

## ELEMANALITIKAI MÓDSZEREK ÖSSZEHASONLÍTÁSA HALAK NEHÉZFÉMTARTALMÁNAK KIMUTATHATÓSÁGA SZEMPONTJÁBÓL

**Czédli Herta**

*adjunktus*

Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, Építőmérnöki Tanszék, 4028 Debrecen, Ótemető u. 2-4.,  
[hczedli@gmail.com](mailto:hczedli@gmail.com)

**Sziki Gusztáv Áron**

*docens*

Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, Műszaki Alaptárgyi Tanszék, 4028 Debrecen,  
Ótemető u. 2-4., [szikig@eng.unideb.hu](mailto:szikig@eng.unideb.hu)

### **Összefoglalás**

A környezetünkben jelenlévő nehézfém szennyezők mennyisége a civilizáció fejlődésével folyamatosan növekszik, veszélyeztetve az állat- és növényvilágot. Ezek az elemek az élő szervezetekben felhalmozódhatnak, és a táplálékláncban bejutva ott továbbítódnak, közvetve veszélyeztetve a tápláléklánc csúcsán elhelyezkedő embert. Részben ebből adódóan napjainkban a nehézfémeket tartják a legveszélyesebb szerves szennyezőknek. Az utóbbi években egyre szélesebb körben alkalmazott gyakorlat, hogy a környezetet ért szennyezés kimutatását és nyomon követését az élő szervezetekben felhalmozódott nehézfémek mérésére alapozzák. A jelen vizsgálatban élő szervezetként *Aspius aspius* egyedek szolgáltak, amelyek pikkelyeinek nehézfém-tartalmát – az ezen elemekre igen érzékeny – XRF és PIXE módszerekkel vizsgáltuk. A jelen vizsgálat szép példája a több tudományterületet átfogó sikeres együttműködéseknek.

**Kulcsszavak:** hal, nehézfém, PIXE, XRF

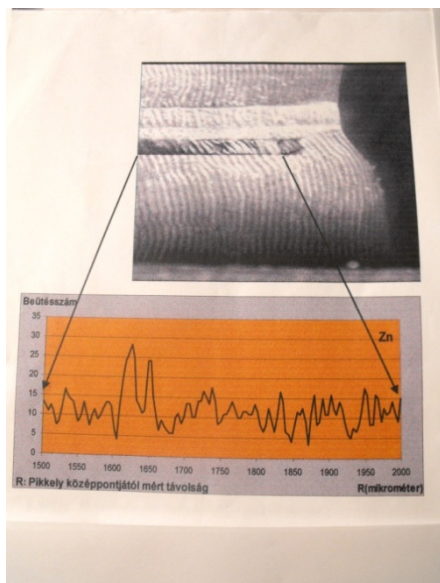
### **Abstract**

Heavy metal load affects our environment, increases constantly and pollutants of civilisation origin endanger the flora and the fauna. Measurement of the accumulation of various environmental pollutants including heavy metals in living organisms is increasingly utilized to monitor and detect intoxication. Heavy metals are considered to be the most dangerous inorganic micro-pollutants presently. Since these elements can be accumulated in living organisms and can be transferred by the food-chain, they may be dangerous for humans, too. In this study we determined the heavy-metal content of the scale of *Aspius aspius* with the help of XRF and PIXE. PIXE is a good analytical method to determine heavy metal content of low concentrations. This present study is an example for a successful multidisciplinary co-operation.

**Keywords:** fish, heavy metal, PIXE, XRF

## 1. Bevezetés

A napi és a szakmai sajtóban egyre nagyobb teret követel magának az antropogén forrásokból származó környezetszennyezés kockázata és világméretű veszélyessége. A tudomány és a technika fejlődése megfelel a kihívásoknak, de közben olyan termékeket hoz létre, vagy olyan technológiát vezet be, melyek – közvetve vagy közvetlenül - a természet évmilliók alatt kialakult rendjét veszélyeztetik [3,4]. Az analitikai eszközök fejlődésével fellendült a nehézfém-szennyezők, és azok környezeti hatásának vizsgálata. Kiderült, hogy a nehézfémek a környezetet – ezen belül az élővilágot – fenyegető szennyezők közül a legveszélyesebbek közé tartoznak. A 2000-ben lezajlott tiszai szennyezés-hullám levonulása után vetődött fel a kérdés, hogy egy adott vízterület nehézfém szennyezésének időbeli lefolyása vajon rekonstruálható-e a területen élő halak pikkelyeinek utólagos analizisével. Nevezetesen, hogy a növekvő halpikkelyekbe folyamatosan beépülő nehézfém szennyezők sugár-irányú eloszlásából meghatározható-e a szennyezés időbeli lefolyása. A fenti kérdéskör vizsgálatára végül egy 2003-ban induló – az ATOMKI Ionnyaláb Analitikai Csoportja és a DE TTK Ökológiai és Hidrobiológiai Tanszéke által közösen elnyert – NKFP program (NKFP-3B/ 0019/2002) teremtett lehetőséget. A vizsgálatokhoz az ATOMKI-ben évek óta rutinszerűen alkalmazott  $\mu$ -PIXE (Particle Induced X-ray Emission, magyarul részecske indukált röntgen-emisszió) módszert alkalmaztuk, amely kiválóan alkalmas a pikkelysugár irányú elemeloszlások (pl.: réz, ólom, higany) felvételére (1. ábra).



1. ábra. Cink-eloszlás balin halpikkely sugara mentén

Emellett az említett módszerrel a pikkelyek felülete mentén elemeloszlási térképek készíthetők. A sugárirányú eloszlásokban esetlegesen feltűnő szennyező csúcscok az elemtérképeken – a fák évgyűrűihez hasonló – szennyező gyűrűkként jelentkezhetnek. A pikkelysugár-irányú eloszlások felvétele – egy-egy nagyobb halpikkely esetében – rendkívül időigényes (16-20 órát is igénybe vehet), így nagyszámú pikkely esetében gyakorlatilag kivitelezhetetlen. Következésképpen valamilyen gyors, és egyben költségkímélő analitikai módszerrel előszelektációs méréseket kell végezni, amellyel meghatározzuk az egyes pikkelyek teljes szennyezőelem-tartalmát. Ezt követően már kiválaszthatjuk azokat a pikkelyeket, amelyekben a legmagasabb a kérdéses elem koncentrációja, és a további, részletes  $\mu$ -PIXE vizsgálatokat csak ezeken végezzük el. Az előszelektációs mérésekhez a röntgen-fluoreszcenciás analízis (XRF), valamint a kihozott és belső makronyalábos PIXE módszerek tűntek ígéretesnek. Abból a célból, hogy eldöntsük, hogy a három módszer közül melyik a legalkalmasabb a feladatra, ugyanazon pikkelyen mindegyikkel méréseket végeztünk. Ezután meghatároztuk az egyes elemekre az egyes módszerekkel elérhető minimális kimutathatósági határokat (MDL). Egy adott elem esetében előszelektációra nyilvánvalóan azt a módszert kell alkalmazni, amellyel a legalacsonyabb kimutathatósági határ érhető el. A továbbiakban ismertetjük a PIXE és XRF módszereket, valamint az alkalmazott mérési körülményeket. Végül a meghatározott minimális detektálási határok alapján levonjuk a következtetést, hogy melyik elem esetében melyik módszert célszerű előszelektációs mérésekhez alkalmazni.

## **2. Alkalmazott analitikai módszerek**

A röntgenfluoreszcencia egy roncsolásmentes kvalitatív és kvantitatív elemanalitikai módszer, amely a karakterisztikus röntgensugárzás energiájának és intenzitásának mérésén alapul. Az emittált karakterisztikus röntgensugárzás energiaspektruma az anyagi minőségre, az intenzitás pedig az elem mennyiségére jellemző. A karakterisztikus röntgensugárzás keletkezése: az atom belső elektronhéjáról valamilyen gerjesztő sugárzással elektront eltávolítva az atom gerjesztett állapotba kerül. A létrehozott belső ionizáció kétféle módon szűnhet meg: karakterisztikus röntgensugárzás kibocsátásával vagy Auger-elektronkeltéssel. Minél nagyobb a gerjesztett atom rendszáma, annál nagyobb a kibocsátott elektromágneses sugárzás hullámszáma, illetve energiája. A K vonalak intenzitásaránya független a gerjesztés módjától, csak a héjak közti átmeneti valószínűségek határozzák meg. A szomszédos héjak közti átmeneti valószínűségek nagyobbak, ezért az ezen átmenetekből származó karakterisztikus röntgenvonalak intenzitása nagyobb, mint a távolabbi héjak közti átmeneteké. Az atomnak valamennyi  $K_{\alpha}$  foton kisugárzása után az L héja, valamennyi  $K_{\beta}$  foton kisugárzása után az N vagy M héja ionizált állapotban marad vissza. A gerjesztett

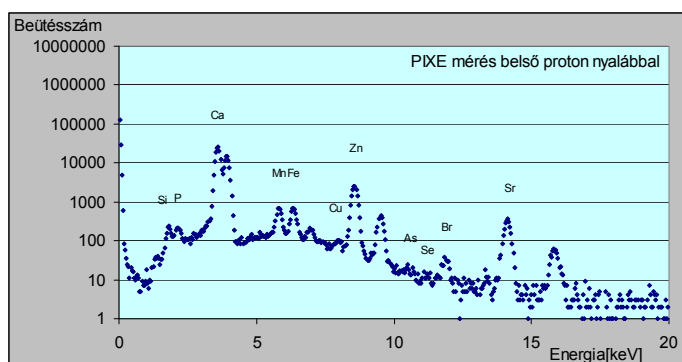
állapot megszűnésekor Auger-elektron kibocsátása a domináló folyamat. A röntgensugarak detektálására energiadiszerzív spektrometria esetén Si(Li) detektorokat alkalmaznak. A mintából kilépő röntgenfoton a félvezető detektorban a szilícium atomokat ionizálja, elektronlyuk párokat keltve a detektor érzékeny térfogatában. A gerjesztett állapot létrehozásának módjai: a gerjesztéshez minden olyan kölcsönhatási forma felhasználható, amelynek során valamely részecske vagy foton az atomi elektronhéjjal kölcsönhatásba lép. Így pl. használható  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, röntgensugárzás, vagy gyorsított nyaláb is. Alapvető követelmény, hogy a gerjesztő részecske energiája nagyobb legyen, mint a vizsgálandó elem K, vagy L héján lévő elektronok kötési energiája. A bombázó részecske lehet: proton, illetve  $\alpha$ -részecske, elektron, foton. Gerjesztő fotonforrásként használhatók röntgensövek vagy radioaktív izotópok is, amelyeknek előnye az, hogy diszkrét vonalaik vannak és különböző geometriájú alakzatok alakíthatók ki belőlük. Amennyiben a gerjesztés egy töltött részecskéből álló nyalábbal történik, akkor PIXE (Particle Induced X-ray Emission, magyarul részecske indukált röntgen-emisszió) módszerről beszélünk. Gerjesztésre leggyakrabban protonokat alkalmaznak. Széles rendszámtartományt figyelembe véve a legnagyobb érzékenység protonbombázás esetén 2 MeV-es nyalábenergia mellett érhető el [1]. A PIXE módszert általában kétféle mérési elrendezésben alkalmazzák. Az ún. belső- és kihozott nyalábos elrendezésben. A belső nyalábos elrendezés esetén a minta egy vákuumkamrában van, míg kihozott nyalábos elrendezésnél a nyaláb egy alkalmas, vékony fólián keresztül a kamrából kilépve éri el a mintát. A kihozott nyalábos módszer előnye, hogy bármilyen típusú minta besugárzása lehetővé válik. A mintát körülvevő levegő hűtő hatása a helyi felmelegedést jelentősen csökkenti, a nyaláb mentén ionizálódott levegő a feltöltődést szünteti meg, így nagyobb intenzitású nyaláb alkalmazható az analízishez, mint a belső nyalábos méréseknél, ami a mérési idő rövidüléséhez vezet. Egyszerűbbé válik a sorozatméréseknél a minták cseréje és besugárzási helyzetbe juttatása is. A belső nyalábos PIXE elrendezés [5] előnye, hogy nem kell számolnunk a levegő és nyaláb kölcsönhatásából származó röntgenhátterrel, így a kimutathatósági határok alacsonyabbak, mint a kihozott nyalábos módszer esetében, valamint a nehéz elemektől származó röntgenvonalak intenzívebbek, mivel nem kell számolnunk a minta és a detektor között elhelyezkedő levegőréteg abszorpciós hatásával.

### 3. Eredmények

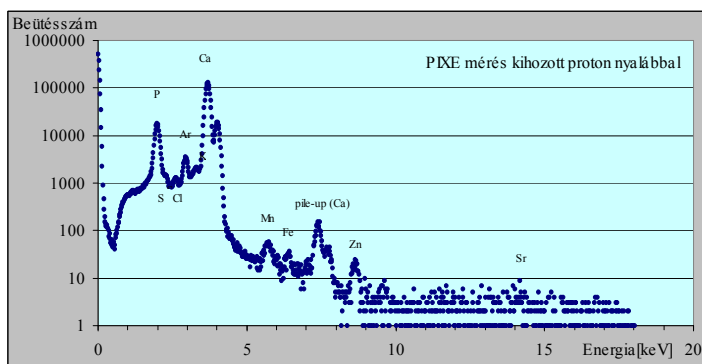
#### 3.1. PIXE módszerrel kapott eredmények

Belső és külső nyalábos méréseket egyaránt végeztünk. A külső nyalábos vizsgálatoknál kiszámítottuk, hogy a 8  $\mu\text{m}$  vastag Kapton fóliában, amit kihozó ablakként használtunk 146,6 keV, míg a 2 cm levegőben 321 keV energiát veszített

a nyaláb. Így végül, mivel a protonenergiát a gyorsítóval 2,5 MeV-es értékre állítottuk be, a mintánk felületére 2 MeV energiájú protonok érkeztek. Ez az energiaérték megfelel a PIXE méréseknél szokásosan használt energiaértéknek. A belsőnyalábos PIXE mérésnél a mérési idő 5407 s, a begyűjtött össz töltés pedig 3900 nC volt. A kihozott nyalábos méréseknél a mérési idő 4570 s volt, a begyűjtött össz töltést nem tudtuk mérni. A 2. ábra egy balin pikkely belső nyalábos, az 3. ábra pedig ugyanazon pikkely külső nyalábos PIXE elrendezéssel felvett spektrumát mutatja. A röntgensugarakat mindkét esetben Canberra típusú Si(Li) detektorral detektáltuk. A PIXE analízisekhez az ATOMKI-ben kifejlesztett a PIXYKLM [6] programcsomagot használtuk.



*2. ábra. A pikkely belső nyalábos PIXE elrendezéssel felvett spektruma*



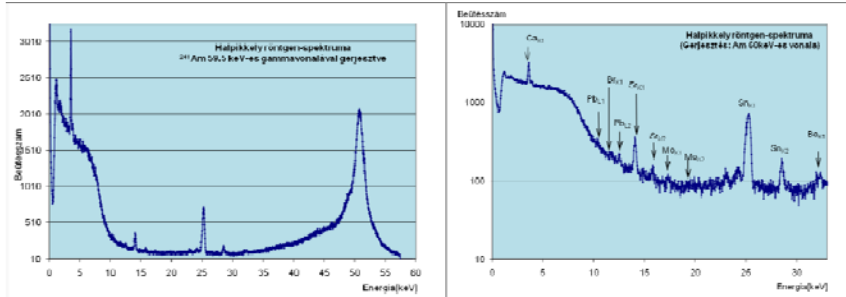
*3. ábra. A pikkely kihozott nyalábos PIXE elrendezéssel felvett spektruma*

A fenti spektrumokon jól látható, hogy a kihozott nyalábos elrendezés esetében a könnyű elemekhez (P,Ca) tartozó röntgensúcsok jobban, míg a

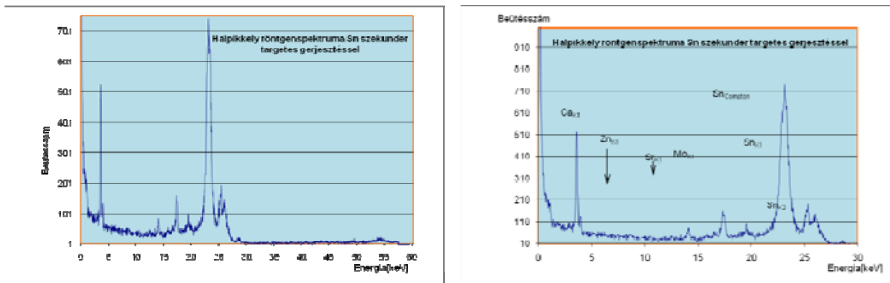
nehezebb elemekhez tartozó röntgensúcsok (Zn,As,Se,Br,Sr) kevésbé intenzívek, mint a belső nyalábos elrendezésnél. A belsőnyalábos PIXE elrendezés esetében a Si(Li) detektor előtt egy  $0,0093 \text{ g/cm}^2$  vastagságú Al abszorbens fóliát alkalmaztunk, amely drasztikusan csökkenti a könnyűelemekhez tartozó röntgenvonalak intenzitását. Ennek egy számunkra kedvező következménye, hogy például a Ca-hoz tartozó csúcs intenzitásának drasztikus csökkenésével együtt a csúcshoz tartozó pile-up csúcs is lecsökken, így az “alatta” elhelyezkedő Cu csúcs láthatóvá válik. A külső nyalábos elrendezésnél a Cu csúcs a pile-up miatt nem látható. A nehezebb elemekhez tartozó röntgenvonalak gyenge intenzitása a külső nyalábos elrendezés esetén a vastag levegő abszorbens jelenlétével magyarázható. Sajnálatos módon az esetleges fémszennyezőkhöz tartozó röntgensúcsok éppen ez okból kifolyólag a külső nyalábos elrendezésnél csak nagyon kis intenzitással vannak jelen. A kihozott nyalábos méréseknél a spektrumban jól látható az Ar csúcs, amely annak a következménye, hogy a nyaláb gerjeszti a levegőben lévő Ar atomokat. (a levegő 1%-a Ar). A nitrogén és az oxigén vonalait nem látjuk, mert ezekhez az elemekhez tartozó kis energiás karakterisztikus röntgensugarak elnyelődnek a detektor ablakában. Megállapíthatjuk, hogy a külső nyalábos elrendezés előszelekciós mérésekre való alkalmazása a fent említett okok miatt nem túl szerencsés.

### 3.2. Vizsgálatok röntgenfluoreszcenciás módszerrel

A röntgenemissziós analitikai vizsgálatokat energiadiszipatív Si/Li/ félvezető detektoros spektrométerrel végeztük. A minta gerjesztése gyűrű alakú  $^{241}\text{Am}$  izotóppal történt. A  $^{241}\text{Am}$  alfa-bomló, felezési ideje 432,2 év. A radioaktív bomlás során keletkező  $^{237}\text{Np}$  (Neptúnium) legerjesztődésekor karakterisztikus röntgensugárzás és gammasugárzás is keletkezik. A forrás 45 keV alatti röntgen- és gammavonalait megfelelő abszorbens alkalmazásával kiszűrtük a gerjesztő spektrumból, így a minták gerjesztését az izotóp 59,5 keV-es gamma-vonalával, valamint ön szekunder target 25,27 keV-es vonalával végeztük. A Si/Li detektoros röntgenspektrométer számos gyakorlati alkalmazási lehetősége közül megvizsgáltuk, hogyan használható a kapott biológiai minta analitikai feladatainak megoldására. A 4.a,b ábrán a vizsgált pikkely  $^{241}\text{Am}$ -forrás 59,5 keV-es gamma-vonalával gerjesztett, az 5.a,b ábrán pedig ön szekunder targetes gerjesztéssel kapott spektruma látható. A mérési idő mindkét esetben 50000 másodperc volt. A gerjesztésre használt 59,5 keV-es gamma-vonalnak a mintán való Compton-szórása a 45-60 keV tartományban, míg a detektorba jutó (kb. 45-60 keV energiájú) fotonok a detektorban Compton-szórással meglökött elektronok révén a 0-10 keV-es tartományban igen magas háttérrel okoznak. Szinte lehetetlenné teszik kis koncentráció meghatározását. Ahol az  $^{241}\text{Am}$ -forrás 59,5 keV-es vonalát az ön szekunder target gerjesztésére használtuk, a kis energiás tartományban a háttér nagyságrendekkel csökkenthető.



4.a,b ábra. Halpikkely 59,5 keV-es gerjesztő energiával felvett spektruma, és a spektrum kinagyított részlete



5. a,b ábra. Halpikkely ön szekunder target 25,27 keV-es gerjesztő energiájával felvett spektruma, és a spektrum kinagyított részlete

#### 4. Összefoglalás

Méréseink fő célja az volt, hogy egy adott halpikkelymintára vonatkozólag analitikai módszereket hasonlítsunk össze „teljesítőképességük” alapján. Ennek érdekében két különböző röntgenanalitikai módszert és ezeken belül 2-2 különböző mérési elrendezést hasonlítottunk össze: Röntgenfluoreszcenciás analízissel, mintegy „szelektív vizsgálatként”  $^{241}\text{Am}$  60 keV-es vonalával, majd pedig szekunder targetes elrendezésben analizáltuk a pikkelyben felhalmozódott fémtartalmat. Ezt követően PIXE módszerrel kihozott nyalábbal, illetve belső nyalábbal végeztük el a nehézfémek detektálását. Mivel bizonyos fémeket nem tudtunk kimutatni a belsőnyalábos PIXE módszerrel, és ez volt az egyetlen módszer, ahol mennyiségi analízist tudtunk készíteni, így nem a detektálási határokat, hanem csak a vele arányos  $3 \cdot \sqrt{N_B} / N_P$  mennyiséget használtuk az összehasonlításhoz, ahol  $N_B$  a csúc alatti háttér terület,  $N_P$  pedig a tiszta csúcsterület.

Mn, Fe, és Zn elemek esetében a legalacsonyabb detektálási határokat a *belsőnyalábos PIXE elrendezéssel* értük el, a nagyobb rendszámú elemeket, ilyenek az Sn, Ba és az Pb, viszont csak *röntgenfluoreszcenciás* analízissel tudunk kimutatni. A REA módszerrel kapott extrém magas ólomtartalomra az ad magyarázatot, hogy a 60 keV-es gammasugárzás gerjesztette az ólom mintatartót, így ez ólom háttérrel adott a spektrumba. Ennek kiküszöbölése további fejlesztéseket igényel. REA esetén a  $Z < 30$  elemek kimutathatósági határai csökkenthetők, ha a méréseket vákuumtérben végezzük el. Méréseink alapján elmondhatjuk, hogy  $Z < 31$  elemek esetén a *belső nyalábos PIXE módszer* [2] használata célszerű, míg a  $Z > 31$  elemek esetén a *röntgenfluoreszcenciás analízis* egy hatékony előszelektációs eljárás.

## 5. Irodalomjegyzék

- [1] Johansson T.B., Axelsson K.R., Johansson S.A.E., Nucl. Instr. Meth., 1970, pp. 84.
- [2] Kertész Zs., Szikszai Z., Uzonyi I., Simon A., Kiss Á.Z. *Development of a bio-PIXE setup at the Debrecen scanning proton microprobe*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 231. 2005, pp.106-111.
- [3] Nagy S., Dévai Gy., Czégény I. *Javaslat egy új mutató, a veszélyeztetettségi állapot (perniciozitás) bevezetésére a vízminőségben és a halászatbiológiában*. Halászatfejlesztés 24. 2000, pp. 184-191.
- [4] Nagy S., A., Czégény I., Czédli H., Dévai Gy. *Adatok a tiszai halfajok nehézfém-tartalmának felméréséhez*. Halászatfejlesztés 27. 2002, pp.55-62.
- [5] Rajta I., Borbély-Kiss I., Móri Gy., Bartha L., Koltay E., Kiss Á.Z. Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res. B 109/110. 1996, pp. 148-153.
- [6] Szabó Gy., Borbélyné Kiss I. *PIXEKLM programrendszer PIXE spektrumok kiértékelésére, programleírás*, ATOMKI, Debrecen, 1999.