

OZNACZANIE METODĄ PIXE I RBS PIERWIASTKÓW
ŚLADOWYCH WE FRAKCJACH ZIARNOWYCH PYŁU
EMITOWANEGO Z KOTŁÓW ENERGETYCZNYCH

JOANNA STAISZ¹, BOGUSŁAW RAJCHEL², JAN KONIECZYŃSKI¹

¹ Politechnika Śląska, Katedra Ochrony Powietrza, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice

² Instytut Fizyki Jądrowej, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

Keywords: air pollutants, coal combustion, trace elements, particulate matter, size distribution.

PIXE/RBS METHOD IN ANALYSIS OF GRANULOMETRIC COMPOSITION OF DUST
EMITTED FROM DRY-BOTTOM BOILERS
BURNING PULVERISED COAL

The paper presents the results of the research on particle size distribution of dust emitted from dry-bottom boilers burning pulverized coal. A cascade impactor separated fly-ash particles into seven size fractions with the following equivalent aerodynamic diameters: 0.38; 0.88; 1.9; 2.9; 6.3; 10.0 μm . Cumulative size-specific emission factors were determined. In order to obtain some information on the trace elements distribution in the fly-ash size-fraction concentration of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Zr, Sr, Pb, Br was determined in the samples collected. The elemental analysis was performed by Proton Induced X-Ray Emission Spectroscopy. Small mass loadings obtained from the cascade impactor, which are often insufficient for other analytical methods, are well within the sensitivity range of the PIXE/RBS analysis. The results of the research concerning one of the domestic power stations are presented as an example.

Streszczenie

W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki badań składu frakcyjnego pyłów emitowanych z kotłów pyłowych w elektrowniach opalanych węglem kamiennym. Do oznaczenia składu frakcyjnego zastosowano impaktor kaskadowy, pozwalający na rozdzielenie pyłu w trakcie poboru próbki zapyłonego gazu na frakcje o następujących równoważnych średnicach odcięcia: 0,38; 0,88; 1,9; 2,9; 6,3; 10,0 μm . W oparciu o uzyskane wyniki dotyczące składu frakcyjnego określono udziały masowe poszczególnych frakcji w emitowanym pyłe. W pobranych próbkach pyłu wykonano oznaczenia następujących pierwiastków śladowych: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Zr, Sr, Pb, Br. W artykule przedstawiono metodę PIXE/RBS w zastosowaniu do oznaczania śladowych ilości metali w próbkach o niewielkiej masie. Przedstawiono przykładowe wyniki badań przeprowadzonych dla jednej z polskich elektrowni opalanej węglem kamiennym.

WPROWADZENIE

Energetyka kojarzy się z zanieczyszczeniem powietrza strumieniami spalin, w których znajduje się ditlenek siarki, tlenki azotu, ditlenek i tlenek węgla, inne zanieczyszczenia gazowe i pył. Ten ostatni jeszcze nie tak dawno traktowany był jako zbiór cząstek stałych, przyczyniających się do ograniczenia widoczności i zabrudzenia materiałów wystawionych bezpośrednio na jego działanie. Postęp w badaniach naukowych spowodował zwrócenie uwagi na zróżnicowaną wielkość cząstek pyłu, ich morfologię, skład chemiczny i właściwości fizyko-chemiczne, w tym wielkość i właściwości powierzchni. Pozwoliło to na poznanie zagrożeń, jakie stanowią cząstki pyłu o wielkości około 1 μm i mniejsze. Przy znacznym udziale drobnego pyłu w emitowanym strumieniu spalin, biorąc pod uwagę ograniczone możliwości urządzeń odpylających a jednocześnie duży stopień depozycji w układzie oddechowym, powstaje znaczne potencjalne zagrożenie zdrowia ludzi. Zagrożenie potencjalne staje się realnym, jeśli uwzględnić niebezpieczne substancje, które osadzają się na powierzchni cząstek pyłu. Bogata wiedza nagromadzona od wielu lat nie pozostawia w tej sprawie wątpliwości, drobne cząstki emitowanego pyłu są niebezpieczne co najmniej z dwu powodów: kumulacji metali o toksycznych właściwościach i niebezpiecznych związków organicznych, przede wszystkim wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i dioksyn.

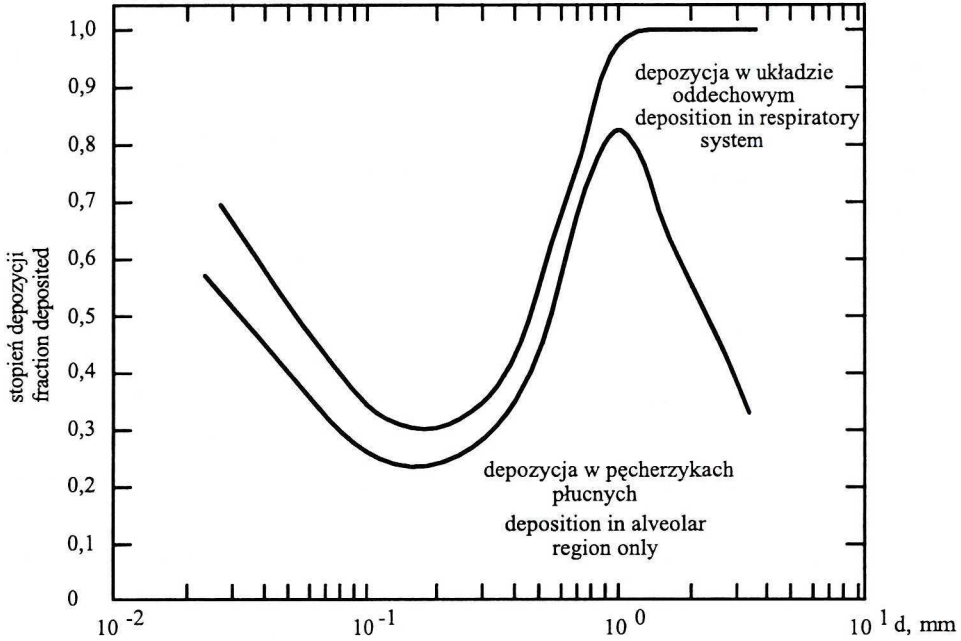
Aby ocenić rzeczywiste zagrożenie biosfery pyłem pochodzącym z energetycznego spalania węgla należy zmierzyć emisję pyłu w sposób umożliwiający określenie składu ziarnowego a następnie zbadać, stosując odpowiednie metody analityczne, udział w nich niebezpiecznych składników. Celem przedstawionej pracy było zbadanie składu ziarnowego pyłu, emitowanego przez duże elektrownie spalające węgiel i zmierzenie emisji wybranych metali wraz z pyłem. W przekonaniu Autorów tak zaplanowane badania uściśliły dotychczasową wiedzę na temat wspomnianej emisji pyłu i metali w nim zawartych, bowiem uwzględnią zmiany, jakie zaszły w ostatnich latach w energetyce [11, 12]. Są to: polepszenie jakości spalanego węgla, znaczne zwiększenie skuteczności odpylania spalin poprzez wymianę lub modernizację elektrofiltrów oraz wprowadzenie instalacji odsiarczania spalin, stanowiących drugi stopień odpylania spalin.

ZNACZENIE BADANIA SKŁADU ZIARNOWEGO

Spalanie węgla kamiennego i brunatnego jest, mimo dokonanego postępu, głównym źródłem emisji pyłu. Choć w nowoczesnych obiektach energetycznych z każdej tony pyłu wyprowadzanego z paleniska nie więcej jak kilkadziesiąt kilogramów uchodzi do powietrza pył lotny stanowi nadal zagrożenie. Istotne dla ochrony biosfery, zwłaszcza człowieka, jest usunięcie ze strumienia zapyłonych gazów pyłu drobnego. Tymczasem charakteryzująca urządzenia odpylające przedziałowa skuteczność odpylania tym się odznacza, iż występują w niej minima skuteczności dla pyłu drobnego lub bardzo drobnego. Wynika z tego, że bez uwzględnienia skuteczności przedziałowej nie można ocenić czy funkcjonujące instalacje odpylające i cały wysiłek włożony w redukcję zanieczyszczeń pyłowych pozwolił na osiągnięcie oczekiwanych rezultatów.

Jak wspomniano, mikronowej wielkości ziarna pyłu osiadają na ściankach pęcherzyków płucnych, utrudniają wymianę gazową i przedostają się do krwi. Powodują podrażnienie naskórka i śluzówki, zapalenia górnych dróg oddechowych; wywołują choroby oczu, choroby

alergiczne, astmę, a także ciężkie schorzenia jak pylica oraz nowotwory płuc, gardła i krtani. Niektóre z wymienionych chorób mogą być spowodowane obecnością w pyłach metali ciężkich lub węglowodorów [9, 15]. Stopień depozycji pyłu w układzie oddechowym oraz w pęcherzykach płucnych w zależności od średnicy ziarna obrazuje krzywa respirabilna (Rys. 1) [13].



Rys. 1. Krzywa respirabilna
Respiratory curve

METODA IMPAKTOROWA – ZALETY I OGRANICZENIA

W prezentowanych poniżej badaniach zastosowano impaktor kaskadowy umożliwiający klasyfikację frakcyjną ziaren pyłu *in situ* w trakcie poboru próbki spalin, co pozwala określić skład ziarnowy pyłu i przedziałową skuteczność procesów odpylania i odemglania gazu. Wydzielanie cząstek ze strumienia gazu zachodzi pod wpływem sił bezwładności [7].

Istotną zaletą wielostopniowych impaktorów kaskadowych jest możliwość wykonania pomiaru bezpośrednio w przewodach transportujących zapyłone gazy, z pominięciem wielu kłopotliwych i pracochłonnych czynności związanych z pobraniem i badaniem pobranych próbek pyłu dotychczasowymi metodami [6]. Pozwala to uniknąć zjawiska koagulacji ziaren pyłu towarzyszącego zwykłemu poborowi przy użyciu filtra mierniczego i przy rozdziale pyłu przy użyciu tradycyjnych metod, takich jak analiza sedymentacyjna czy wirówka Bahco.

W wielostopniowych impaktorach kaskadowych, podobnie jak w każdym przyrządzie pomiarowym, nie można wyeliminować błędów pomiaru spowodowanych zarówno niedoskonałością rozwiązań konstrukcyjnych jak i przyjętymi założeniami upraszczającymi procedurę pomiarową. Należą do nich błędy związane z geometrią i liczbą dysz, kształtem wewnętrznych przestrzeni komór rozprężnych, ukształtowaniem międzystopniowych kanałów przepływowych, doбором prędkości przepływu aerozolu, prędkością wypływu analizowanego strumienia aerozolu z dysz oraz kształtem i właściwościami osadzanych cząstek [5].

MOŻLIWOŚCI ANALIZY CHEMICZNEJ I INSTRUMENTALNEJ

Oznaczanie śladowych zawartości składników w próbce jest złożonym i niełatwym zadaniem. Istnieje wiele metod oznaczania metali ciężkich. Ich wybór jest zdeterminowany przede wszystkim rodzajem próbki oraz zawartością w niej danego metalu.

Do najczęściej stosowanych metod instrumentalnych w analizie śladów należą [8, 14]:

- absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS),
- atomowa emisyjna spektrometria o wzbudzeniu plazmowym (ICP-AES),
- masowa spektrometria o wzbudzeniu plazmowym (ICP-MS),
- fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF),
- spektrometria promieniowania rentgenowskiego wzbudzonego protonami (PIXE),
- neutronowa analiza aktywacyjna (INAA).

Do oznaczenia pierwiastków śladowych w poszczególnych frakcjach ziarnowych wydzielonych ze strumienia spalin przy użyciu sześciostopniowego impaktora kaskadowego zastosowano instrumentalną metodę wykorzystującą zjawisko wzbudzenia promieniowania X pod wpływem padającej wiązki protonów PIXE w połączeniu z metodą RBS.

METODA PIXE/RBS

Wiązka wysokoenergetycznych, naładowanych cząstek (protonów, jonów helu, cząstek α , ciężkich jonów) oddziałując na ciało stałe może dostarczyć informacji o strukturze warstwowej oraz składzie pierwiastkowym badanej substancji. W ten sposób można wykonywać nieniszczące analizy umożliwiające detekcję niektórych pierwiastków przy stężeniu rzędu 1 ppm lub pozwalające określić rozkłady głębokościowe stężenia pierwiastków ze zdolnością rozdzielczą rzędu kilku nanometrów.

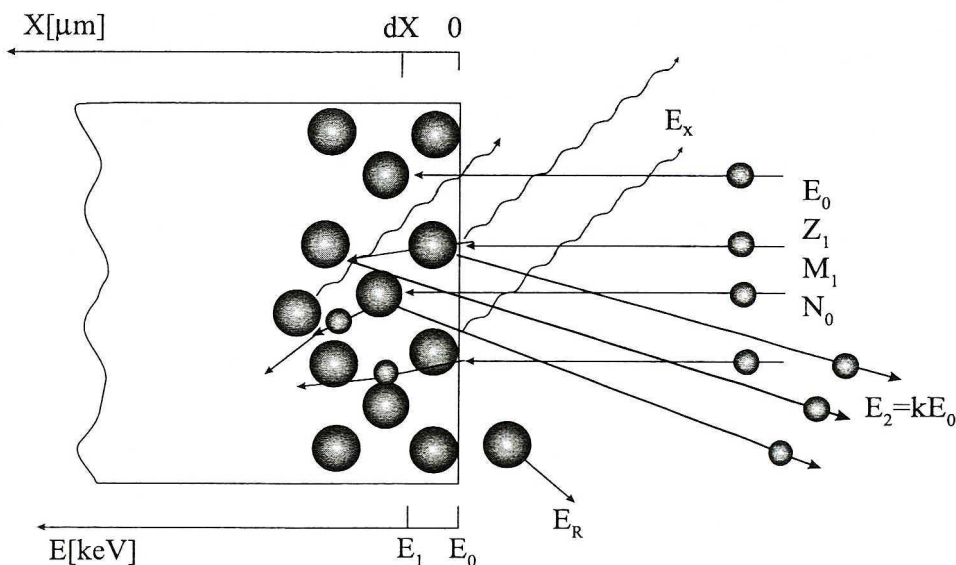
Spośród wielu metod jądrowych, wykorzystujących wiązki naładowanych cząstek najczęściej do analizy składu pierwiastkowego i struktury warstwowej ciał stałych wykorzystywane są dwie techniki: RBS (Rutherford Back Scattering Spectroscopy) oraz PIXE (Proton Induced X-ray Emission). Pierwsza z wymienionych technik oparta jest o detekcję elastycznie rozproszonych wstecz cząstek bombardującej wiązki. W drugiej metodzie rejestrowane jest promieniowanie charakterystyczne X wzbudzone wiązką naładowanych cząstek poruszających się w badanej substancji. Metoda RBS jest metodą różniczkową, charakteryzuje się głębokościową zdolnością rozdzielczą rzędu kilku nanometrów i umożliwia detekcję pierwiastków o względnych stężeniach rzędu 10^{-2} . Metoda PIXE natomiast będąc metodą całkową umożliwia detekcję większości pierwiastków o względnych średnich stężeniach większych od 10^{-6} . Metoda ta, stosowana samodzielnie, nie pozwala natomiast określać rozkładów głębokościowych koncentracji pierwiastków. Dopiero jednoczesne

stosowanie obu wymienionych technik pomiarowych oraz pewna modyfikacja klasycznej techniki PIXE pozwalają uzyskiwać informacje o rozkładzie głębokościowym zarówno pierwiastków tworzących matrycę badanej substancji jak i zawartych w niej pierwiastków śladowych (czyli o stężeniach rzędu od kilku do kilkuset ppm).

Obie metody (PIXE oraz RBS) były wielokrotnie opisywane [1–3]. Większość opisów spotykanych w literaturze odnosi się do zastosowania tych metod w badaniach jednorodnych powierzchniowo próbek ciał stałych. Dlatego w prezentowanej pracy zostaną omówione jedynie podstawy fizyczne obu metod oraz ich adaptacja do pomiarów próbek niejednorodnych powierzchniowo.

W celu przedstawienia możliwości metod jądrowych wykorzystujących oddziaływanie wiązki naładowanych wysokoenergetycznych cząstek należy najpierw prześledzić ruch naładowanych cząstek w próbce amorficznego ciała stałego.

Załóżmy, że wiązka N_0 cząstek o energii E_0 , masie M_1 i ładunku Z_1e , bombarduje pod kątem φ płaską próbkę amorficznej, jednowarstwowej substancji zbudowanej z atomów jednego tylko pierwiastka o liczbie atomowej Z_2 oraz masie M_2 . Taką próbkę można traktować jako układ wielu warstw, z których każda ma grubość Δx i rozpoczyna się na głębokości $x_i = (i-1) \cdot \Delta x$ (i jest numerem warstwy). Ruch wiązki naładowanych cząstek w tak zdefiniowanej próbce schematycznie przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Ruch naładowanej wysokoenergetycznej cząstki w amorficznej substancji
Charged high energetic particle motion in amorphous substance

Naładowana cząstka o ładunku Z_1e i energii E_0 może rozproszyć się wstecznie na znajdującym się na powierzchni jądrze atomu o ładunku Z_2e i masie M_2 pod kątem θ lub może kontynuować swój ruch wewnątrz bombardowanej substancji.

METODA RBS – RUTHERFORD BACK SCATTERING SPECTROSCOPY

Jeżeli na powierzchni bombardująca cząstka o ładunku Z_1e rozproszy się elastycznie pod kątem θ na jądrze o ładunku Z_2e i masie M_2 to po rozproszeniu posiada energię E_2 równą:

$$E_2 = k(M_1, M_2, \theta)E_0 \quad (1)$$

Występujący w równaniu (1) współczynnik k , nazywany kinematycznym współczynnikiem, jest równy:

$$k = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2)$$

Bombardująca cząstka, poruszając się wewnątrz amorficznej substancji, w wyniku oddziaływań z elektronami i jądrami atomów stopniowo traci energię. Po dojściu na głębokość x , posiada już tylko energię E , równą:

$$E_1 = E_0 - \int_0^{x_1} \frac{dE(E(x))}{dx} dx \quad (3)$$

Jeżeli na głębokości x , cząstka ta posiadając energię E , rozproszy się pod kątem θ , to jej energia po rozproszeniu będzie równa:

$$E_1^s = kE_1 \quad (4)$$

Jeżeli cząstka rozproszy się pod kątem $\theta \in (90^\circ, 180^\circ)$ to będzie poruszać się do powierzchni bombardowanej próbki i stopniowo tracąc energię może wyjść z próbki z energią E_2 równą:

$$E_2 = E_1^s - \int_{x/\cos \theta}^0 \frac{dE(E(x))}{dE} dE \quad (5)$$

Cząstka ta z energią E_2 zostanie zarejestrowana detektorem o kącie bryłowym $d\Omega$ i energetycznej zdolności rozdzielczej ΔE .

Przekrój czynny na rozproszenie na jądrze o ładunku Z_2e cząstki o ładunku Z_1e oraz energii E_1 , pod kątem θ w kąt bryłowy $d\Omega$ w układzie środka masy (CM) można opisać wzorem podanym przez Rutherforda:

$$\frac{d\sigma(E_1, \theta)}{d\Omega} = \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{\left[4E_1 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right]^2} \quad (6)$$

Wzór ten jest słuszny, gdy masa cząstki bombardującej M_1 jest znacznie mniejsza od masy cząstki rozpraszającej M_2 .

Liczbę cząstek o energii E_1 , rozproszonych na głębokości x_1 , w warstwie o grubości dx_1 , pod kątem θ w kąt bryłowy $d\Omega$ można więc obliczyć jako:

$$dN = N_0 n_0 \frac{d\sigma(E_1, \theta)}{d\Omega} d\Omega dx_1 \quad (7)$$

We wzorze tym n_0 jest koncentracją rozpraszających jąder o ładunku $Z_2 e$ w warstwie o grubości dx_1 na głębokości x_1 .

Liczbę cząstek zarejestrowanych detektorem cząstek z energią $E_2 \in \langle E_2, E_2 + \delta E_2 \rangle$ można natomiast wyznaczyć z równania:

$$\frac{dN}{dE_2}(E_2(x_1)) = N_0 n_0 \frac{d\sigma(E_1, \theta)}{d\Omega} d\Omega \frac{dx_1}{dE_2} \quad (8)$$

Dla wyznaczenia widm energetycznych wstecznie rozproszonych cząstek niezbędna jest znajomość strat energetycznych $dE(E)/dx$ naładowanych cząstek poruszających się w badanej substancji. Straty energetyczne, takich naładowanych cząstek jak protony czy jony helu, są ujęte w tablicach danych [4] dla wszystkich pierwiastków oraz dla najczęściej spotykanych substancji. Straty energetyczne naładowanych cząstek w złożonych substancjach można zgodnie z regułą Bragga jako sumę ważoną strat energetycznych w pierwiastkach, z których jest zbudowana substancja. Wagami są względne stężenia poszczególnych pierwiastków.

METODA PIXE – PROTON INDUCED X-RAY EMISSION

Wysokoenergetyczna naładowana cząstka, poruszając się w ciele stałym, stopniowo traci energię w wyniku bezpośrednich rozpraszania na jądrach lub w wyniku oddziaływania z elektronami. Naładowana cząstka przekazując energię elektronom może spowodować ich przejście do wyższych stanów energetycznych w atomach, w pobliżu których przelatuje. W wyniku przechodzenia elektronów do dostępnych niższych stanów energetycznych emitowany jest kwant promieniowania elektromagnetycznego. Energia E_x emitowanego kwantu promieniowania jest równa różnicy energii stanu wzbudzonego oraz stanu, do którego przechodzi elektron.

Jeżeli N_0 naładowanych cząstek o ładunku $Z_1 e$ oraz energii E_1 porusza się w warstwie o grubości dx_1 znajdującej się na głębokości x_1 zbudowanej z $n(x_1)$ atomów o liczbie atomowej Z_2 to liczba $N_x(E_x)$ wyemitowanych z tej warstwy kwantów promieniowania o energii E_x jest równa:

$$N_x(E_x) = N_0(E_1) \sigma(E_1) \omega \frac{dE}{dx} dx \quad (9)$$

We wzorze tym $\sigma(E)$ jest przekrojem czynnym na jonizację [10] a ω jest wydajnością fluorescencji.

Wyemitowany kwant może być zaabsorbowany przez atomy w sąsiednich warstwach lub może wyjść z ośrodka, w którym porusza się cząstka. Kwant ten może następnie zostać zarejestrowany detektorem o bryłowym kącie $d\Omega_x$ umieszczonym pod kątem ψ_x względem bombardującej wiązki cząstek. Przy zaniedbaniu absorpcji wewnątrz ośrodka, w którym

poruszają się naładowane cząstki, liczba zarejestrowanych kwantów o energii E_x może zostać opisana wzorem (9). Jeżeli ośrodek, w którym porusza się wiązka naładowanych cząstek jest zbudowany z dwóch pierwiastków A i B, to z ośrodka zostaną wyemitowane kwanty o energiach E_{xA} oraz E_{xB} . Przy zaniedbaniu wewnętrznej absorpcji detektor zarejestrowałby $N_A(E_{xA})$ oraz $N_B(E_{xB})$ kwantów promieniowania, przy czym stosunek N_A/N_B byłby równy stosunkowi koncentracji n_A/n_B obu pierwiastków.

W przypadku absorpcji wewnętrznej, kwant o energii E_{xA} wyemitowany przez atom pierwiastka A, może zostać zaabsorbowany przez atom pierwiastka B (o ile energia E_{xA} jest większa od energii E_{xB}). Wzbudzony atom może następnie wyemitować kwant promieniowania o energii E_{xB} . W wyniku absorpcji wewnętrznej zmniejszona zostaje liczba rejestrowanych kwantów o energii E_{xA} , zwiększona liczba kwantów o energii E_{xB} .

Dopuszczając absorpcję, liczbę docierających do detektora kwantów o energii E_x , wyemitowanych z warstwy leżącej na głębokości x można obliczyć z równania:

$$N_{x\text{det}}(E_x) = N_x \exp(-\mu(x)x) \quad (10)$$

gdzie $\mu(E_x)$ jest współczynnikiem absorpcji.

Liczbę kwantów o energii E_x , docierających do detektora ze wszystkich podwarstw znajdujących się w penetrowanej wiązka naładowanych cząstek warstwie wyraża zależność:

$$N_{\text{det}}(E_x) = \int_0^{x_{\text{max}}} N_{x\text{det}} dx \quad (11)$$

w której x_{max} jest grubością warstwy penetrowanej wiązka cząstek.

Jeżeli bombardowana wiązka naładowanych cząstek substancja jest zbudowana z co najmniej dwóch pierwiastków, to w wyniku wewnętrznej absorpcji wytworzonego promieniowania stosunek liczb zarejestrowanych kwantów $N_A(E_{xA})/N_B(E_{xB})$ nie jest równy stosunkowi n_A/n_B stężenia obu pierwiastków. W złożonych substancjach, zbudowanych z kilku podstawowych pierwiastków (tworzących tzw. „matrycę”) oraz z pierwiastków stanowiących domieszki, absorpcja promieniowania charakterystycznego może w istotny sposób modyfikować widmo energetyczne promieniowania charakterystycznego X emitowanego przez wzbudzone atomy domieszek. Efekt ten nazywany „efektem matrycy” niekiedy może być zaniedbywany w substancjach zbudowanych z lekkich pierwiastków (np. H, C, N, O), lecz musi być prawie zawsze uwzględniany podczas badania składu pierwiastkowego materiałów zbudowanych z cięższych od poprzednio wymienionych pierwiastków, a tak jest najczęściej przy badaniu stopów metali lub ich związków chemicznych.

Efekt matrycy może więc zostać uwzględniony jeżeli podczas analizy widm promieniowania charakterystycznego zostaną uwzględnione widma energetyczne wstecznie rozproszonych naładowanych cząstek.

Do obliczenia widm energetycznych promieniowania charakterystycznego X niezbędna jest znajomość, podobnie jak dla widm RBS, strat energetycznych. Ponieważ straty energetyczne silnie zależą od składu pierwiastkowego badanej substancji to podczas analizy widm promieniowania charakterystycznego przydatna jest znajomość widm energetycznych wstecznie rozproszonych naładowanych cząstek (RBS).

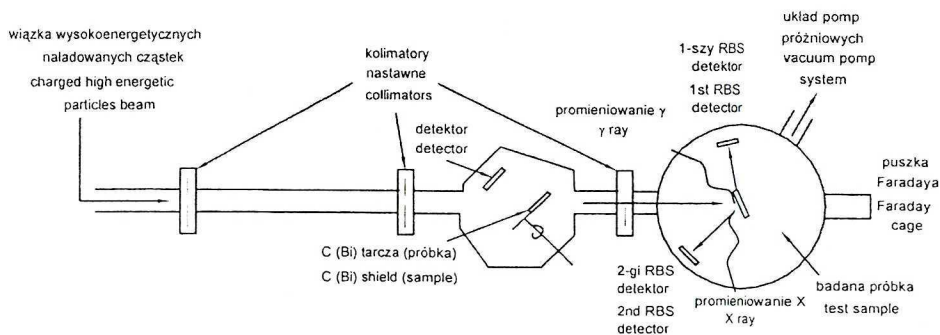
OPIS ZAADAPTOWANEJ METODYKI I PRZYKŁAD ZASTOSOWANIA

Do określenia stężenia pierwiastków śladowych w ziarnach pyłów stosowano wiązkę protonów z akceleratora liniowego typu Van de Graaffa. Wiązka protonów po przejściu przez magnes kierujący 90° oraz magnes kierujący $22,5^\circ$ wprowadzana była do komory pomiarowej. Przed wprowadzeniem do komory pomiarowej wiązka protonów była ogniskowana oraz formowana układem 3 kolimatorów szczelinowych. Pierwsze dwa kolimatory służyły do nadania dokładnego kierunku wiązce protonów. Po przejściu przez dwa pierwsze kolimatory wiązka wprowadzana była do pomocniczej komory pomiarowej, typu „chopper”, umożliwiającej wprowadzanie na drodze wiązki (33 razy w ciągu minuty) płytki węglowej implantowanej jonami Bi (dawka 10^{17} jonów/cm², energia implantacji 15 keV). Rozproszone na płytce C(Bi) protony rejestrowano detektorem cząstek umieszczonym pod kątem 135° względem wiązki protonów. Rejestrowane widmo energetyczne wstecznie rozproszonych protonów wykorzystywano następnie do określenia całkowitego ładunku deponowanego wiązką protonów w analizowanej próbce filtru. Widma te wykorzystywano również do dokładnego określenia energii bombardujących protonów.

Wiązka protonów po przejściu przez komorę „chopper” była następnie dodatkowo filtrowana ostatnim kolimatorem szczelinowym. Kolimator ten umożliwił dodatkową kontrolę wielkości obszaru analizowanej próbki bombardowanej wiązką protonów.

W komorze pomiarowej umieszczono detektor naładowanych cząstek pod kątem 170° względem padającej wiązki. Detektor umieszczono w odległości 10 cm od analizowanej próbki. Do detekcji wstecznie rozproszonych protonów zastosowano detektor naładowanych cząstek o średnicy 8 mm o energetycznej zdolności rozdzielczej 17 keV.

Do detekcji promieniowania charakterystycznego rentgenowskiego zastosowano detektor Si(Li) o energetycznej zdolności rozdzielczej 180 eV umieszczony pod kątem 90° względem wiązki protonów. Detektor rejestrował promieniowanie wzbudzone wiązką protonów w bombardowanej próbce filtru i przechodzące następnie przez folię „mylar” umieszczoną w okienku zaślepiającym komorę pomiarową. Na rysunku 3 przedstawiono schematycznie układ pomiarowy stosowany do oznaczenia składu pierwiastkowego wiązką naładowanych cząstek.



Rys. 3. Schemat układu pomiarowego stosowanego do określenia składu pierwiastkowego wiązki naładowanych cząstek

Meter circuit scheme used to determine element's composition by charged particle beam

PREZENTACJA WYNIKÓW

Skład ziarnowy pyłu emitowanego wyznaczono na podstawie pomiarów przeprowadzonych w wybranych, największych polskich elektrowniach spalających węgiel kamienny lub brunatny. W pierwszej kolejności wyznaczano równoważne średnice odcięcia charakteryzujące poszczególne stopnie impaktora, (średnicą równoważną ziarna pyłu jest średnica kuli o gęstości równej 1000 kg/m^3 , opadającej z taką samą prędkością). Obliczenia wykonano w oparciu o pomiar strumienia objętości i temperatury gazu w układzie pomiarowym oraz charakterystyki dostarczone przez producenta impaktora.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki oznaczeń składu ziarnowego pyłu pobranego impaktorem ze strumienia spalin emitowanych z bloku energetycznego o mocy 200 MW wybranej elektrowni opalanej węglem kamiennym. Przedstawiono ułamek frakcyjny (f_i), obliczony w następujący sposób:

$$f_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (12)$$

gdzie:

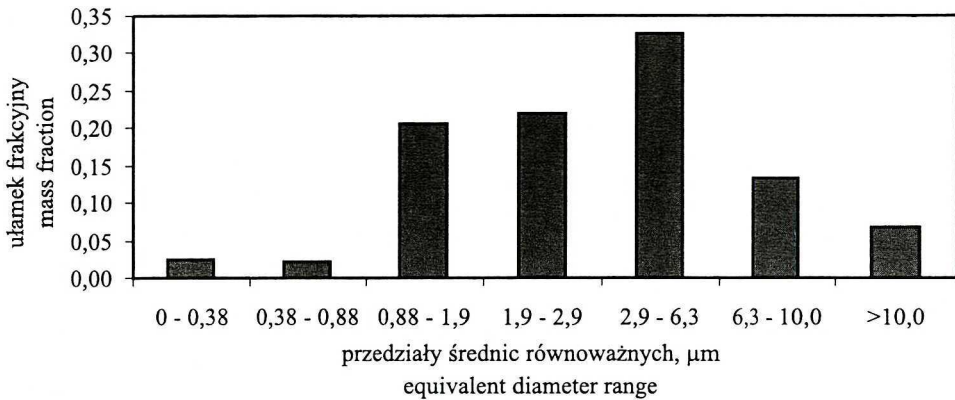
m_i – masa i-tej frakcji.

Ponadto wyznaczono ułamek skumulowany, rozumiany jako ułamek cząstek, których rozmiary są mniejsze niż największy rozmiar w j-tym przedziale, zwanym mniejszym przedziałem skumulowanym:

$$F_j = \sum_{i=1}^j f_i \quad (13)$$

Tabela 1. Skład ziarnowy pyłu emitowanego
Granulometric composition of emitted dirt

Numer frakcji Fraction	Przedział średnic, μm Cut diameter range, μm	Masa frakcji, mg Fraction weight, mg	Ułamek frakcyjny Mass fraction	Ułamek skumulowany Cumulative fraction
1	0–0,38	0,9	0,02	0,02
2	0,38–0,88	0,8	0,02	0,04
3	0,88–1,9	7,6	0,21	0,25
4	1,9–2,9	8,1	0,22	0,47
5	2,9–6,3	12,0	0,33	0,80
6	6,3–10,0	4,9	0,13	0,93
7	>10,0	2,5	0,07	1,00



Rys. 4. Udział masowy (ułamek frakcyjny) poszczególnych frakcji pyłu
Percentage of weight particular dust fraction

Stosując metody PIXE i RBS oznaczono 14 pierwiastków śladowych zawartych w poszczególnych frakcjach ziarnowych tego pyłu (Tab. 2).

Tabela 2. Stężenie badanych pierwiastków śladowych w poszczególnych frakcjach ziarnowych emitowanego pyłu, ppm
Researched trace elements concentration in particulate fraction in emitted dust

Pierwiastek Element	Frakcja ziarnowa, μm Fraction size, μm						
	<0,38	0,38–0,88	0,88–1,9	1,9–2,9	2,9–6,3	6,3–10,0	>10,0
Ti	1794	2975	3075	3540	4590	4333	4575
V	152	128	105	110	95	87	52
Cr	3	16	20	24	37	44	43
Mn	188	208	240	254	309	363	358
Fe	6245	5607	5123	5382	6100	6534	6663
Co	36	85	80	63	87	105	116
Ni	10	14	12	15	47	34	31
Cu	80	102	100	108	120	137	178
Zn	667	300	254	253	221	263	256
As	3940	2940	2675	2884	2898	2761	3177
Zr	232	216	207	281	235	192	241
Sr	1450	1405	1379	1349	1339	1315	1018
Pb	92	110	170	206	242	288	291
Br	128	161	178	198	210	240	252

Oznaczone stężenia oraz udziały frakcji ziarnowych w emitowanym pyłe pozwoliły na obliczenie udziałów poszczególnych pierwiastków śladowych w danej frakcji w pyłe emitowanym (Tab. 3), według wzoru:

$$D_i = C_i \cdot u_i \quad (14)$$

gdzie:

C_i – stężenie pierwiastka śladowego w frakcji i-tej, ppm

u_i – udział masowy frakcji i-tej w pyłe, g_{pi}/g_{pe} .

Tabela 3. Udziały masowe pierwiastków śladowych w pyłe emitowanym, $\mu g_{psl}/g_{pe}$
Mass fraction of trace elements in emitted dust

Pierwiastek Element	Frakcja, μm Fraction size, μm						
	<0,38	0,38–0,88	0,88–1,9	1,9–2,9	2,9–6,3	6,3–10,0	>10,0
Ti	43,88	64,67	635,05	779,18	1496,74	576,95	310,80
V	3,72	2,78	21,68	24,21	30,98	11,58	3,53
Cr	0,07	0,35	4,13	5,28	12,07	5,86	2,92
Mn	4,60	4,52	49,57	55,91	100,76	48,33	24,32
Fe	152,73	121,89	1058,01	1184,63	1989,13	870,02	452,65
Co	0,88	1,85	16,52	13,87	28,37	13,98	7,88
Ni	0,24	0,30	2,48	3,30	15,33	4,53	2,11
Cu	1,96	2,22	20,65	23,77	39,13	18,24	12,09
Zn	16,31	6,52	52,46	55,69	72,07	35,02	17,39
As	96,36	63,91	552,45	634,79	945,00	367,63	215,83
Zr	5,67	4,70	42,75	61,85	76,63	25,57	16,37
Sr	35,46	30,54	284,79	296,93	436,63	175,10	69,16
Pb	2,25	2,39	35,11	45,34	78,91	38,35	19,77
Br	3,13	3,50	36,76	43,58	68,48	31,96	17,12

Sumaryczne udziały masowe poszczególnych pierwiastków w frakcjach mniejszych od danej średnicy (Tab. 4) obliczono jako:

$$M_i = \sum D_i \quad (15)$$

gdzie:

D_1, D_2, \dots, D_i – udziały masowe pierwiastków w kolejnych frakcjach.

Tabela 4. Udziały masowe poszczególnych pierwiastków śladowych w frakcjach mniejszych od danej średnicy, $\mu\text{g}_{\text{psl}}/\text{g}_{\text{pc}}$
 Mass fraction of particular trace elements in fraction smaller than analysed diameter

Pierwiastek Element	Frakcja ziarnowa, μm Fraction size, μm						Σ frakcji
	<0,38	<0,88	<1,9	<2,9	<6,3	<10,0	
Ti	43,88	108,55	743,60	1522,79	3019,53	3596,48	3907,28
V	3,72	6,50	28,18	52,40	83,38	94,96	98,49
Cr	0,07	0,42	4,55	9,83	21,90	27,76	30,68
Mn	4,60	9,12	58,68	114,59	215,35	263,69	288,01
Fe	152,73	274,62	1332,63	2517,26	4506,39	5376,40	5829,05
Co	0,88	2,73	19,25	33,12	61,49	75,47	83,35
Ni	0,24	0,55	3,03	6,33	21,65	26,18	28,29
Cu	1,96	4,17	24,83	48,60	87,73	105,97	118,06
Zn	16,31	22,83	75,29	130,98	203,04	238,06	255,45
As	96,36	160,27	712,72	1347,51	2292,51	2660,14	2875,97
Zr	5,67	10,37	53,12	114,97	191,60	217,17	233,54
Sr	35,46	66,01	350,80	647,73	1084,36	1259,45	1328,61
Pb	2,25	4,64	39,75	85,09	164,01	202,35	222,12

OMÓWIENIE I WNIOSKI

Zastosowanie impaktora kaskadowego w celu wydzielenia ze strumienia spalin poszczególnych cząstek pozwala na bardziej dokładną ocenę zagrożenia środowiska, z uwzględnieniem pyłu respirabilnego. Pomiary składu ziarnowego pyłu za odpylaczem elektrostatycznym wykazują, że w popiele lotnym emitowanym z kotłów pyłowych opalanych węglem dominują frakcje złożone z drobnych ziaren. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że frakcje o średnicy równoważnej mniejszej od $10 \mu\text{m}$ (PM10) stanowią ponad 90% (masy) emitowanego pyłu.

Oznaczenie stężenia wybranych pierwiastków w poszczególnych frakcjach pyłu emitowanego z kotłów pyłowych pozwala na ocenę zakresu ich stężeń w popiele lotnym, określenie ich stopnia wzbogacenia w frakcjach ziarnowych, a także na ocenę zagrożenia środowiska pierwiastkami śladowymi, w tym metalami ciężkimi.

Ze względu na istniejące ograniczenia impaktora kaskadowego dotyczące możliwości poboru tylko niewielkich mas pyłu, rzędu 10 mg, istotny jest dobór właściwej metody analitycznej. Zastosowana w omawianych badaniach metoda PIXE i RBS spełniła oczekiwania. Można więc stwierdzić, że sposób poboru próbek pyłu, połączony z ich klasyfikacją ziarnową za pomocą impaktora kaskadowego oraz analiza nieorganicznych składników śladowych za pomocą PIXE i RBS stanowią razem metodę umożliwiającą ocenę zagrożenia środowiska ze strony pyłu drobnego i związanych z nim pierwiastków śladowych pochodzącego z różnych źródeł.

LITERATURA

- [1] Chu W.K., J.W. Mayer, M.A. Nicolet: *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York 1978.
- [2] Feldman L.C., J.W. Mayer: *Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis*, Elsevier Science Publ. 1986.
- [3] Hryniewicz A.: *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 1999.
- [4] Janni J.F.: *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 27, no. 4/5, 1982.
- [5] Maszek L.: *Błędy oszacowania wielkości cząstek w wielostopniowych impaktorach kaskadowych*, *Ochrona Powietrza*, **32**, 159–163 (1998).
- [6] Maszek L.: *Wyznaczenie przedziałowej skuteczności urządzeń odpylających za pomocą wielostopniowych impaktorów kaskadowych*, *Ochrona Powietrza*, **33**, 87–91 (1999).
- [7] Maszek L., A. Mieszkowski, Z. Roszak: *Impaktory kaskadowe*, *Ochrona Powietrza*, **21**, 149–153 (1987).
- [8] Minczewski J., Z. Marczenko: *Chemia analityczna*, tom 3, PWN, Warszawa 1987.
- [9] Pyłka-Gutowska E.: *Ekologia z ochroną środowiska*, Wydawnictwo Oświata, Warszawa 1996.
- [10] Sokhi R.S., D. Crumpton: *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 30, no. 1 1984.
- [11] Staisz J., A. Pasoń-Koniecznyńska, J. Koniecznyński: *Bilans pierwiastków śladowych emitowanych w procesie spalania węgla kamiennego*, Konferencja naukowo-techniczna, Spalanie Węgla '99, Ustroń-Zawodzie, 24–26 marzec 1999, 89–98.
- [12] Staisz J., A. Pasoń-Koniecznyńska, J. Koniecznyński: *Wstępna ocena emisji pierwiastków śladowych w wyniku spalania węgla kamiennego*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, **26**, 7–20, (2000).
- [13] U.S. Department of Health, Education, and Welfare Public Health Service: *Air quality criteria for particulate matter*, Washington D.C. 1969.
- [14] Wolak W., R. Leboda, Z. Hubicki: *Metale ciężkie w środowisku i ich oznaczanie*, Biblioteka monitoringu środowiska, Chełm 1995.
- [15] Zakrzewski S.F.: *Podstawy toksykologii środowiska*, PWN, Warszawa 1995.

Wpłynęło: 26 listopada 2002, zaakceptowano do druku: 22 sierpnia 2003.