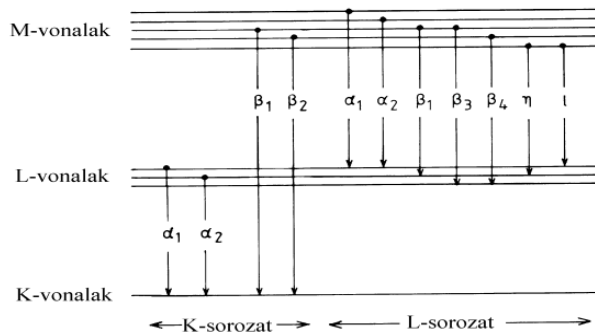
követő fokozatokon egyre kisebb méretű részecskék rakódnak le. Hogy mi ez a kritikus érték az függ az adott fokozat előtti fúvóka méretétől, a fúvóka és az impaktor felület távolságától és az előző fokozat befogási tulajdonságaitól. Azok a részecskék, amelyek az utolsó fokozaton is keresztülhaladnak, egy utószűrőn ülepednek ki. Ilyen impaktorokkal nedves és szilárd részecskéket egyaránt lehet gyűjteni. Az egyes méretfrakciók súlya jól mérhető és a részecskéket könnyen el lehet távolítani a mintatartóról további vizsgálatok céljából.



3.2.1. ábra Kaszkád impaktor sematikus rajza [Hin82].

3.3 A PIXE módszer

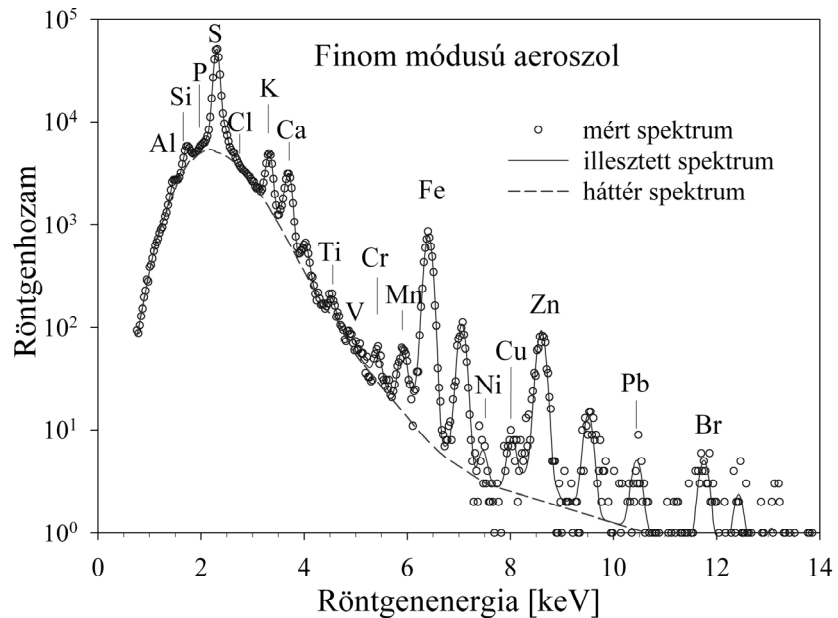
A PIXE röntgenspektroszkópián alapuló analitikai módszer. Ha töltött részecskével bombázzuk az atomot, a részecske és az atommagot körülvevő elektronok kölcsönhatása során végbemegy többek között röntgenemisszió is. A folyamat során a bombázó részecskék az atom belső héjairól elektronokat váltanak ki és az így keletkező vakanciákat magasabb energiájú héjakon lévő elektronok töltik be, amelynek során a létrejövő többletenergia emittált röntgenfoton vagy könnyű elemeknél Auger elektronok keltésével szabadul fel. PIXE-nél a keletkezett röntgensugárzást vizsgáljuk, amelyet karakterisztikus röntgensugárzásnak hívunk, ugyanis energiája a Moseley-törvény [Mos13] alapján a vizsgált atomra lesz jellemző. Attól függően, hogy az ionizáció melyik héjon ment végbe, és melyik magasabb héjról töltődött be a vakancia, beszélünk K_α , K_β , L_α , L_β , L_γ , ... karakterisztikus röntgensugárzásról (3.3.1. ábra).



3.3.1. ábra A fő K és L átmenetek [Joh88].

A lítiumtól az uránig terjedő elemek K_α és K_β vonalainak energiája a 0,05-111 keV, míg a cinktől az uránig terjedő elemek L_α , L_β és L_γ vonalainak energiája a 1-21,5 keV energiatartományba esik. Ilyen energiájú karakterisztikus röntgensugárzás detektálásra legtöbbször a lítium-driftelt szilícium (SiLi)

detektorokat, ritkább esetben germánium detektorokat alkalmaznak. Egy korszerű berillium ablakos Si(Li) detektorral a nátriumnál kisebb rendszámú elemek nem vizsgálhatók, mert K_{α} röntgenvonalaik energiája olyan kicsi, hogy a detektor ablakában elnyelődnek. A detektor detektálási határfoka a nehéz elemek K_{α} röntgenvonalaire drasztikusan lecsökken, így körülbelül 47-nél nagyobb rendszámú tartományban K-vonalak helyett L-vonalakat detektáljuk. Így nátriumtól az uránig terjedő elemek vizsgálhatóak ilyen detektorral. Ultravékony polimer ablakos detektorral a nátriumnál kisebb és bóról nagyobb rendszámú elemek is kimutathatók és ezáltal a berillium és polimer ablakos detektorok együttes alkalmazásával bóról az uránig a teljes periódusos rendszer lefedhető [Uzo01].



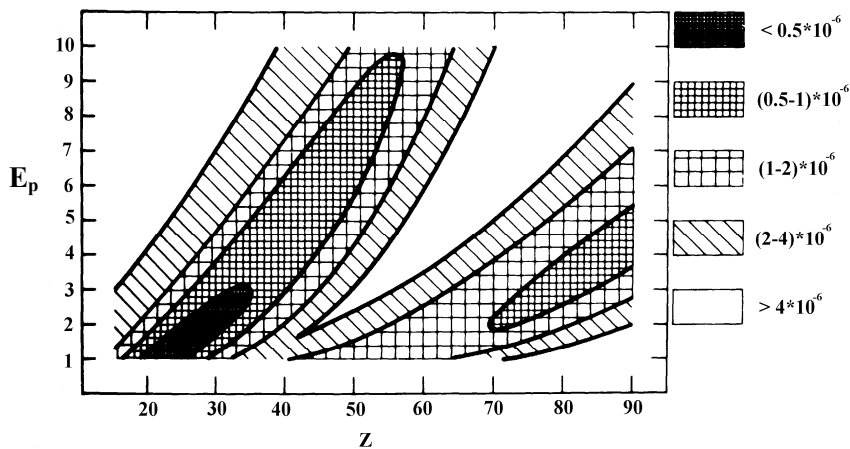
3.3.2. ábra Finom módusú aeroszol PIXE spektruma.

A mai korszerű Si(Li) detektorok energiafeloldása ~ 130 eV, amely a mangán 5,9 keV energiájú K_{α} csúcsának félértékszélessége. Ez azt jelenti, hogy a spektrumban nagyon jól szétválnak az egymáshoz nagyon közel eső

röntgenvonalak is. Ezt mutatja a 3.3.2. ábrán látható légköri aeroszol PIXE spektruma is.

Egy adott mátrixban, az elem adott mátrixra vonatkozó detektálási határának nevezzük azt a koncentrációt, amelyre a kapott válaszjel átlaga az alapvonal szórásának háromszorosa (3σ), amely egy analitikai módszernek talán a legfontosabb jellemzője. A detektálási határt ki lehet fejezni abszolút módon, azaz tömegben, vagy relatív módon, azaz koncentrációban, amelyet általában $\mu\text{g/g}$ -ban vagy ppm-ben (10^{-6} g/g) adnak meg. A 3.3.3. ábrán egy vékony szerves minta minimálisan detektálható koncentrációi vannak ábrázolva a protonenergia és rendszám függvényében [Joh88]. Jól látszik az ábráról az is, hogy a PIXE a $20 < Z < 35$ és a $75 < Z < 85$ rendszám tartományba eső elemekre a legérzékenyebb, amelybe a biológiai és geológiai kutatások szempontjából fontos nyomelemek zöme is tartozik. A módszer relatív érzékenysége 10^{-6} - 10^{-7} g/g, a minimálisan detektálható anyagmennyiség 10^{-9} - 10^{-12} g, természetesen a minta jellegétől, vastagságától és a nyalábmérettől függően. A meghatározás relatív hibája 5-10%.

3.3.3 ábra Minimálisan detektálható koncentrációk g/g-ban a rendszám (Z) és a proton energia (MeV-ben) függvényében egy vékony szerves minta esetében [Joh88].



A 3.3.3. ábrán az is jól látható, hogy az optimális érzékenység kisenergiájú, vagyis 2-4 MeV közötti protonbombázás esetén érhető el, ami azt jelenti, hogy a kisenergiájú gyorsítók, mint pl. Van de Graaff (VdG) gyorsítók kitűnően alkalmasak PIXE módszer alkalmazásához.

PIXE módszerrel történő analízisnek további előnyei a következők:

- kis anyagszükséglet,
 - vastag minta esetén 50-100 mg,
 - vékony minta esetén $\sim 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$;
- a legtöbb minta nem igényel különösebb előkészítést a mérés előtt;
- gyors, vagyis a spektrum gyűjtési ideje általában néhány perc és fél óra között változik;
- roncsolásmentes (biológiai mintáktól eltekintve), így lehetővé válik a PIXE-vel vizsgált minták más módszerekkel való további analízise, valamint értékes minták, mint pl. művészeti és régészeti minták vizsgálata;
- mikronyalábbal is végezhetünk PIXE analízist nukleáris mikroszondákkal, amellyel 10^{-15} - 10^{-16} g detektálási határ is elérhető;
- szabad levegőre kihozott nyaláb esetén is alkalmazható.

A PIXE módszer fő célja a vizsgált minta elemi összetevőinek relatív vagy abszolút koncentrációinak meghatározása. Jól meghatározott összefüggés áll fenn a spektrumban megjelenő K és L röntgensúcsok alatti nettó terület és a mintában lévő elemek mennyisége között, ami lehetővé teszi a mennyiségi analízist. Mivel az ionizációs hatáskeresztmetszetek jól számolhatók, a kísérleti elrendezés paraméterei és a begyűjtött osztályozás ismeretében az elemkoncentrációk meghatározhatóak (abszolút koncentráció meghatározás).

Az irodalomból számos PIXE kiértékelő program ismert, mint pl. HEX, AXIL, GUPIX [Max89], PIXAN [Cla87], PIXYKLM. Az ATOMKI-ban folyó

PIXE mérésekhez az intézetben kifejlesztett PIXYKLM [Zol88, Sza89, Sza93] programcsomagot használjuk, amely többek között az alábbiakat végzi el:

- a spektrum illesztését;
- a koncentrációsámítást;
- számolja az ionizációs és effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszeteket a K, L, M vonalakra;
- figyelembe veszi az alábbiakat:
 - másodlagos gerjesztési folyamatok,
 - pile-up effektus,
 - escape (megszökési) effektus,
 - jelfeldolgozó rendszer holtideje.

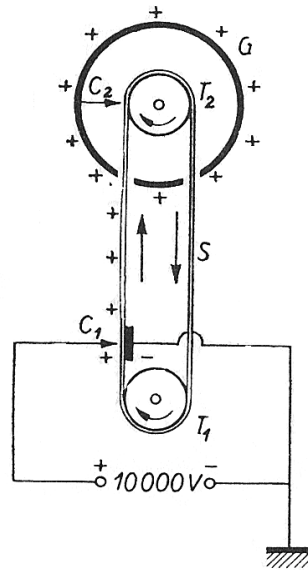
Pile-up effektus akkor jön létre, ha két röntgenfoton elegendően rövid intervallumon belül érkezik a detektorba ahhoz, hogy azokat a rendszer úgy dolgozza fel, mintha az eredeti két foton energiájának összegével egyenlő energiájú foton érkezett volna.

Escape (megszökési) effektuson a következőt értjük: a detektor felületének közelében végbemenő fotoelektromos kölcsönhatás következtében keletkezett K röntgensugárzás megszökése, amelyek az eredeti fotonenergiánál a szilícium K energiájával kisebb energián jelennek meg a spektrumban.

3.4 A PIXE mérőrendszer

Az értekezésben szereplő méréseket az ATOMKI 5 MV-os VdG gyorsítóján [Kol79] végeztük. A Van de Graaff gyorsító egy elektrosztatikus részecskegyorsító (3.4.1. ábra). A motorral meghajtott T_1 és T_2 tárcsákon körülfutó, selyemből vagy alkalmas más szigetelőanyagból készült S szalagot néhány kV feszültségű C_1 csúcs tölti fel. A töltés a szalagról a C_2 túsoron keresztül a szigetelt G elektród külső felületére kerül. E folyamat addig tölti az

elektródát, amíg el nem éri a rendszer az átütési szilárdságát, vagy amíg a veszteségi áram meg nem haladja a töltő áramot. Veszteségi áramon a szigetelő felületén, a gyorsítócső ellenállás-osztóláncán folyó áram és a részecskeáram összegét értjük. Az átütési szilárdság növelésére a gyorsítót olyan tartályba helyezik, amely nagy nyomású és nagy átütési szilárdságú szigetelő gázzal van feltöltve, ami általában N_2 és CO_2 gáz meghatározott arányú keveréke [Sim73, Bud94].



3.4.1. ábra Van de Graaff generátor. T_1 és T_2 a tárcsákat, S a szigetelő anyagból készült szalagot, C_1 a feltöltő esűcsot, C_2 a tűsört és G a szigetelt elektródát jelöli [Bud94].

Az ATOMKI maximálisan 5 MV terminálfeszültségű gyorsítója által előállított töltött részecske-nyalábot egy analizáló mágnes segítségével térítjük vízszintes pályára, amely egyúttal a töltött részecskék tömeg szerinti szeparálását is elvégzi. Ezt követi egy előfókuszálás, majd a nyalábot a kapcsolómágnes segítségével valamelyik nyalábcatornába irányítjuk. A nyalábcatornák nevüket az analizált nyaláb irányával bezárt szögük alapján kapták. Ennek alapján

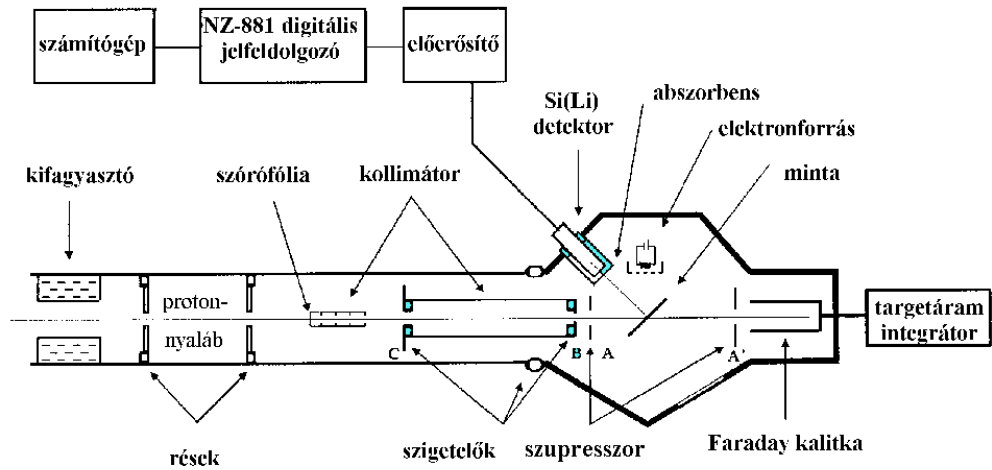
beszélünk jobb és bal 45°-os, jobb és bal 30°-os és 0°-os nyalábcatornákról (3.4.2. ábra).



3.4.2. ábra Az ATOMKI 5 MV-os VdG gyorsítójának nyalábcatornáit és mérőhelyeit.

A PIXE mérőrendszer [Bor97] a bal 45°-os nyalábcatornáján helyezkedik el, amelynek sematikus rajza a 3.4.3. ábrán látható. A mérésekhez általában 2 MeV energiájú protonnyalábot használunk, mert ez az energia a háttér és a kimutatható koncentráció szempontjából is optimálisnak tekinthető. A protonnyaláb egy réspáron, egy 0.51 μm vastagságú nikkell szórófolián és cserélhető blendés kollimátorokon keresztül jut a mintára, így kapjuk meg a megfelelő nyalábméretet és a teljes nyalábkeresztmetszet feletti egyenletes intenzitáseloszlást. A minta a nyalábiránnyal 45°-os szöget zár be. A mintából kilépő röntgensugarakat a nyalábirányhoz képest 135°-ban elhelyezett Si(Li) röntgendetektorral mérjük. Ha a kis energiájú intenzív röntgenvonalakat ki akarjuk szűrni annak érdekében, hogy a magasabb rendszámú, de jóval kisebb

koncentrációban előforduló nyomelemeket is észlelhessük, a céltárgy és detektor közé megfelelő abszorbens fóliát helyezhetünk el.



3.4.3. ábra Az ATOMKI PIXE mérőrendszerének sematikus rajza [Bor97].

Annak érdekében, hogy a bombázó protonnyaláb intenzitását pontosan tudjuk mérni vékony és vastag minta esetében egyaránt, a mérőkamra a nyalábcatornához képest teljesen le van szigetelve, így maga a kamra egy Faraday-kalitkának tekinthető. Továbbá a mintából kilépő szekunder elektronok, valamint a szórt protonok árammérést befolyásoló hatását a kollimátorrendszer blendéire adott megfelelő pozitív és negatív feszültségek szüntetik meg. Szigetelő minta esetében a minta feltöltődését akadályozza meg, és ezáltal a háttér megnövekedését, a vele szemben elhelyezett elektronforrás. A detektor adta jelek az előerősítóből az NZ-881 digitális jelfeldolgozóba [Lak90, Lak91] és sokcsatornás analizátorba kerülnek.