



LUND UNIVERSITY

Grundämnessammansättning i olika partikelstorleksfraktioner av den atmosfäriska aerosolen

Lannefors, Hans; Hansson, Hans-Christen; Akselsson, Roland; Johansson, Thomas B

1978

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Lannefors, H., Hansson, H.-C., Akselsson, R., & Johansson, T. B. (1978). *Grundämnessammansättning i olika partikelstorleksfraktioner av den atmosfäriska aerosolen*. (Lägesrapport för anslag SNV 7-147 inom projektet "AEROSOLSAMMANSÄTTNING" juli 1975 - januari 1976; Vol. LUTFD2/(TFKF-3011)/1-36/1978). Institutionen för Kärnfysik, Lunds Tekniska Högskola.

Total number of authors:

4

General rights

Unless other specific re-use rights are stated the following general rights apply:

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Read more about Creative commons licenses: <https://creativecommons.org/licenses/>

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

LUND UNIVERSITY

PO Box 117
221 00 Lund
+46 46-222 00 00

LUTFD2/(TFKF-3011)/1-36/1978



GRUNDÄMNESSAMMANSÄTTNING I OLIKA PARTIKELSTORLEKSFRAKTIONER AV DEN ATMOSFÄRISKA AEROSOLEN

Lägesrapport för anslag SNV 7-147 omfattande arbete utfört inom
projektet "AEROSOLSAMMANSÄTTNING" under juli 1975 - januari 1978

H. Lannefors, H-C Hansson, R. Akselsson och T B Johansson

Inst f Kärnfysik

Lunds Tekniska Högskola

Dokumentutgivare

Inst f Kärnfysik
Lunds tekniska Högskola
Hans Lannefors

Dokumentnamn

Lägesrapport

Utgivningsdatum

780331

Dokumentbeteckning

LUTFD2(TFKF-3011)/
Ärendebeteckning 136 /1978
Anslag SNV nr 7-147

Handläggare

Författare

H Lannefors, H-C Hansson,
R Akxelsson, T B Johansson

Statens Naturvårdsverk

Dokumenttitel och undertitel

Lägesrapport för anslag 7-147 SNV, omfattande arbete utfört inom projektet "AEROSOLSAMMANSÄTTNING" juli 1975-januari 1978.

Referat (sammandrag)

Beskrivning ges av analysteknik (protoninducerad röntgenstrålning), provtagningsteknik (kaskadimpaktor av Battelle-typ) och provberedningsteknik.

Utfört arbete i form av provbehandlingsförbättringar, konstruktion och förbättring av provtagare, bestämning av lämpliga analysparametrar samt uppbyggnad av ett dataprogramsystem presenteras.

Sammanställning av resultat i form av beräknade medelvärden i klasser efter luftmassans historia redovisas.

Referat skrivet av

Förf

Förslag till ytterligare nyckelord

Protoninducerad röntgenstrålning, bakgrunds aerosol, trajektorier, aerodynamisk partikeldiameter

Klassifikationssystem och -klass(er)

Indextermer (ange källa)

Omfång

Övriga bibliografiska uppgifter

Språk

Sv

Sekretessuppgifter

ISSN

ISBN

Dokumentet kan erhållas från

Inst f Kärnfysik, LTH

Mottagarens uppgifter

Sölvegatan 14, 223 62 LUND

Pris

Blankett LU 11:25 1976-07

<u>INNEHALLSFÖRTECKNING</u>	sid
Inledning	1
Historik	1
Projektets tidsuppläggning	2
Analysteknik	5
Kontroll och korrigeringar av analysen	7
Provtagnings teknik	11
Provberedningsteknik	12
UNDER PROJEKTET UTFÖRT ARBETE	15
Provbehandlingsförbättringar	15
Konstruktion och förbättring av provtagare	16
Acceleratorinkörningar	18
Datorprogram för sammanställning och utvärdering	20
PRELIMINÄRA RESULTAT	22
Samarbetsprojekt	32
Presentation och dokumentation	32
FORTSATT ARBETE OCH UTVECKLINGSMÖJLIGHETER	33
FINANSIERING	34
REFERENSER	35

GRUNDÄMNESSAMMANSÄTTNING I OLIKA PARTIKELSTORLEKSFRAKTIONER AV DEN ATMOSFÄRISKA AEROSOLEN

Lägesrapport till SNV, jan 1978. (Kontraktsnummer 7-147/75-76-77)

PIXE-metoden erbjuder stora och unika möjligheter för rationell analys av partikulära luftföroreningar. För att dessa möjligheter ska kunna utnyttjas tillfullo krävs speciell provinsamlingsteknik, goda rutiner för provberedning, analys och utvärdering.

I denna lägesrapport redogörs för de rutiner som används för närvarande och för det utvecklingsarbete, som med stöd från SNV utförts av PIXE-gruppen i Lund för att förbättra rutiner för insamling, analys och resultatutvärdering sedan SNV projektet "Aerosolsammansättning" påbörjades budgetåret 1975/76.

Resultat från undersökningar vars målsättning varit att studera aerosolsammansättningar, källor, spridningsvägar och deposition ges endast i ringa grad i denna rapport. För sådana resultat hänvisar vi till ref 1 och 2 samt till kommande slutrapporter behandlande delprojekt "Ettårsstudie av aerosolsammansättningen i ett renluftsområde (Velen)" (vilken blir klar i sommar) och delprojekt "Långväga transporter av luftburna partiklar" (kommer att slutföras under nästa budgetår).

Historik

PIXE-metod introducerades i Lund 1970 (ref 3). Metoden har sedan vidareutvecklats i Lund och användes nu vid upp mot 100 laboratorier världen över. Partikulära luftföroreningar identifierades mycket snabbt som det kanske fördelaktigaste tillämpningsområdet och stora forskningsprogram uppbyggda kring PIXE inom aerosolkemiområde pågår sedan flera år bl a i Tallahassee (Florida), Davies (California) och Provo (Utah).

SNV-projektet, "Aerosolsammansättning", startades budgetåret 1975/76 på initiativ av docent Lennart Granat, Meteorologiska Institutionen vid Stockholms Universitet

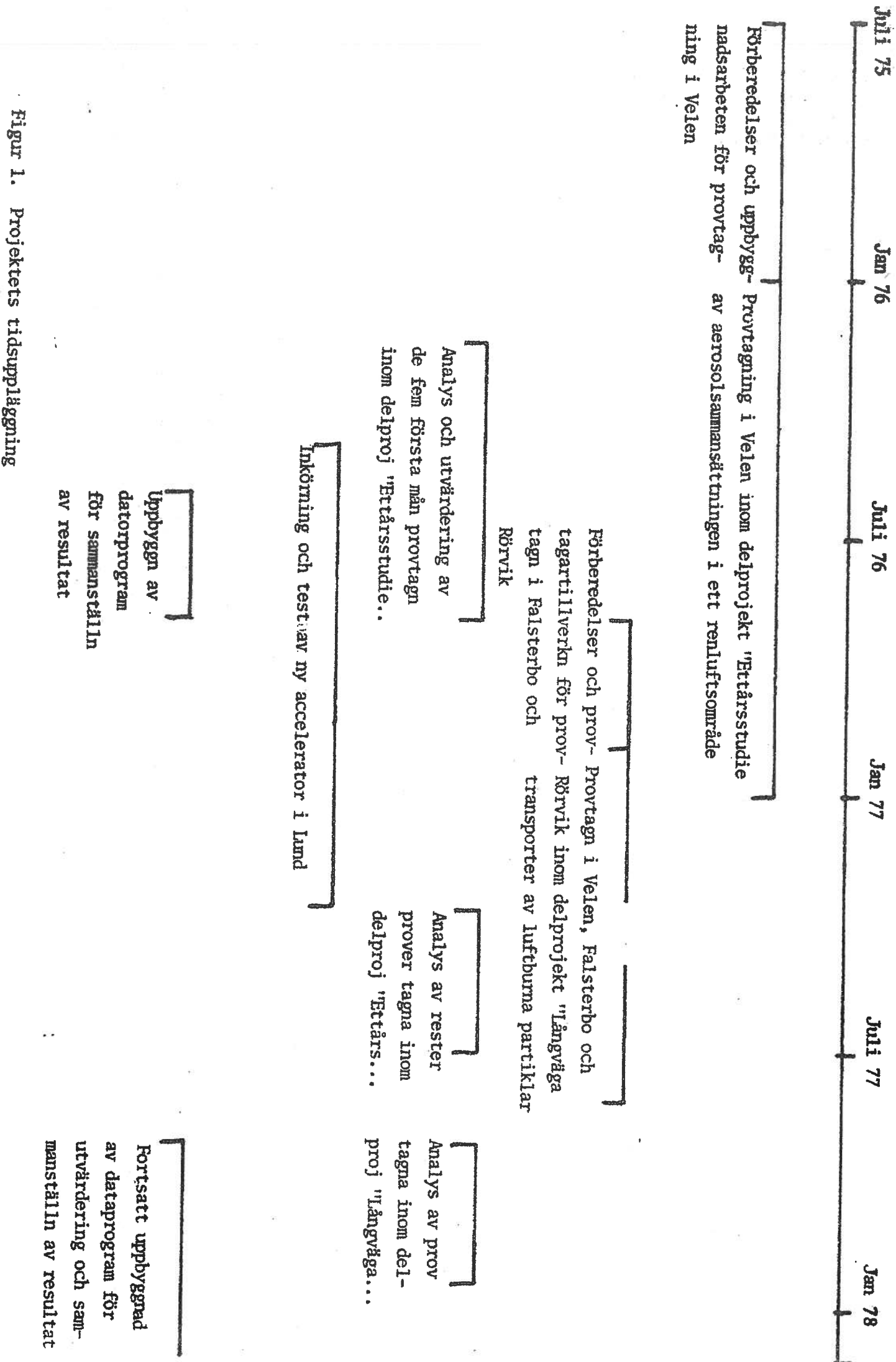
och docent Thomas B Johansson, Institutionen för Kärnfysik vid Lunds Tekniska Högskola. Civ. ing. Bertil Rudell arbetade inom projektet t o m april månad 1976. Civ. ing. Hans Lannefors började arbeta med projektet i maj 1976 samt övertog ansvaret som sökande och projektledare, med stöd av docenterna Granat och Johansson fr o m budgetåret 1976/77. Civ ing H-C Hansson deltar i projektet sen november 1976.

Projektets tidsuppläggning

Ett projekt innefattande provtagning i ett renluftsområde under en årscykel samt provtagning för studium av långväga transporter under ytterligare sex månader går självklart ej att genomföra på ett och ett halvt budgetår. Förberedelser (innefattande införskaffande och tillverkning av utrustning), medelsansökningar, rapportskrivning, analys och utvärdering (omfattande bl a skapande av nya rutiner för att ta hand om all information) är tidskrävande arbeten vilka alla är nödvändiga för att projektet ska kunna genomföras. Viktigare hållpunkter för projektarbetet finns inprickade i figur 1.

Förberedelser och uppbyggnadsarbeten för provtagningen i Velen innefattade resande av mast och inredning av provtagarbod (gjordes av MISU). Kaskadimpaktorer (2 st) tillverkades, testades samt monterades i Velen. Härefter kunde provtagningarna starta den 26 december 1975. Dessa genomfördes sedan utan större problem och provtagning under ettårscykel avslutades i slutet av december 1976. Analys av prov tagna under de fem första månaderna i Velen utfördes vid Nils Bohr Institutet i Köpenhamn eftersom ny accelerator var under installation i Lund. Utvärdering och resultatsammanställning av nämnda analyser utfördes under sommaren och hösten 1976. Resultaten redovisades i två publikationer (ref 1,2) och tre konferansföredrag.

Inför provtagningarna för studie av långväga transporter av luftburna partiklar tillverkades ytterligare två kaskadimpaktorer, vilka modifierades något för att förenkla provbytesproceduren. Provtagningsplatser utvaldes (Falsterbofyr samt IVL:s mätstation i Rörvik) och provinsamlare monterades. Provtagningen startade i början av december 1976, gjorde



Figur 1. Projektets tidsuppläggning

uppehåll en och en halv månad (halva mars och hela april, 1977) samt fick avslutas i början av augusti 1977 vilket var tidigare än planerat då medel för fortsatt provinsamling saknades.

Installation, inkörning och tester av den nya elektrostatiska (tandem)acceleratorn i Lund visade sig vara mycket tidskrävande. I samband med acceleratorbytet konstruerades en ny PIXE-uppställning vilken också installerades och testades. Under april månad 1977 kunde de första rutinmässiga PIXE-analyserna i Lund köras med den nya acceleratoren.

Analys av de sista sju månaders prover tagna under "Ettårsstudie av aerosolsammansättningen i ett renluftsområde" utfördes i Lund under våren 1977. Primära datorberäkningar på analysresultaten utfördes under sommaren 1977.

Ur prover tagna inom delprojektet "Långväga transporter av luftburna partiklar" valdes med hjälp av bl a trajektorier ut ett trettiotal impaktorprover representerade möjliga episodtillfällen samt renluftsreferenser, från vardera Velen, Falsterbo och Rörvik. Analys av dessa utfördes under hösten och de primära datorberäkningarna av analysresultaten har just avslutats.

Datorprogram vilka ska ligga till grund för den fortsatta utvärderingen har under hösten och vintern 1977/78 tagits fram och testats. Med datamaterial innehållande 10 000 tals mätvärden blir användande av dator en nödvändighet för att kunna behandla analysresultaten på ett någorlunda rationellt sätt.

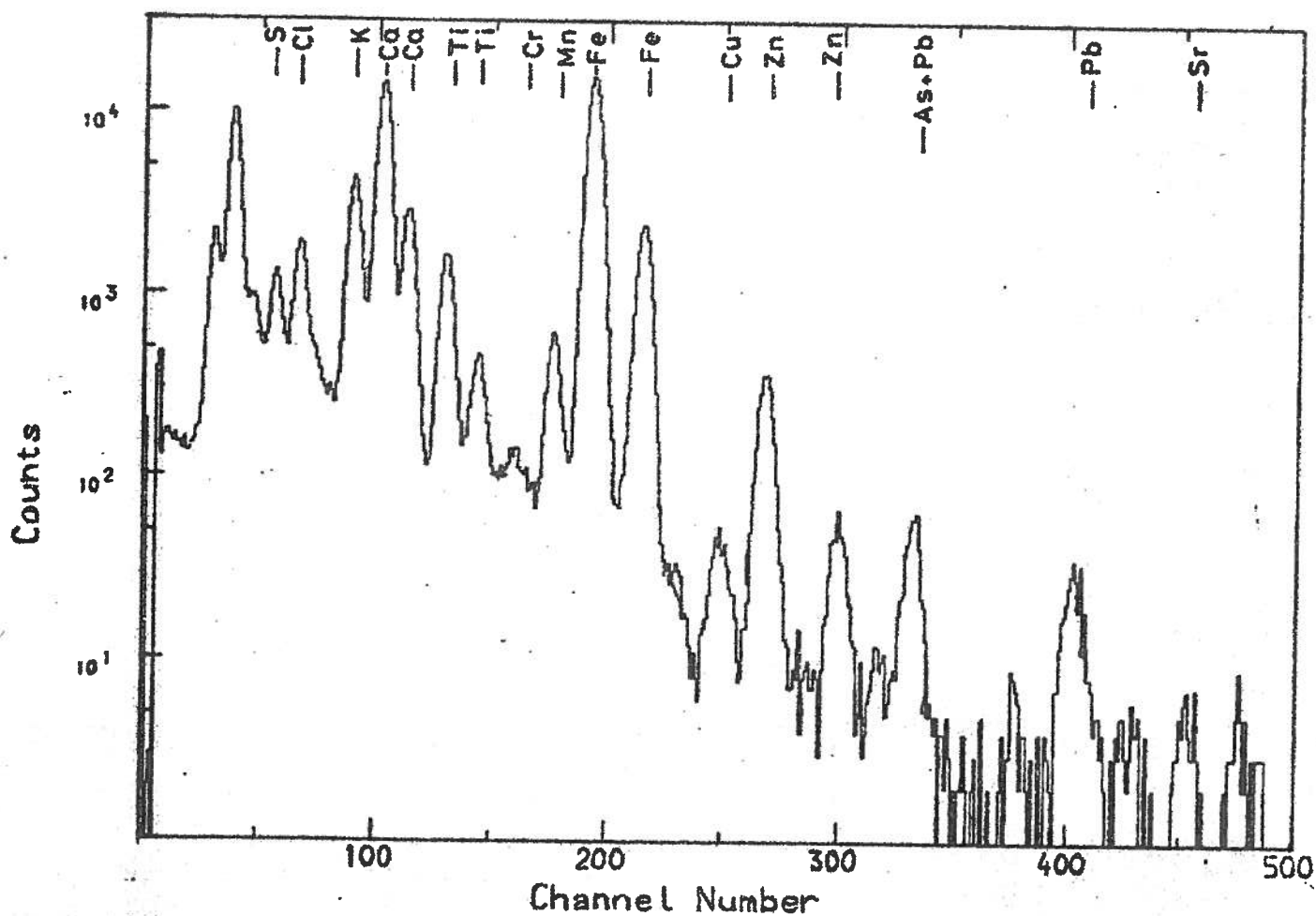
Sammantaget innebär ovanstående att resultat och framtagna datorprogram nu föreligger i ett sådant skick att slutlig utvärdering och tolkning av delprojekt "Ettårsstudie av aerosolsammansättningen i ett renluftsområde" kan påbörjas. Slutrapport på detta delprojekt kommer att skrivas i slutet av innevarande budgetår. Slutrapportering av delprojekt "Långväga transporter av luftburna partiklar" avses utföras under budgetåret 1978/79.

Analysteknik

PIXE, vilket står för engelskans "Particle Induced X-ray Emission-analysis" (partikelinducerad röntgenstrålningsanalys) är en metod för simultan analys av grundämnena tyngre än fosfor i små mängder (ref 4).

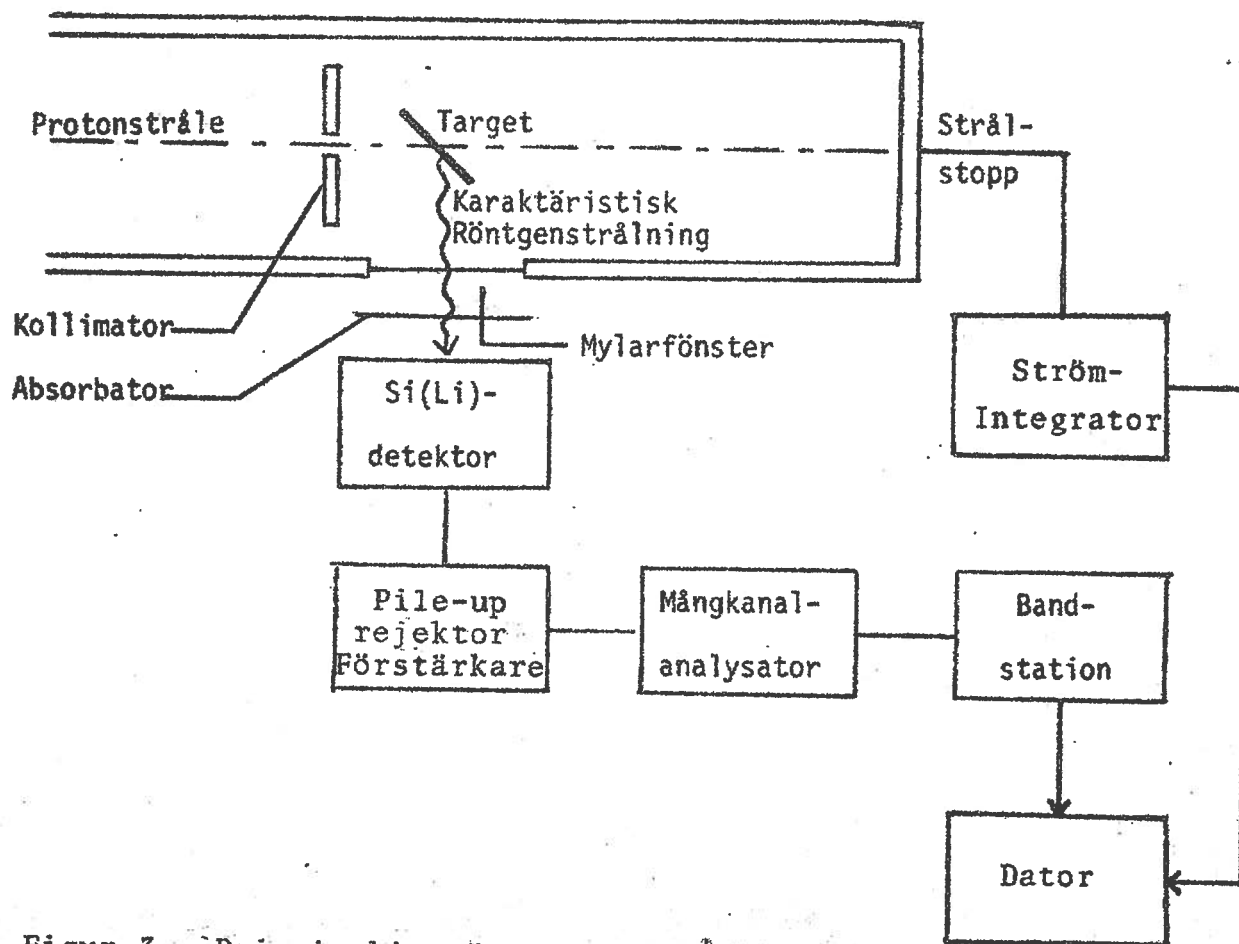
Metoden bygger på att då accelererade partiklar (vanligen protoner eller helium-kärnor) interakterar med ett prov så kommer röntgenstrålning att emitteras. Energin hos denna strålning är beroende av vilket ämne som givit upphov till strålningen. Intensiteten av viss röntgenstrålning är proportionell mot i provet ingående mängd av motsvarande ämne. Ovanstående gäller under vissa förutsättningar. I fall då dessa ej är uppfyllda får korrektioner vidtagas (beskrives senare).

Från provet emitterad röntgenstrålning detekteras med en halvleder detektor. Ackumulering av pulser från detektorn sker i en mångkanalanalysator, vilket resulterar i ett röntgenspektra (se fig 2).



Figur 2. Röntgenspektrum

Då analys av ett prov avslutats lagras dess röntgenspektrum på magnetband. Slutlig omvandling av karakteristiska toppar i spektret till mängder av respektiva ämnen sker med hjälp av dator (primära datorberäkningar). Analysproceduren illustreras i fig 3.



Figur 3. Principskiss över analysproceduren

Karakteristika för PIXE-metoden anges nedan:

FÖRDELAR

- Grundämnen tyngre än fosfor erhålles samtidigt (ämnen behöver ej specificeras före analys)
- Låga detektionsgränser för ämnen intressanta i aerosol-studier (ng eller lägre)
- Icke förstörande analys
- Snabb, f n 3-5 min vid rutinanalys av aerosolprover
- Relativt billig (f n 150 kr/prov vid uppdragsanalys eller ca 10 kr/element i aerosolprov).

NACKDELAR

Information erhålles endast om grundämnet - ej dess kemiska förening

Lättflyktiga ämnen typ Hg svårare att analysera

Tunt prov (mindre än ca 2 mg/cm^2) annars endast ytanalys.

Med undantag av proven från de 46 första impaktorinsamlingarna i Velen, vilka analyserades vid Niels Bohr-institutet i Köpenhamn, har alla analyser utförts i Pelletronlaboratoriet vid Inst. för Kärnfysik vid Lunds Tekniska Högskola.

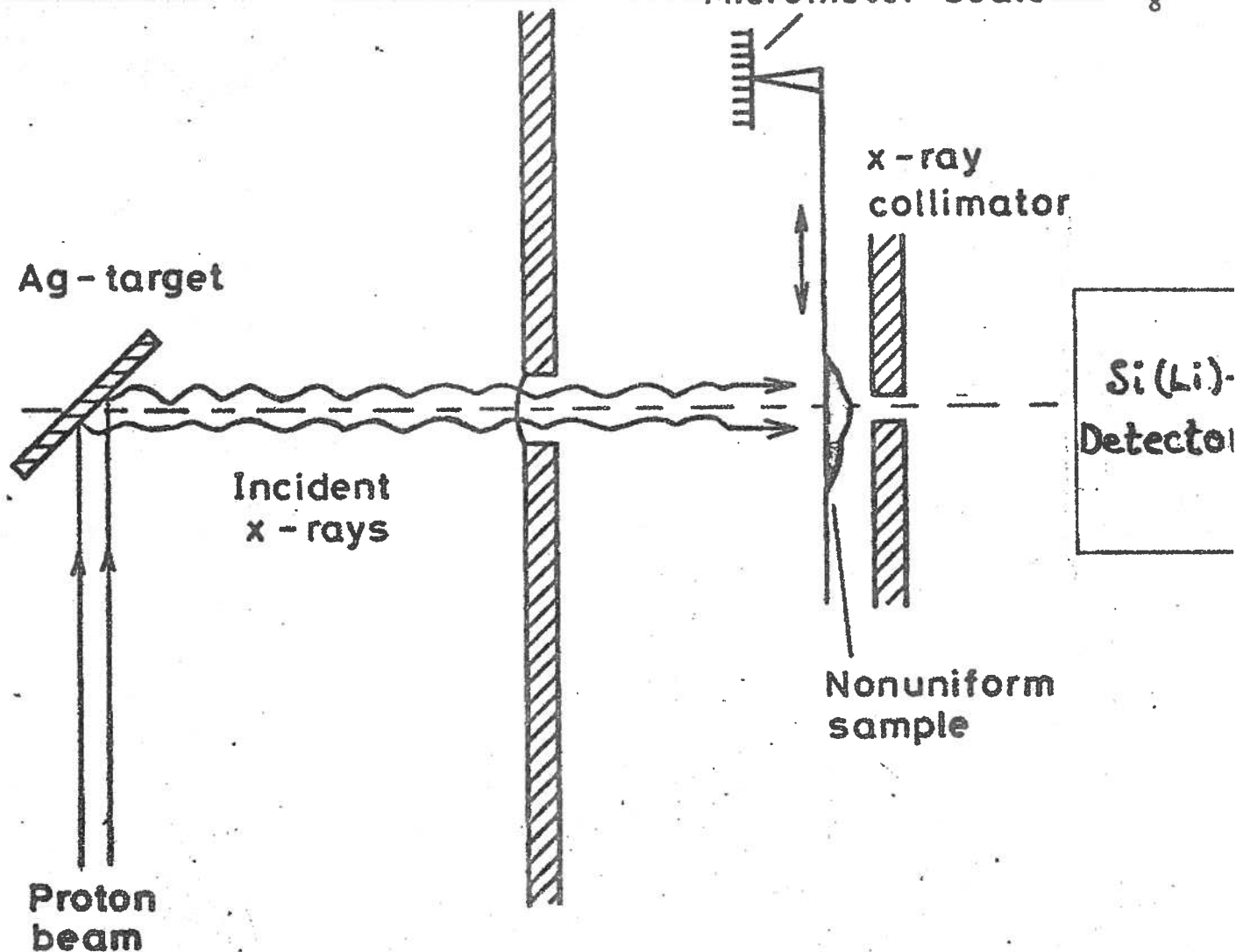
Kontroll och korrigeringar av analysen

Kontroll av analysuppställningen göres vid alla rutinmässiga körningar genom att analys av tre standards med känt ämnesinnehåll inleder samt avslutar analysen av varje magasin med prover (37 st). Dessa standards är så valda att de visar att både hög- och lågenergetisk röntgenstrålning analyseras korrekt.

Beräkning av standardprovens ämnesinnehåll göres direkt. Härigenom kontrolleras (och eventuellt tillrättas) analysuppställningen innan analys av proverna påbörjas.

Korrektion av analysresultat får göras då provet är tjockare än ca 1 mg/cm^2 på det tjockaste stället, ty absorption av lågenergetisk röntgenstrålning samt protonnedbromsning med ändrade jonisationstvärnsnitt som följd påverkar då analysresultaten menligt. Eftersom ett impaktorprov kan approximeras med en liten trubbig kon, som sitter på ett polystyrenfolium, måste höjdbestämning göras via mätning av i provet maximal absorption av känd röntgenstrålning. Detta göres genom att bestråla t ex en silverplatta med protoner, varigenom både silver L och K-röntgen erhålles.

På detektorn sättes en hållare vari provet vars tjocklek ska bestämmas, fastsättes. Precis framför provet sättes en tantalplatta (se fig 4) med ett ytterst litet hål i (diameter = 0.15 mm).



Figur 4. Provtjockleksuppmätning

Tantalplattan är genom två mikrometer skruvar flyttbar i två mot varandra vinkelräta riktningar. Genom att flytta tantalplattan framför provet och detektera silverstrålningen genom provet, kan toppen på provet dvs där intensiteten av silver L-strålningen är lägst inställas. Mätningar av absorptionen av silver-strålning i riktning utifrån provtoppen (dvs provmitt) ger konsidans lutning varmed konens basyta kan bestämmas. Sådana mätningar har gjorts på ett trettiotal olika belastade prover. Klassifiering av alla av oss tagna prover har härefter gjorts genom jämförelse med de prover vars tjocklek mätts upp.

En uppskattning av den prov matris som den atmosfäriska aerosolen (finpartikelfraktion) utgör i ett renluftsområde, behövs för att kunna utföra eventuella röntgenabsorptions- och protonnedbromsningskorrelationer. Resultat från mätningar av bl a Husold (ref 5), Granat (ref 6) och Rahn (ref 7)

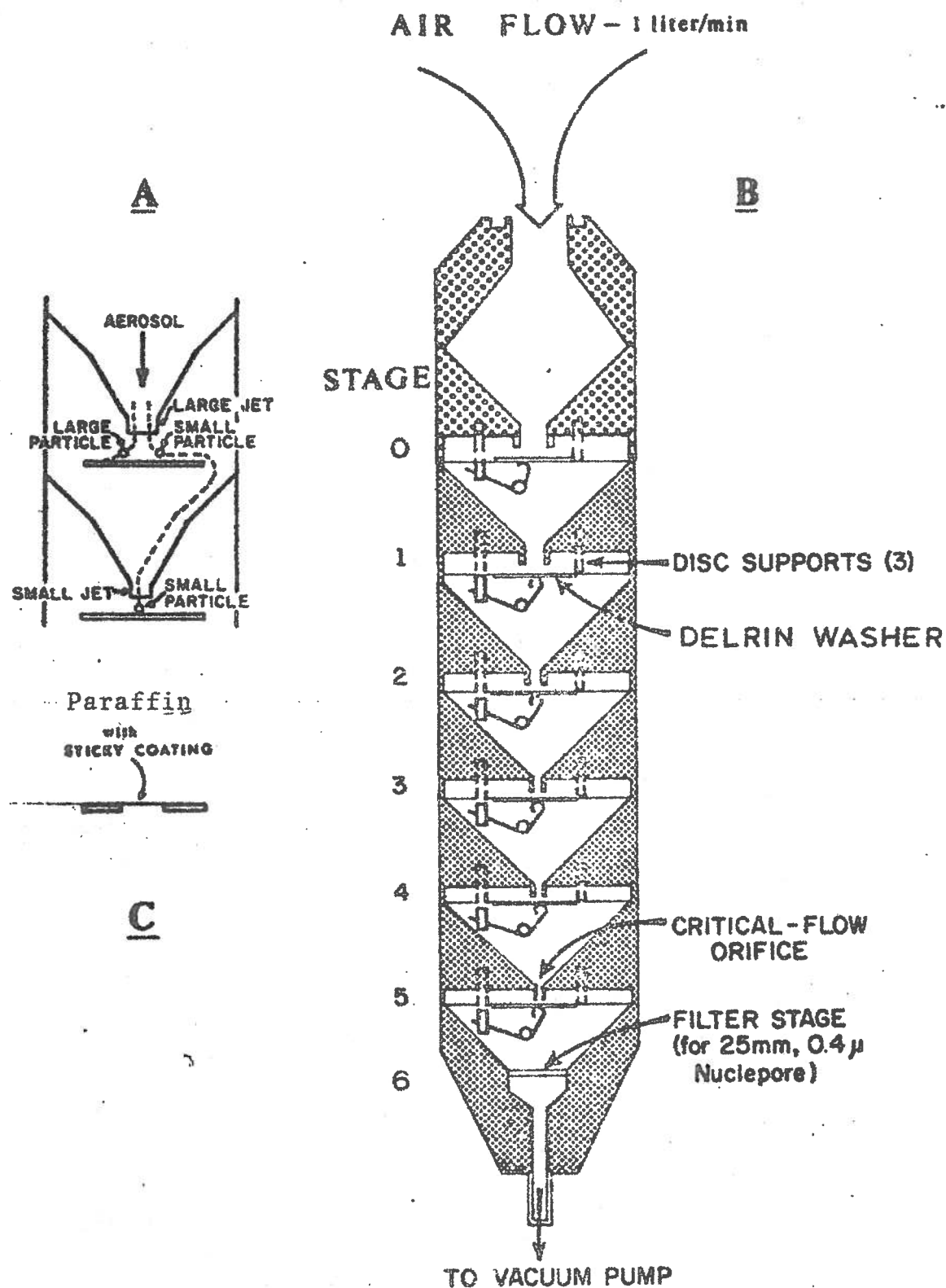
ger matrisen följande sammansättning: 38% O, 25% C, 13% S, 13% N, 3% H plus ett antal komponenter på procentnivå eller lägre. Hur en variation i provmatrisens sammansättning påverkar korrektionernas storlek beror av vilka ämnen som avviker från den antagna matrisen. Grovt kan sägas att en relativ avvikelse på några tiotal procent av huvudkomponenterna i matrisen medför ett relativt fel, i totala korrektionsfaktorn på några procent.

Tabell 1 visar korrektionsfaktorer för ett 2 mg/cm^2 högt konformigt prov med basytans diameter 0.65 mm, under antagande av ovanstående provmatris.

Tabell 1 Korrektionsfaktorer för ett konformigt prov 2.1 mg/cm^2 högt med basytans diameter 0.65 mm

	Korr pga röntgen abs	Korr pga protonnedbromsn	Total korrektion
S	1.22	1.02	1.24
Cl	1.31	1.02	1.33
K	1.17	1.03	1.20
Ca	1.13	1.03	1.16
Ti	1.08	1.04	1.12
U	1.06	1.04	1.10
Cr	1.05	1.05	1.09
Mn	1.04	1.05	1.08
Fe	1.03	1.05	1.08
Ni	1.02	1.06	1.07
Cu	1.02	1.06	1.07
Zn	1.02	1.06	1.07
Br	1.01	1.07	1.07
Pb	1.01	1.07	1.07

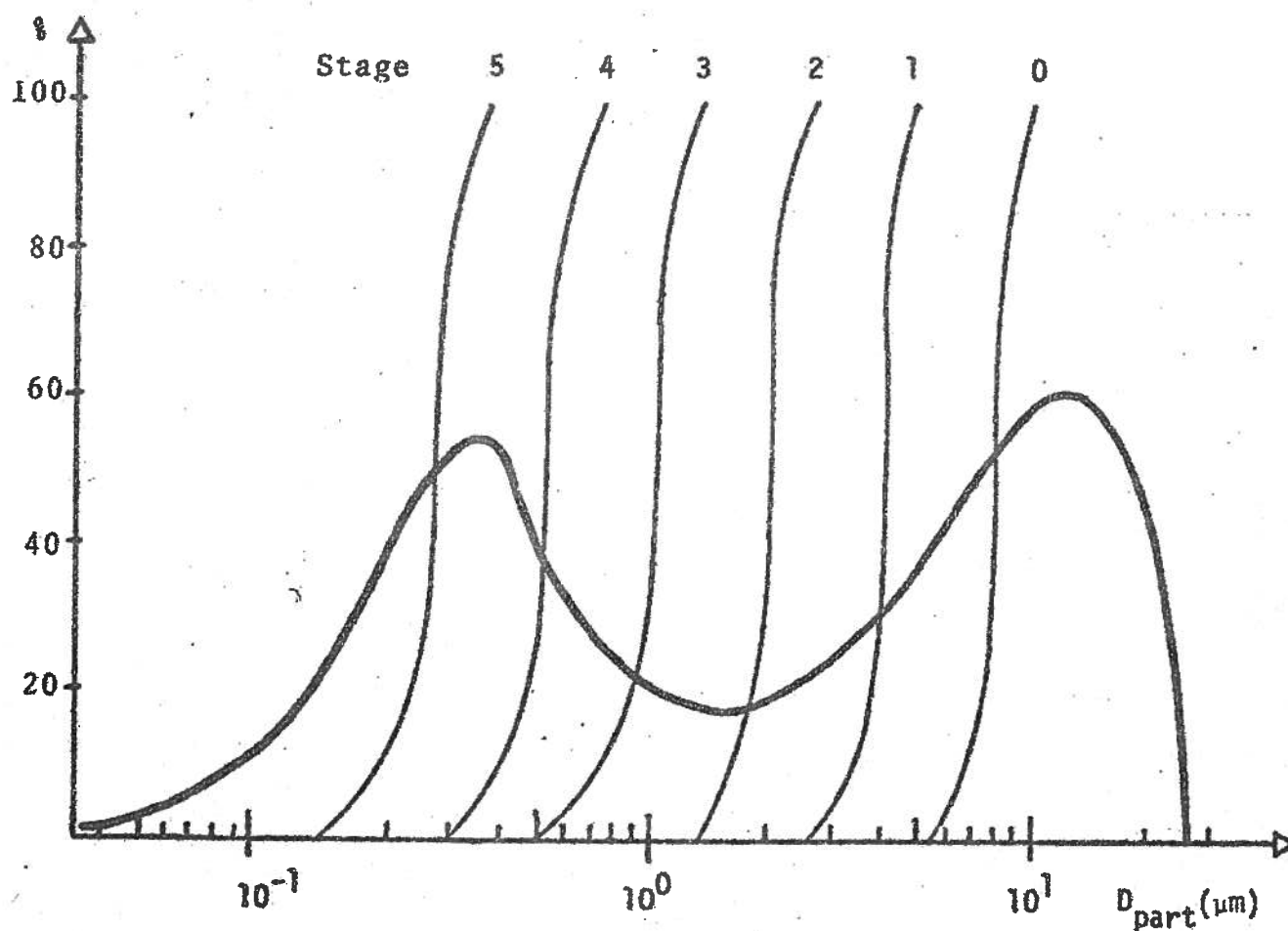
Lättare ämnen korrigeras alltså mer vid tjockare prov. Då klassificeringen av proverna utgör ett ganska osäkert moment och absorptionsmätningar på alla prover i ett projekt av denna storleksordning ej låter sig göras är det en fördel om proverna ej är överbelastade. Av de prover som tagits inom aerosolsammansättningsprojektet är det endast ett fåtal som varit av tjockleken 2 mg/cm^2 eller mer.



Figur 5. Kaskadimpaktor av Battelle-typ

Provtagningsteknik

Optimalt utbyte av provanalys erhålles självklart genom en anpassning av provinsamlingsutrustningen till den analysteknik som används. Genom PIXE-metodens känslighet behövs endast något 10-tal mikrogram prov insamlas. Detta gör att små (single orifice) kaskadimpaktorer (flöde 1 l/min) av Battelle-typ (se fig 5) kunnat användas. Ett extra steg för de största samt ett bottenfilter för de minsta partiklarna kompletterar den ursprungliga konstruktionen. Avskiljnings karakteristika för impaktorns sex impaetionssteg illustreras i fig 6.



Figur 6. Battelle impaktor cut-off karakteristika för impaktionsstegen, under antagande omsfäriska partiklar med tätheten 1 g/cm^3 . En bimodal massfördelning (icke skalenlig), typisk för urban aerosol är också inritad.

Denna impaktor är mycket lämplig vid mätningar i den atmosfäriska aerosolen, vilket framgår av figur 6 som också visar en bimodal massfördelning, representativ för en urban aerosol. Storleksfraktioneringen sker inom det partikelstorleksområde vilket är intressant med tanke på medicinska effekter via lungdeponering samt för att förstå partiklarnas bildningsmekanismer, transport- och deponeringsegenskaper.

Provtagning under 12-24 timmar i ett renluftsområde ger lagom insamlat material. Prover tagna inom projektet "Aerosolsammansättning" är alla 24-timmars prover, tagna vart tredje dygn under provtagningstiden i respektive delprojekt.

Provberedningsteknik

PIXE-metodens goda känslighet (för ämnen tyngre än fosfor) gör att stor omsorg måste läggas ner på att förhindra kontamination av proverna. Backing dvs det material som proverna insamlas på måste också göras så tunt och rent som möjligt. Härigenom kan blankkorrektionen av proverna hållas på en låg och konstant nivå.

Partikelimpaktionen för respektive steg i impaktorn sker på en glasplatta, belagd med en tunn polystyrenhinna (ca 0.5 μm tjock) då partiklarna impakterar på glasplattan erhålles genom att belägga polystyrenfilmen med ett skikt av påångat paraffin.

De färdigbehandlade glasplattorna förvaras under transport till provtagningsplatsen i en plexiglasask med tättslutande lock.

Tabell 2 Typiska värden på förekomsten av de element som normalt finns i polystyrenfilmen med paraffin

	Blank prov		Typiskt impaktorprov	
	ng/cm ²	ng inom strålytan	1 ng inom strålytan	2 ng inom strålytan
S	3.8	1.5	270	13
Cl	9.8	3.9	2.8	21
Ca	12	4.6	5.6	36
Ti	0.30	0.12	0.22	2.0
Fe	1.1	0.45	5.6	25
Cu	0.25	0.10	0.43	0.80
Zn	3.5	1.4	3.2	1.1

1: 0.25-0.5 μ m fraktion för Velenprov

2: 4-8 μ m fraktion för Velenprov

Variationer i blankvärdena för proverna gör att vi som tumregel har att detekterad mängd i provet ska överstiga motsvarande mängd i blankprovet med minst 100%. För i tabellen redovisade typvärden skulle för finfraktionimpaktorprovet Cl, Ca och Ti samt för grovfraktionsprovet Zn anses som ej detekterade ämnen i respektive prov.

Glasplattor till två impaktorer prepareras samtidigt och därmed likadant. Till varje impaktorprov hör ett blankprov, vilket under alla procedurer utom vid provtagning följer de plattor som användes vid provinsmalingen. Proverna monteras i impaktorn enl fig 5.

Då risk föreligger att den prick som provet består av vid ovarsam behandling ramlar av glasplattan, hämtas och lämnas alla prover personligen.

Efter exponeringen skall polystyrenfilmen med provet avlägsnas från glasplattan, Mellan glasplattan och polystyrenfilmen finns ett tunt skikt NaOH. Då glasplattan sakta döppas ner i avjonat vatten löser sig natriumhydroxiden och därmed lossnar polystyrenfolien från glasplattan och blir p g a vattnets ytspänning liggande på vattenytan.

Polystyrenfilmen med provet tas upp på en tunn aluminiumram, som fästes i en konventionell diagram. Provet är härmed färdigt för PIXE-analys, förvaring av proverna före och efter analyse sker i ett vanligt dia-magasin.

All provbehandling före och efter exponering sker i ett rent rum. Väggar och golv är belagda med plastmatta vilken är lätt att hålla ren. Inträde till rummet sker genom en sluss där särskilda skyddskläder och skor tas på inför arbetet i rummet. Luft förs in till rummet genom ett filter på så sätt att övertryck alltid råder för att förhindra inträngning av damm o dyl utifrån. Prepareringen av glasplattorna sker delvis i ett dragskåp, delvis framför ett laminärt utsfläpp av steril luft. Flertalet "verktyg" som används är ej gjorda utav metall utan av plexigla för att minska kontaminationsrisken. Denna typ av förebyggande åtgärder är nödvändiga då analyser av mängder i ng-nivå eller lägre ofta sker.

UNDER PROJEKTET UTFÖRT ARBETE

Intill nu har under projektets gång prov tagits vid 306 tillfällen med sjustegs kaskadimpaktor, vilket innebär 2142 prov plus 320 blankprov. Totalt har alltså nära 2 500 prov tillverkats och behandlats före och efter exponeringen enligt beskrivning ovan. Härav har prov tagna vid 216 tillfällen (1 728 prov inkl. blankprov) analyserats. Vart och ett av proven ger kvantitativ information om 10-20 grundämnen, vilket totalt ger ca 25 000 mätvärden. Projektet har alltså givit upphov till en synnerligen stor informationsrikedom.

Provtagning och analys i så här stor skala har medfört att rationaliseringar i syfte att förenkla och snabba upp provberedning, analys och bearbetning av mätdata har utförts inom ramen för projektet. Detta har medfört såväl konstruktions- som verkstadsarbete. Någon av de viktigaste insatserna av nämnda slag redovisas nedan.

Provbehandlingsförbättringar.

Tidigare undersökningar av inom och utomhusluft utförda av medlemmar i PIXE-gruppen i Lund har varit av liten skala, vilket har gjort att inga större krav på enskelhet och snabbhet vid polystyrenfoliebehandlingen behövt ställas.

För att förenkla tvättning och NaOH påstrykningen tillverkades plexiglasskivor med urfrästa fördjupningar för glasplattorna. Nu kan ca trettio glasplattor behandlas samtidigt medan var glasplatta behandlades för sig tidigare. Värmehäll med stor värmande yta har inköpts och till den har ett stort kar för paraffinupphetning konstruerats. Hållare för sextio glasplattor har tillverkats vilket innebär att nu kan paraffin förångas på fyra gånger fler glasplattor samtidigt. Polystyren-folier är p g a sin ringa tjocklek (ca 0,5µm) svåra att handskas med. I samband med provtagning och efterföljande provbehandling så går ca 2% av polystyrenfolierna (och därmed proven) förlorade. En del av folierna "spricker upp", vilket medför att osäkerhet råder om ca 2-4% av de analyserade proverna.

Försök har gjorts att använda någon annan sort plastfolie t ex Kapton eller Mylar. Dessa folier är betydligt enklare att hantera men tyvärr är de tjockare och de innehåller mycket högre halter av föroreningar.

Konstruktion och utprovning av små plexiglasringar, varpå denna typ av folie skulle kunna läggas, har utförts. En anläggning för fastsmärning av folien på plexiglasringen vid uppvärmning av denna till en viss temperatur, har konstruerats. Plexiglasringen är så gjord att sedan en liten knapp inskjutits i denna för att hålla folien slät under provinsamling kan ringen monteras i befintlig kaskadimpaktor. Efter exponeringen sättes plastring med folie och prov mellan två aluminiumsköldar och sen i diaram, varpå provet är klart för PIXE-analys.

Tyvärr är ej befintliga Mylar- och Kaptonfolier tillräckligt rena och tunna för att kunna användas för provtanging i renluftsområden. Däremot skulle dessa folier tillsammans med ovannämnda teknik mycket väl kunna användas vid mätningar i urban miljö.

Vid kontakter med Mylartillverkarna Dupont vet vi att framtagning av ett tunnare ($1\ \mu\text{m}$) och renare Mylarfolium pågår i USA och Luxemburg. Användbarheten av den nya provberedningstekniken kommer att avsevärt ökas om dylika folier kan användas.

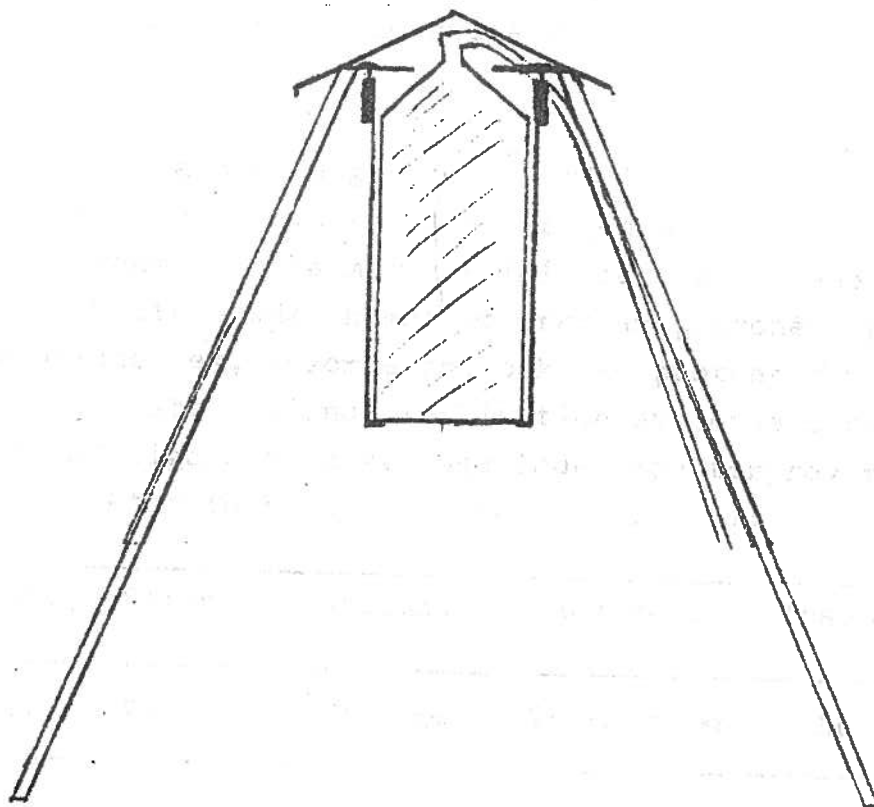
Konstruktion och förbättring av provtagare.

Kaskadimpaktorn av Battelle typ konstruerades ursprungligen i USA för uppmätning av partikelstorleksfördelningen i cigarettrök. Genom modifikation av uppsamlingsplattor samt komplettering med ett steg och ett bottenfilter vilka samlar upp partiklar med aerodynamisk diameter större än $8\ \mu\text{m}$ resp mindre än $0,25\ \mu\text{m}$, visade sig kaskadimpaktorn vara en lämplig provtagare för kombinationen aerosolprov - PIXE-analys. Kondensation kan ibland ställa till problem för uppsamlingen av de finare partikelfraktionerna. Genom att sätta impaktorn i en värmekapsel styrd med en utanpå och en inuti impaktorn monterad termistor, åstadkommes en temperaturförhöjning av den genom impaktorn strömmande

luften. Den elektronikenhet som reglerar värmeförseln har konstruerats och byggts inom ramen för projektet.

Längst ner i botten på kaskadimpaktorn ligger vid provtagning ett finporigt filter för uppsamling av de minsta partiklarna vilka passerat alla impaktorstegen. Vid provbyte under svåra förhållanden har detta filter många gånger gått förlorat eller blivit felplacerat. En urfräsning i botten på det sista impaktorsteget gjordes så att filter med packning alltid lägges på rätt plats samt hålles fast av en aluminiumring med tryckpassning.

Ursprungligen är impaktorn gjord så att den ställes på tre korta ben med insuget uppåt. Vid provtagning utomhus har det visat sig svårt att konstruera ett regnskydd över impaktorn som skyddar impaktorinsuget väl för fukt men samtidigt ej stör luftströmningen förbi impaktorn. Enklaste lösningen på problemet var att vända upp och ner på impaktorn, fästa den i en vattentät plastburk samt fästa tre utdragbara aluminiumben i botten på impaktorn och i plastburken (se fig 7).



Figur 7. Impaktor med ställning

Härigenom erhålles en lättplacerad provtagningsanordning som visat sig fungera väl. Två nya kaskadimpaktorer tillverkades med beskrivna benställning för att delprojekt "Långdistans-transport av partikulära luftföroreningar" skulle kunna genomföras.

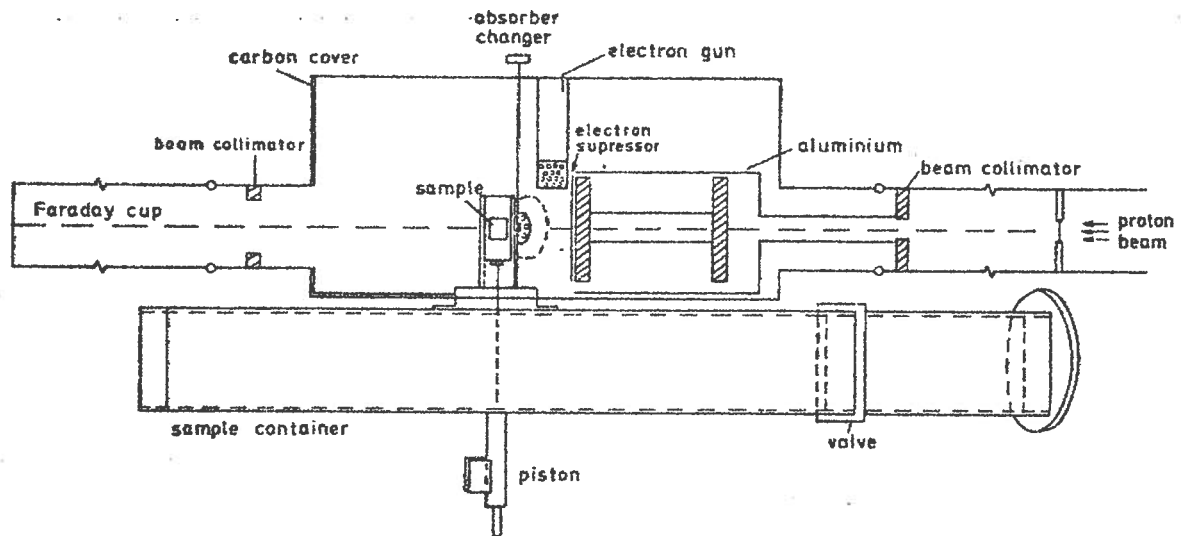
Acceleratorinkörningar

Fram till våren 1974 användes vid PIXE-analyser en Van der Graff-accelerator som konstruerats och byggts här under huvudsakligen 40- och 50-talet. Efter lokal-ombyggnad mm började den nya tandem Pelletron-acceleratorn att installeras under hösten 1975. Medan installation av acceleratoren pågick konstruerades en ny analyskammare (se fig. 8) för PIXE-analyserna med vidhängande provbytarmekanism avsedd för prover monterade i diaramar samt placerade i diamagasin.

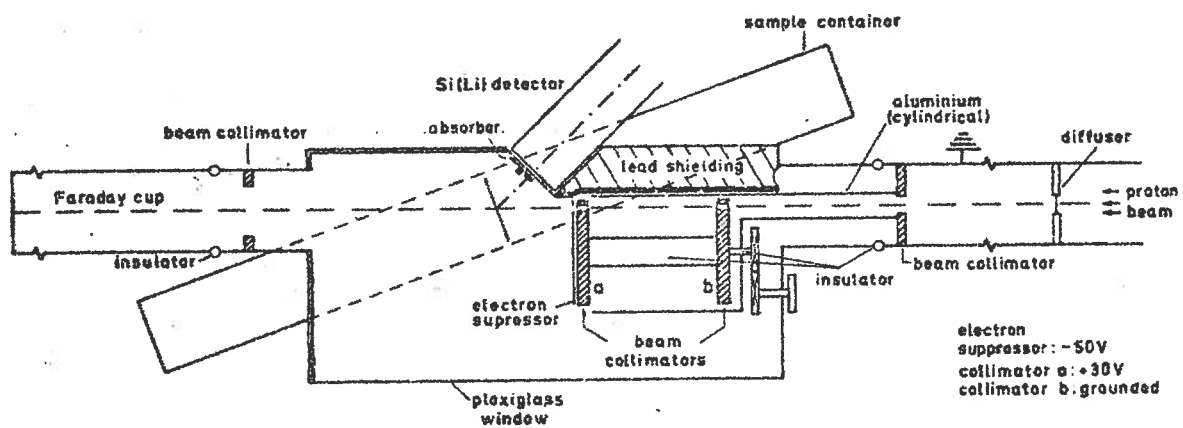
Våren 1976 var installationen så långt kommen att inkörning av acceleratoren och testning av analyskammare kunde påbörjas. Stora inkörningsproblem, främst med själva acceleratoren och tillhörande elektriska komponenter gjorde att tidsschemat för igångsättande av rutinmässiga PIXE-analyser kraftigt försköts.

När väl acceleratoren fungerade tillförlitligt vidtog tester för att optimera analyserna och därigenom ur insamlade aerosolprover inhämta mesta möjliga information. Således beräknades och därefter utprovades kombinationer av protonenergi, kollimator-storlek, absorbatortjocklek, protonström och analys-tid. Vi fann att följande kombination av dessa parametrar gav mesta möjliga utbyte av insamlade impaktorprov med befintlig detektor (och tillhörande elektronik):

Protoenergi	Ström	Kollimator	Absorbator	Insaml.ladd.	Tid
2.55 MeV	250 nA	7.2 mm	75 μ m Mylar	50 μ C	200



Figur 8a. PIXE-analysupställning sess från sidan.



Figur 8b. PIXE-analysupställning sedd uppfifrån

Eftersom ett impaktorprov är ett inhomogent prov måste protonstrålen vara homogen över träffytan. Detta kan åstadkommas på olika sätt. Vi valde att ca 40 cm framför analyskammaren montera ett tunt aluminiumfolium vilket sprider protonerna. Genom att göra en s k beam-mapping fann vi att strålintensiteten var tämligen konstant över protonstrålens tvärsnitt d v s strålen var tillräckligt homogen.

Rutinmässig PIXE-analys av kaskadimpaktorprover tagna inom projektet "Aerosolsammansättning" kunde påbörjas under april månad 1977 sedan ovannämnda tester avslutats.

Datorprogram för sammanställning och utvärdering

Efter protonbestrålning och ackumulering av ett röntgenspektrum från ett prov behandlas detta spektrum med hjälp av en hel rad datorprogram innan en sammanställning av analysresultatet erhålles.

Vid den primära databehandlingen anpassas samtidigt Gaussfördelningar och en semi-empiriskt bestämd bakgrundsfördelning till det erhållna pulshöjdspektrat. Från antalet pulser i topparna bestäms massan av motsvarande element. Programmet som utför den primära databehandlingen är skrivet av medlemmar i PIXE-gruppen i Tallahassee (Florida) resp. Lund (ref. 8). För att erhålla uträknade absolutmängder för fortsatta evalueringar har i programmet lagts in en rutin som skriver ut mängderna på hålkort.

Uträkning av de i tidigare avsnitt nämnda korrektionsfaktorerna för absorption av röntgenstrålning och nedbromsning av protoner görs i två program skrivna av medlemmar i PIXE-gruppen i Lund.

Inom ramen för aerosolsammansättningsprojektet har ett antal program byggts upp för sammanställningar av olika slag, vilka används i den fortsatta utvärderingen av mätresultaten.

Blankfoliekorrektioner samt korrektion med korrektionsfaktorer enligt ovan utföres av ett huvudprogram. Till detta har byggts upp subrutiner vilka kan utnyttjas för utskrift och plottning av koncentrationer i impaktorvis. Beräkning av kvoter mellan olika ämnen på olika partikelstorleksfraktioner samt mellan summor av valfria partikelstorleksfraktioner utföres av en subrutin. En annan subrutin beräknar aritmetiska medelvärden och standardavvikelser i valfritt antal sektorer på valfritt antal mätstationer samt medelvärden av de sektorsvisa medelvärdena. Även medelvärden av kvoter enligt ovan kan beräknas. För att göra uträknade resultat mer "lättlästa" har en plotrutin konstruerats.

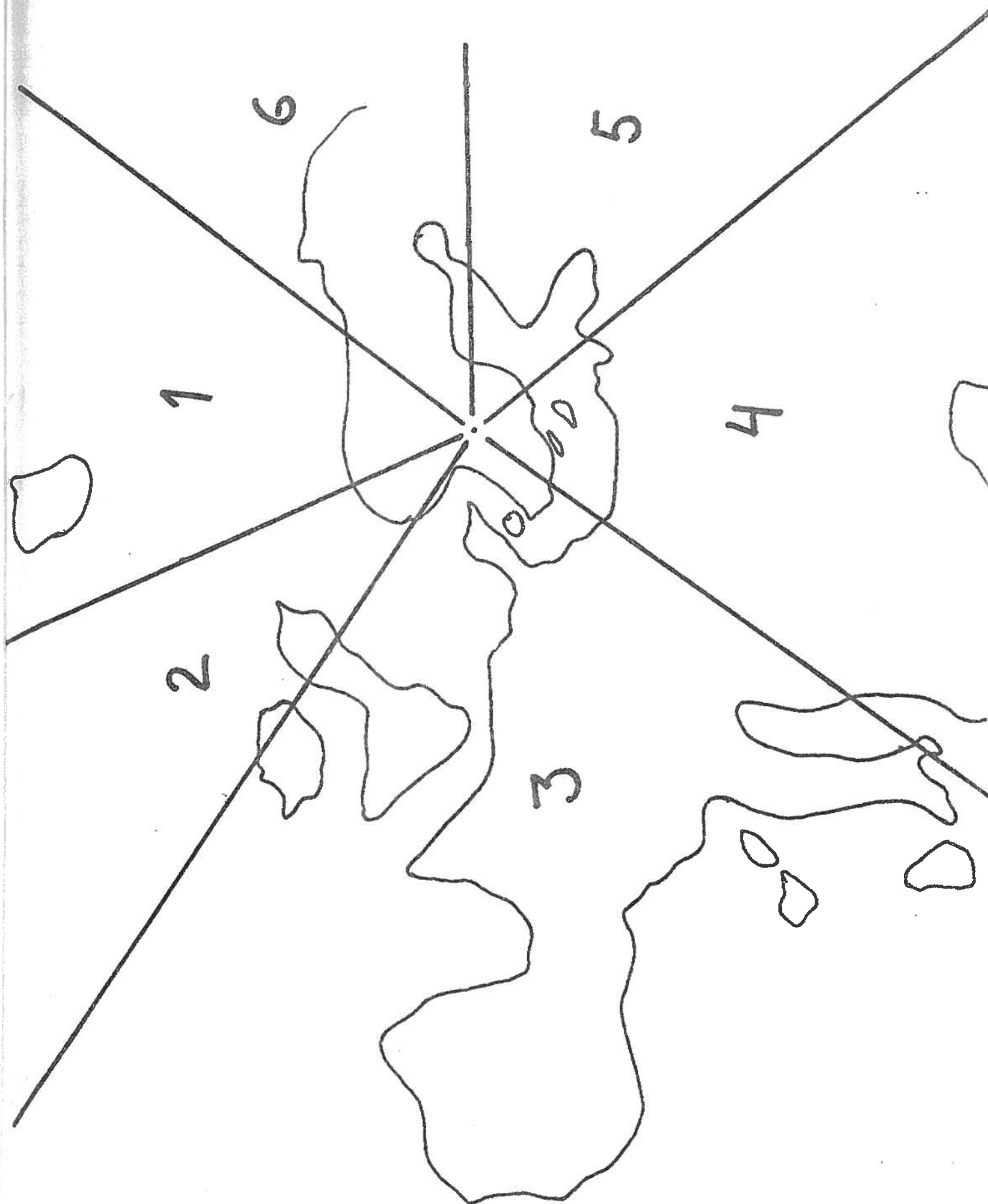
Utvecklingen av ovanstående datorprogram har helt betingats av kravet att smidigt kunna arbeta med vårt stora material av mätresultat.

PRELIMINÄRA RESULTAT

Aritmetiska medelvärden redovisas nedan för de mest frekvent uppmätta grundämnena, beräknade i indelade provklasser, för delprojektet "Ettårsstudie av aerosolsammansättningen i ett renluftsområde". Uppdelningen i provklasser är gjord efter den luftmassas historia i vilken prov tagits (fig 9). En luftmassas historia bedömes efter trajektorier gällande var sjätte timme, beräknade av Norsk Institutt för Luftforskning (NILU). Indelningen har preliminärt gjorts i sex sektorer (se tabell 3-8), där sektor 1 är en utpräglad renluftssektor och sektorerna 3 och 4 består av de mest belastade luftmassorna kommande från Väst- respektive Östeuropa. För att kunna göra bedömningar om eventuell långdistanstransport av luftburna partiklar har förekommit har i ovanstående sektorindelning endast sådana mätningar medtagits vilka skett i luftmassor med mindre komplicerat förflyttningsmönster. Medelkoncentrationer av de bortsorterade mätningarna finns redovisade i tabell 9. Medelnivåer för fjorton grundämnena i ett renluftsområde, för olika partikelstorlekar samt totalt, finns redovisade i tabell 10.

I tabellerna 3 - 10 finns endast medelvärden redovisade för ämnen detekterade vid minst halva antalet mätningar i en viss sektor. Variationen för grundämnena inom respektive sektorer (på respektive partikelstorlek) beräknad som en standardavvikelse ligger typiskt vid 100% av medelvärdet.

Figur 9. Sektorindelning av luftmassor vari prov tagits



Tabell 3. Aritmetiska medelvärden från 11 mätillfällen ingående i vindsektor 1

Steg Ämne	6 ≤0,25	5 0,25-0,5	4 0,5-1	3 1-2	2 2-4	1 4-8	0 ≥8 µm	Totalt
S	5,6	11	12	6,0	5,4	3,0	2,6	43
Cl	7,5	-	8,8	27	51	38	23	160
K	3,1	2,9	3,3	1,9	2,5	2,5	1,8	18
Ca	1,1	-	1,3	3,1	5,1	7,2	6,8	26
Ti	-	-	-	0,08	0,19	0,27	0,27	0,91
V	-	0,24	0,04	-	-	-	-	0,32
Cr	-	-	0,13	0,09	0,04	0,07	0,05	0,45
Mn	-	0,22	0,44	0,23	0,12	0,11	0,10	1,2
Fe	-	1,0	3,7	1,7	2,2	2,3	1,6	13
Ni	-	0,11	0,03	0,005	-	-	-	0,16
Cu	-	0,07	0,10	-	-	-	0,10	0,41
Zn	0,48	1,2	1,8	0,39	-	-	-	4,2
Br	-	0,20	0,07	0,07	-	-	-	0,52
Pb	0,41	1,5	0,79	0,11	0,07	-	-	2,9

Tabell 4. Aritmetiska medelvärden av 21 mätillfällena ingående i vindsektor 2

Steg Ämne	6 <0,25	5 0,25-0,5	4 0,5-1	3 1-2	2 2-4	1 4-8	0 >8 µm	Totalt
S	110	94	100	36	25	13	10	330
Cl	-	9,8	39	96	190	100	60	400
K	6,8	10	5,9	5,9	9,8	6,7	7,6	46
Ca	-	-	-	12	24	13	16	58
Ti	-	0,13	0,33	0,71	1,4	0,84	0,95	3,6
V	-	0,57	0,38	-	-	-	-	0,95
Cr	-	-	0,38	0,32	0,27	0,47	-	1,4
Mn	-	0,42	0,99	0,65	0,41	0,38	0,40	3,0
Fe	-	2,2	5,3	7,7	9,7	8,5	8,8	41
Ni	-	0,27	0,18	0,12	0,16	-	-	0,69
Cu	-	0,29	0,28	-	0,20	-	0,16	0,73
Zn	-	1,9	3,8	3,2	-	-	-	8,8
Br	-	0,67	0,60	-	-	-	-	1,6
Pb	-	4,3	4,0	-	-	-	-	9,8

Tabell 5. Aritmetiska medelvärden av 16 måttillfälligen ingående i vindsektor 3

Steg Åmne	6 <0,25	5 0,25-0,5	4 0,5-1	3 1-2	2 2-4	1 4-8	0 >8 µm	Totalt
S	270	230	570	100	49	27	19	1200
Cl	-	13	-	14	40	29	23	87
K	14	8,1	19	11	12	9,8	7,6	77
Ca	5,7	-	9,4	16	23	26	22	93
Ti	0,61	0,41	0,93	1,5	1,8	1,4	1,6	7,3
V	-	0,81	0,95	0,27	0,19	-	-	1,9
Cr	-	-	0,62	0,32	0,25	-	0,41	1,4
Mn	1,3	0,80	2,6	1,5	0,82	0,57	0,44	7,2
Fe	11	6,6	21	22	23	17	12	100
Ni	-	0,59	0,47	0,21	0,20	0,11	-	1,6
Cu	-	3,0	0,97	0,49	0,34	0,19	-	4,7
Zn	4,2	6,1	13	8,5	4,5	2,3	1,4	36
Br	-	1,3	1,7	-	-	-	-	2,7
Pb	7,5	11	14	5,3	2,0	-	-	33

Tabell 6. Aritmetiska medelvärden av 13 mättilfällen ingående i vindsektor 4

Steg År	6 0,25	5 0,25-0,5	4 0,5-1	3 1-2	2 2-4	1 4-8	0 >8 µm	Totalt
S	270	220	660	86	22	12	8,6	1300
Cl	-	-	-	-	8,5	30	4,7	58
K	21	14	31	13	12	11	3,2	110
Ca	9,0	-	15	15	29	33	16	120
Ti	-	0,45	1,5	1,6	2,0	1,8	0,54	7,9
V	-	0,77	1,2	0,17	0,09	-	-	2,5
Cr	-	-	0,65	0,27	0,15	-	-	1,4
Mn	0,66	0,70	2,6	1,3	0,84	0,56	0,19	6,9
Fe	12	8,1	33	27	24	18	5,9	130
Ni	-	0,49	0,76	0,23	0,13	0,04	-	1,8
Cu	-	0,33	0,68	0,26	0,16	-	-	2,2
Zn	4,3	3,9	13	5,2	2,0	-	-	29
Br	-	0,40	1,0	-	-	-	-	1,7
Pb	2,3	4,7	10	2,6	0,49	-	-	20

Tabell 7. Aritmetiska medelvärden av 9 mätillfällen ingående i vindsektor 5

Steg Åmne	6 <0,25	5 0,25-0,5	4 0,5-1	3 1-2	2 2-4	1 4-8	0 >8 µm	Totalt
S	170	170	160	24	10	9,0	6,1	540
Cl	-	5,3	4,0	2,6	5,7	11	6,2	40
K	13	9,6	9,7	6,6	9,7	15	8,5	72
Ca	4,4	-	7,3	9,6	16	33	27	99
Ti	-	0,39	0,69	0,70	1,1	1,7	1,1	5,8
V	-	0,55	0,29	0,05	0,07	-	-	1,2
Cr	-	0,23	0,29	0,15	0,08	0,10	0,06	1,0
Mn	-	0,51	0,91	0,44	0,44	0,54	0,33	3,5
Fe	4,9	7,1	14	12	15	21	13	87
Ni	0,21	0,32	0,23	0,08	0,06	0,08	0,04	1,0
Cu	-	0,25	0,23	0,11	0,08	-	-	0,83
Zn	3,2	2,9	5,3	3,8	-	-	-	17
Br	-	0,66	0,40	0,12	-	-	-	1,3
Pb	1,5	3,2	2,2	0,77	0,29	-	-	8,2

Tabell 8. Aritmetiska medelvärden av 15 mättilfällan ingående i vindsektor 6

Steg Ämne	6 <0,25	5 0,25-0,5	4 0,5-1	3 1-2	2 2-4	1 4-8	0 >8 μm	Totalt
S	87	69	42	11	6,1	4,8	5,6	230
Cl	-	-	-	12	18	14	8,7	65
K	13	5,5	4,7	3,1	3,3	4,3	7,5	41
Ca	2,8	-	-	4,2	4,8	8,4	11	35
Ti	-	0,07	0,19	0,33	0,45	0,65	1,0	2,7
V	-	0,42	0,07	-	-	-	-	0,66
Cr	-	0,25	0,65	0,29	0,15	0,08	0,13	1,6
Mn	-	0,38	0,96	0,48	0,65	0,47	0,32	3,6
Fe	4,2	3,6	9,1	6,9	6,8	8,0	11	50
Ni	-	0,34	0,28	0,11	0,06	0,05	0,04	1,0
Cu	-	0,14	0,14	-	-	0,08	0,10	0,54
Zn	1,6	1,5	2,7	1,2	-	-	-	7,9
Br	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	2,2	2,4	1,9	0,53	-	-	-	7,2

Tabell 9. Mätningar gjorda i luftmassor med kort och krokigt rörelsemönster, 23 mättilfällen

Steg Ämne	6 <0,25	5 0,25-0,5	4 0,5-1	3 1,2	2 2-4	1 4-8	0 >8 µm	Totalt
S	130	110	200	61	17	9,5	12	530
Cl	-	-	-	9,0	29	22	18	96
K	11	23	12	7,1	5,8	4,1	5,1	68
Ca	3,9	-	-	8,2	13	11	13	60
Ti	-	0,12	0,35	0,58	0,66	0,59	0,49	2,8
V	-	0,80	0,52	0,13	0,08	-	-	1,8
Cr	-	-	0,90	0,41	0,20	0,10	-	1,9
Mn	0,61	0,76	1,6	1,2	0,59	0,31	0,25	5,3
Fe	4,7	4,2	12	14	11	6,6	5,5	58
Ni	-	0,36	0,31	0,12	0,10	-	0,04	1,1
Cu	-	0,56	0,37	0,18	-	-	-	1,9
Zn	2,3	2,7	5,0	3,5	0,95	-	-	15
Br	-	0,57	0,60	-	-	-	-	1,6
Pb	2,3	3,9	4,2	1,4	-	-	-	12

ng/m³

Tabell 10. Aritmetiska medelkoncentrationer från mätningar under en hel årscykel, 108 mätillfällen

Steg År	6 <0,25	5 0,25-0,5	4 0,5-1	3 1-2	2 2-4	1 4-8	0 >8 µm	Totalt
S	130	120	230	48	20	11	9,3	570
Cl	--	5,6	7,2	19	53	37	22	150
K	11	11	12	6,6	7,5	6,7	5,4	59
Ca	3,9	--	5,4	8,9	16	17	14	68
Ti	--	0,17	0,51	0,76	1,1	0,94	0,73	4,2
V	--	0,60	0,47	0,10	--	--	--	1,4
Cr	--	--	0,52	0,27	0,15	0,12	--	1,4
Mn	0,42	0,52	1,4	0,87	0,54	0,37	0,26	4,4
Fe	4,1	4,3	13	13	13	11	7,5	65
Ni	--	0,35	0,31	0,12	0,10	--	--	1,1
Cu	--	0,66	0,37	0,18	0,14	--	--	1,7
Zn	2,3	2,7	6,1	3,5	1,4	--	--	17
Br	--	0,65	0,60	--	--	--	--	1,8
Pb	2,2	4,3	5,4	1,7	--	--	--	14

Samarbetsprojekt

Samtidig uppmätning av den atmosfäriska aerosolens kemiska (sammansättning av vissa grundämnen och föreningar) och fysikaliska (ljusspridning i olika partikelstorleksintervall) egenskaper utfördes i maj 1977 i samarbete med forskare från de Meteorologiska Institutionerna vid Stockholms Universitet (MISU) och Universitetet i Mainz. Provtagning inom samarbetsprojektet utfördes vid 55-meters masten i Velen. Insamling med en impaktor över och en under trädtoppsnivå (för att få en uppfattning om torrdepositionen i skog på olika partikelstorleksfraktioner) gjordes vid 14 tillfällen. Delar av dessa mätningar ingår också i delprojekt "Långväga transporter av luftburna partiklar". Resultatutvärderingar av samarbetsprojektet koordineras av L Granat, MISU och kommer att publiceras genom hans försorg.

Presentation och dokumentation

Resultat och erfarenheter utav det hittills utförda arbetet inom projekt "Aerosolsammansättning" har dokumenterats i två skrifter (ref 1 och 2) samt presenterats på tre konferenser.

På den första konferensen: "International Conference on Particle Induced X-ray Emission and it's Analytical Applications" vilken hölls i Lund den 23 - 26 augusti 1976, presenterades ett föredrag baserat på det första halvårets mätningar i Velen. I Göteborg avhölls "the World Meteorological Organizations Air Pollution Measurement Techniques Conference" den 11 - 15 oktober 1976. Här presenterades PIXE-metoden, dess tillämpningar på aerosolmätningar samt samma typ av resultat från Velen som ovan. Vid den tredje konferensen: "Planning Conference for a Study of Arctic Aerosols" i Lilleström, Norge den 28 - 29 april 1977, presenterades ett planerat projekt i polartrakterna. Som bakgrund till detta presenterades resultat ifrån Velen-mätningarna (ref 9).

Valda bitar av de resultat som framkommit ur projektet har av andra medlemmar i PIXE-gruppen presenterats på andra konferenser

FORTSATT ARBETE OCH UTVECKLINGSMÖJLIGHETER

Projekt "Aerosolsammansättning avses avslutas under budgetåret 1978/79 (om medel för detta budgetår erhålles). För att utnyttja i form av i insamlade prover lagrad information maximalt planeras i stort sett endast vidare utvärderingsarbete att ske under det kommande budgetåret. Slutrapport gällande delprojekt "Långväga transporter av luftburna partiklar" kommer att skrivas. Avancerad (multivariat) statistisk analys av mätresultat inhämtade i båda delprojekten kommer att utföras. Uppmätning av lättare grundämnen (t ex C, N, O, Na, Hg, Al och Si) planeras för en mindre del av de insamlade proverna. Mätningar i mindre skala där utrustning från Lund och MISU sammankopplas för provinsamling i förutbestämd typ av luftmassa avses ske i samarbete med L Granat, MISU.

Med tanke på framtida mätningar såväl i arbetsmiljö som i den atmosfäriska aerosolen kommer (om anslag beviljas från STU) en tvåstegs kontinuerlig provinsamlare att konstrueras. Med denna blir det möjligt att under t.ex. en vecka kontinuerligt (utan tillsyn) insamla prov i två partikelstorleksfraktioner och via analysen erhålla en tidsupplösning av ca två timmar. Andra insamlings och därmed upplösningstider kommer också att kunna väljas.

PIXE-analysutrustningen kompletteras och förbättras kontinuerligt. En NaI-detektor för simultan uppmätning av γ -strålning har införskaffats och möjliggör nu med PIXE-analys simultan analys av t ex fluor (kan ej ses med PIXE). Arbete pågår att i analyskammaren bygga in en bakåtspridningsdetektor varmed lättare grundämnen än de som erhålles vid PIXE-analys kan kvantifieras (ämnen lättare än S). Konstruktion av en kristallspektrometer med krökt kristall pågår. Denna kommer att kraftigt förbättra upplösningen i det för en halvledardetektor interferensrika spektralområdet mellan K och Fe. Härigenom kan detektionsgränsen sänkas betydligt för en del omgivningshygieniskt intressanta ämnen typ Cd, Sn, Sb och Ba.

Sammantaget innebär dessa till PIXE-metoden kompletterande analysmetoderna att vi inom några år torde kunna bestämma i stort sett

alla grundämnen simultant (eventuellt behövs två bestrålningar). Totalbestämning av en provmatris blir därmed möjlig vilket kommer att kunna ge en i atmosfärskemiska sammanhang mycket stor mängd intressant och givande information, vilken kommer att kunna tjäna som en mycket stor potentiell bas för fortsatt aerosolkemisk forskning.

FINANSIERING

Projektet "Aerosolsammansättning" har huvudsakligen bekostats av Statens Naturvårdsverk. Genom samordning med ett av Arbetarskyddsfonden bekostat projekt: "Luftföroreningar vid svetsning" (vilket också utföres av medlemmar i PIXE-gruppen) har "Aerosolsammansättningsprojektet" kunnat utföras i stort efter våra intentioner. Basresurser såsom accelerator med tillhörande utrustning och datorfaciliteter har ställts till förfogande av Lunds Universitet.

REFERENSER

1. H.O. Lannefors, T.B. Johansson, L. Granat and B. Rudell.
Nucl. Instr. and Meth., 142 (1977) 105.
2. H.O. Lannefors and T.B. Johansson. Presenterat på WMO-konferens i Göteborg 11-15 oktober 1976.
3. T.B. Johansson, R. Akselsson and S.A.E. Johansson.
Nucl. Instr. and Meth., 84 (1970) 141.
4. T.B. Johansson, R.E. van Grieken, J.W. Nelson and J.W. Winchester. Anal. Chem., 47 (1975) 855.
5. G. Musold, G. Lövblad and C. Brosset. IVL, Göteborg, B 268, januari 1976.
6. Personlig kommunikation med L. Granat, Meteorologiska Institutionen vid Stockholms Universitet.
7. K.A. Rahn. University of Michigan, Technical report COO-1705-9.
8. H.C. Kaufman, K.R. Akselsson and W.J. Courtney.
Nucl. Instr. and Meth., 142 (1977) 251.
9. H. Lannefors. Report of a Workshop organized by the U.S. Naval Research and the Norwegian Institute for Air Research Lilleström, Norge, 28-29 april 1977.