

Analiza finih frakcija aerosola u Rijeci pomoću nuklearnih analitičkih tehnika

Ivošević, Tatjana

Doctoral thesis / Disertacija

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:188:834830>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka Library - SVKRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Tatjana Ivošević

**ANALIZA FINIH FRAKCIJA AEROSOLA
U RIJECI POMOĆU NUKLEARNIH
ANALITIČKIH TEHNIKA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Rijeka, 2014.

SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Tatjana Ivošević

**ANALIZA FINIH FRAKCIJA AEROSOLA
U RIJECI POMOĆU NUKLEARNIH
ANALITIČKIH TEHNIKA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: Prof. dr. sc. Ivica Orlić

Rijeka, 2014.

UNIVERSITY OF RIJEKA
FACULTY OF ENGINEERING

Tatjana Ivošević

**ANALYSIS OF FINE FRACTION OF
AEROSOLS IN RIJEKA BY NUCLEAR
ANALYTICAL TECHNIQUES**

DOCTORAL THESIS

Rijeka, 2014.

Sveučilište u Rijeci
TEHNIČKI FAKULTET
Fakultetsko vijeće

KLASA: 030-09/12-01/13
URBROJ: 2170-57-01-12-22
Rijeka, 20. prosinca 2012.

Fakultetsko vijeće Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci, na svojoj 3. sjednici u ak. god. 2012./13., održanoj 20. prosinca 2012., donijelo je sljedeću

ODLUKU

Sukladno izvješću **Stručnog povjerenstva** u sastavu: prof. dr. sc. Ivica Orlić (predsjednik, Odjel za fiziku), prof. dr. sc. Vladimir Medica (član) i prof. dr. sc. Julijan Dobrinić (član) utvrđuje se da pristupnica **Tatjana Ivošević, prof.** ispunjava Zakonom propisane uvjete za izradu teme **doktorskog rada** pod naslovom

Analiza finih frakcija aerosola u Rijeci pomoću nuklearnih analitičkih tehnika.

Mentorom se imenuje prof. dr. sc. Ivicu Orlića.


Prof. dr. sc. Goran Turkalj

Dostaviti:

- 1.) Tatjana Ivošević, prof.
- 2.) Mentor, prof. dr. sc. Ivica Orlić (Odjel za fiziku)
- 3.) Služba studentske evidencije
- 4.) Pismohrana Fv

Mentor doktorske disertacije: Prof. dr. sc. Ivica Orlić, Odjel za fiziku Sveučilišta u Rijeci

Doktorska disertacija obranjena je dana _____ na

Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci pred Stručnim povjerenstvom u sastavu:

1. Prof. dr. sc. Vladimir Medica, predsjednik
2. Prof. dr. sc. Ivica Orlić – Odjel za fiziku Sveučilišta u Rijeci – član,
3. Prof. dr. sc. Julijan Dobrinić – član.

mojim roditeljima i Damiru

ZAHVALE

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Ivici Orliću na konstruktivnim savjetima i mudrim kritikama koje su me vodile na ispravan put razmišljanja i djelovanja.

Zahvaljujem profesorima, prof. dr. sc. Julijanu Dobriniću i prof. dr. sc. Vladimiru Medici na podršci i pomoći tijekom znanstvenog rada na doktorskom studiju.

Zahvaljujem kolegama dr. sc. Luki Mandiću, dr. sc. Eduardu Stelceru, dr. sc. Ivančici Bogdanović Radović, dr. sc. Milku Jakšiću te Željku Periši, dipl. ing. na pomoći pri rješavanju znanstvenih i tehničkih pitanja.

Posebno zahvaljujem roditeljima za emotivnu i materijalnu pomoć tijekom studiranja i znanstvenog istraživanja. Hvala što mi pružate sigurnu luku iz koje mogu slobodno letjeti.

Zahvaljujem suprugu na razumijevanju mojih želja i ambicija te za sudjelovanje u svim etapama studiranja i istraživanja. Hvala što zajedno pletemo mrežu u životnim projektima.

Zahvaljujem sestri, široj obitelji i prijateljima na podršci i pomoći u svakom trenutku.

I na kraju, a u stvari najbitnije, zahvaljujem nećaki i sinu što mi svakodnevno griju srce i odmaraju dušu dječjom razigranošću i učenjem. Hvala što mi obogaćujete život.

SAŽETAK

Multielementni sastav fine frakcije aerosola u rasponu od 20 elemenata za period od sedam mjeseci određen je prvi put u Rijeci pomoću nuklearnih analitičkih tehnika (NAT). Fina frakcija aerosola uzorkovana je u Trpimirovoj ulici od 24. 2. 2012. do 4. 3. 2012. godine (prvi skup, 18 uzoraka) te na području „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine (drugi skup, 138 uzoraka). Uzorci su analizirani u tri laboratorija, i to u: *Laboratoriju za elementnu mikroanalizu* (LEMA) u Rijeci pomoću fluorescencije x-zraka (XRF tehnika), *Laboratoriju za interakcije ionskih snopova* (LIIS) pri Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu te u *Institute for Environmental Research* pri *Australian Nuclear Science and Technology Organisation* (ANSTO) pomoću ionskog snopa (IBA).

Razlog suradnje dva laboratorija, LEMA i ANSTO, je prvenstveno u provjeri pouzdanosti multielementne analize aerosola novo postavljenog sustava za XRF tehniku u Rijeci. Dobiveno je vrlo dobro slaganje koncentracija za sve detektirane elemente. Nakon provjere rezultata XRF analize uspostavljena je suradnja s LIIS radi povećanja raspona detektiranih elemenata uporabom akceleratorskih tehnika.

Pomoću XRF metode (LEMA) primjenjene na oba skupa uzoraka određene su koncentracije 18 elemenata od Si do Pb. Pomoću IBA (ANSTO) primjenjene na prvi skup uzoraka određene su koncentracije 20 elemenata od H do Pb, a pomoću IBA (LIIS) primjenjene na drugi skup uzoraka određene su koncentracije 22 elementa od Na do Pb.

Analizirane su pojave izmaglice s povećanim koncentracijama S, K, Mn, Fe i Zn. Pomoću statističke metode, pozitivne matrične faktorizacije, primjenjene na drugi skup uzoraka određeno je sedam izvora fine frakcije aerosola u gradu. Finoj frakciji najviše doprinose sulfati 34,6%, izgaranje goriva u vozilima 21%, izgaranje biomase 17,1% te izgaranje teškog plinskog ulja 10,8%.

ABSTRACT

Nuclear analytical techniques (NAT) have been used for first time to characterise fine particle in the city of Rijeka, Croatia. First set of 18 samples were obtained in the City centre between 24 February and 4 March 2012. Second set of 138 samples were obtained in area *Luka Rijeka* between 6 August 2013 and 28 February 2014. Samples were analysed in three laboratories: *the Laboratory for elemental microanalysis* (LEMA) Department of Physics in Rijeka by X-Ray Fluorescence (XRF technique), in *the Laboratory for ion beam interactions* (LIBI) Institut Ruđer Bošković in Zagreb, and in *the Institute for Environmental Research* Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) by Ion Beam Analysis (IBA).

To check reliability of new *XRF* system in Rijeka, results of *XRF* analysis are compared with the results obtained by the well-established *Institute* at ANSTO. Very good agreement between techniques is obtained for all detected elements. After checking the results obtained by XRF technique, cooperation has been established with LIBI to increase the range of detected elements by using accelerator techniques.

Concentrations of 18 elements from Si to Pb were obtained by XRF technique for both sets of aerosol samples. First set of samples was also analysed by IBA at ANSTO. Concentrations of 20 elements from H to Pb were obtained. Second set of aerosol samples was analysed by Proton Induced X-Ray Emission (PIXE technique) at LIBI. Concentrations of 22 elements from Na to Pb were obtained.

The periods of haze with higher concentrations of S, K, Mn, Fe and Zn were analysed. Positive matrix factorization was applied to second set of data and 7 pollution sources were identified and their contributions to the total PM_{2.5} mass were determined. The major contributions to the fine fraction come from sulphates (34.5%), vehicles (21%), smoke (17.1%) and heavy oil combustion (10.8%).

Ključne riječi:

aerosoli

nuklearne analitičke tehnike

XRF

PIXE

PIGE

PESA

pozitivna matrična faktorizacija

Keywords:

aerosols

nuclear analytical techniques

XRF

PIXE

PIGE

PESA

positive matrix factorization

Ovo znanstveno istraživanje izvedeno je u tri laboratorija; u *Laboratoriju za elementnu mikroanalizu* pri Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci, u *Laboratoriju za interakcije ionskih snopova*, Zavoda za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu te u *Institute for Environmental Research* pri Australian Nuclear Science and Technology Organisation pod vodstvom Prof. dr. sc. Ivica Orlića, (Odjel za fiziku Sveučilišta u Rijeci), u sklopu Sveučilišnog dokorskog studija *Ekološko inženjerstvo i zaštita okoliša* pri Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci.

SADRŽAJ

1. UVOD	1 -
1.1. Problem i predmet istraživanja s hipotezama	1 -
1.2. Svrha i ciljevi istraživanja	2 -
1.3. Kratak pregled dosadašnjih istraživanja fine frakcije aerosola pomoću nuklearnih analitičkih tehnika u urbanim sredinama u svijetu i kod nas	4 -
<i>1.3.1. Istraživanje trenda promjena elementnih koncentracija te identifikacija i karakterizacija izvora fine frakcije</i>	<i>5 -</i>
<i>1.3.2. Istraživanje promjena elementnih koncentracija tijekom izmaglice</i>	<i>8 -</i>
<i>1.3.3. Usporedba XRF i PIXE tehnika u analizi aerosola</i>	<i>9 -</i>
<i>1.3.4. Dalekometni transport čestica u finoj frakciji</i>	<i>10 -</i>
<i>1.3.5. Analiza finih frakcija aerosola u Republici Hrvatskoj</i>	<i>11 -</i>
1.4. Znanstvene metode	13 -
1.5. Struktura rada	13 -
2. AEROSOLI	15 -
2.1. Aerodinamički promjer aerosola	15 -
2.2. Gruba i fine frakcije aerosola	19 -
2.3. Dinamički procesi aerosola u atmosferi	22 -
2.4. Primarni i sekundarni aerosoli	23 -
2.5. Fine frakcije aerosola	25 -
<i>2.5.1. Fina frakcija aerosola prirodnog porijekla</i>	<i>26 -</i>
<i>2.5.2. Fina frakcija aerosola umjetnog porijekla</i>	<i>27 -</i>
2.6. Rekonstruirana masena koncentracija fine frakcije aerosola	29 -
3. NUKLEARNE ANALITIČKE TEHNIKE U ANALIZI KONCENTRACIJA FINE FRAKCIJE AEROSOLA	35 -
3.1. Detektori rendgenskih zraka u XRF i PIXE tehnikama	38 -
<i>3.1.1. Energijska razlučivost detektora</i>	<i>38 -</i>

3.1.2. Odziv detektora	- 40 -
3.1.3. Detektor rendgenskih zraka u XRF tehnici.....	- 41 -
3.1.4. Detektori rendgenskih zraka u PIXE tehnici.....	- 47 -
3.2. Donja granica detekcije elemenata u XRF, PIXE i PIGE analizi	- 49 -
3.3. Fluorescencija x-zraka u analizi koncentracija aerosola.....	- 51 -
3.3.1. Zakočno zračenje rendgenske cijevi s karakterističnim linijama anode	- 51 -
3.3.2. Međudjelovanje fotona rendgenskog zračenja s elektronima atoma	- 54 -
3.3.3. Prigušenje ulaznog snopa rendgenskih zraka u uzorku.....	- 56 -
3.3.4. Proces relaksacije atoma nakon djelovanja rendgenskih zraka.....	- 59 -
3.4. Analiza fine frakcije aerosola pomoću PIXE tehnike	- 60 -
3.4.1. Pozadinsko zračenje u PIXE spektru.....	- 61 -
3.5. Analiza fine frakcije aerosola pomoću PESA tehnike	- 63 -
3.6. Analiza fine frakcije aerosola pomoću PIGE tehnike.....	- 64 -
4. PRIMJENA PROGRAMSKIH PAKETA U SPEKTRALNOJ ANALIZI AEROSOLA.-	- 67 -
4.1. Programski paket AXIL u analizi XRF spektra aerosola	- 67 -
4.2. Programski paket GUPIXWIN u analizi PIXE spektra aerosola.....	- 68 -
4.3. Pozitivna matrična faktorizacija	- 69 -
5. EKSPERIMENTALNA METODA.....	- 77 -
5.1. Uzorkovanje fine frakcije aerosola u Rijeci	- 77 -
5.2. Eksperimentalni postav za XRF tehniku	- 84 -
5.3. Eksperimentalni postav za IBA tehnike.....	- 86 -
5.3.1. Eksperimentalni postav za IBA tehnike u ANSTO	- 86 -
5.3.2. Pobudni i detektorski sustav za PIXE tehniku u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova pri Institutu Ruđer Bošković	- 87 -
5.4. Određivanje koncentracija crnog ugljika apsorpcijskom metodom.....	- 90 -
6. REZULTATI I RASPRAVA.....	- 93 -
6.1. Kalibracija XRF sustava.....	- 93 -
6.2. Donje granice detekcije elemenata	- 95 -

6.2.1. Donje granice detekcije elemenata u XRF tehnici	- 95 -
6.2.2. Donje granice detekcije elemenata u PIXE tehnici	- 97 -
6.3. Usporedba XRF, PIXE, PIGE, PESA i LIPM rezultata mjerenja fine frakcije aerosola u Trpimirovoj ulici	- 98 -
6.3.1. Trend promjena koncentracija uzrokovan promjenama brzine vjetra.....	- 106 -
6.3.2. Trend promjena koncentracija crnog ugljika.....	- 107 -
6.3.3. Sulfati, komponenta fine frakcije aerosola.....	- 108 -
6.3.4. Rekonstruirana masena koncentracija i komponente fine frakcije aerosola	- 109 -
6.3.5. Usporedba elementnih koncentracija tijekom vedrog i maglovitog dana	- 110 -
6.3.6. Usporedba izmjerenih prosječnih koncentracija Fe, Ni, Cu i Zn u PM _{2,5} frakciji s pripadnim objavljenim podacima	- 113 -
6.4. Usporedba XRF i PIXE rezultata mjerenja fine frakcije aerosola uzorkovane u „Luka Rijeka“	- 114 -
6.5. Okolišna analiza XRF i PIXE koncentracija fine frakcije aerosola uzorkovane u „Luka Rijeka“	- 121 -
6.5.1. Promjene koncentracija elemenata tijekom izmaglice	- 137 -
6.5.2. Usporedba izmjerenih koncentracija elemenata u PM _{2,5} frakciji s pripadnim objavljenim podacima	- 138 -
6.5.3. Usporedba koncentracija crnog ugljika s intenzitetom cestovnog prometa.....	- 141 -
6.5.4. Raspodjela elemenata u izvorima fine frakcije aerosola.....	- 144 -
7. ZAKLJUČAK.....	- 153 -
Literatura	- 157 -
DODACI.....	- 167 -
Popis tablica.....	- 167 -
Popis slika	- 167 -
Popis simbola	- 168 -
Popis mjenih jedinica.....	- 168 -
Biografija autora	- 176 -

1. UVOD

1.1. Problem i predmet istraživanja s hipotezama

Grad Rijeka je najveća hrvatska luka i treći grad po broju stanovnika u Republici Hrvatskoj. U bližoj okolini, oko 10 km jugoistočno od grada, smještena su aktivna industrijska postrojenja, Termoelektrana Rijeka i Rafinerija nafte Rijeka. U daljoj okolini, oko 50 km jugozapadno, smještena je Termoelektrana Plomin. Najznačajnije izvore zagađenja umjetnog porijekla čine procesi izgaranja fosilnih goriva u termoelektrani, rafineriji, industriji i prometu. Izgaranje fosilnih goriva u motorima i industrijskim pogonima odvija se pri visokim temperaturama te nastaju lebdeće čestice promjera manjih od 2,5 μm koje čine finu frakciju aerosola ¹. S obzirom na relativno niske brzine vjetra ², lebdeće čestice se akumuliraju u zraku. Stoga su česte pojave izmaglica koje negativno utječu na ljudsko zdravlje. Čestice promjera manjih od 2,5 μm nesmetano ulaze u pluća i stanice mekih tkiva što dugotrajno uzrokuje kronični kašalj, bronhitis, aterosklerozu, upale krvnih žila, povećava rizik od plućnih i srčanih bolesti te u konačnici dovodi do porasta smrtnosti stanovništva [19], [54], [77], [78], itd.

Predmet ovog znanstvenog istraživanja je određivanje multielementnog sastava fine frakcije aerosola u gradu Rijeci pomoću nuklearnih analitičkih tehnika (NAT). Iz problema i predmeta istraživanja uslijedile su tri hipoteze:

1. Multielementnom analizom fine frakcije aerosola omogućava se određivanje komponenti³ zagađenja zraka,

¹ Finu frakciju aerosola čine teški metali, sulfati, nitrati, čađa, itd.

² Prema podacima brzine vjetra s mjerne postaje Rijeka 1 (Ulica Žrtava fašizma) pri Državnoj mreži za trajno praćenje kvalitete zraka, u 2013. godini prosječna godišnja brzina vjetra iznosila je 0,57 ms^{-1} .

³ U terminološkoj bazi Hrvatskog strukovnog nazivlja (STRUNA) dopuštena je uporaba pojma „komponenta“ <http://struna.ihj.hr/naziv/sastavnica/25868/#naziv> .

2. Pomoću statističkih metoda primjenjenih na rezultate multielementne analize mogu se identificirati i okarakterizirati pojedini izvori zagađenja kao i pripadni relativni doprinosi finoj frakciji aerosola,
3. Pomoću jednostavnije i puno jeftinije XRF tehnike u odnosu na PIXE tehniku mogu se dobiti vrlo dobri rezultati multielementne analize fine frakcije aerosola.

1.2. Svrha i ciljevi istraživanja

Određivanje koncentracija plinova i lebdećih čestica u Rijeci u nadležnosti je Državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka⁴ te Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, (u daljnjem tekstu, Nastavni zavod). U tablici 1.1 prikazan je popis postaja koje mjere finu ($PM_{2,5}$)⁵ i grubu (PM_{10}) frakciju lebdećih čestice te metale u gruboj frakciji. Od plinova su prikazani samo SO_2 i NO_2 je kemijskim reakcijama u atmosferi nastaju sekundarni aerosoli, iz SO_2 sulfati, a iz NO_2 nitrati.

Pored navedenih plinova i čestica Nastavni zavod povremeno mjeri metale kao Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb u PM_{10} frakciji pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije. Godišnje prosječne koncentracije onečišćujućih tvari putem godišnjih izvješća Nastavnog zavoda i Agencije za zaštitu okoliša⁶ postaju dostupne javnosti i organizacijama koje se bave zaštitom okoliša i očuvanjem javnog zdravlja.

⁴ Državnom mrežom za trajno praćenje kvalitete zraka upravlja Državni hidrometeorološki zavod [102].

⁵ Kratica PM – eng. particulate matter – čestica.

⁶ Prema Zakonu o zaštiti zraka [102], [103] i Pravilniku o praćenju kvalitete zraka [79], [80] Agencija za zaštitu okoliša dužna je izrađivati godišnja i višegodišnja izvješća o kvaliteti zraka na području Republike Hrvatske.

Tablica 1.1. Postaje u gradu i okolici koje mjere koncentracije $PM_{2,5}$ i PM_{10} frakcija, Pb i Ni u PM_{10} frakciji te SO_2 i NO_2

Mjerne postaje ⁷	$PM_{2,5}$	PM_{10}	Pb(PM_{10})	Ni(PM_{10})	SO_2	NO_2
Rijeka 1		+			+	+
Rijeka 2		+			+	+
Krešimirova 52a		+	+		+	+
Krešimirova 38		+				
Paveki	+	+	+	+	+	+
Urinj	+	+	+	+	+	+
Martinščica		+	+			
Viševac		+				
Mariščina		+			+	+
Opatija						+
Krasica					+	+

U izvješću Kvaliteta zraka Primorsko-goranske županije od 1. 1. 2013. - 31. 12. 2013. [36] navedeno je da je zrak bio onečišćen⁸ s obzirom na koncentracije PM_{10} frakcije u Krešimirovoj ulici te na Viševcu⁹ zbog više od 35 dnevnih koncentracija većih od granične dnevne vrijednosti PM_{10} frakcije. Dnevna granična koncentracija PM_{10} frakcije iznosi $50 \mu\text{g m}^{-3}$. Na obje lokacije zabilježena su i prekoračenja godišnje granične vrijednosti $PM_{2,5}$ frakcije. Godišnja granična koncentracija $PM_{2,5}$ frakcije iznosi $25 \mu\text{g m}^{-3}$. Na preostalim postajama (Tbl.1.1) nisu zabilježena prekoračenja graničnih vrijednosti PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija. Srednje i maksimalne godišnje koncentracije Pb nisu prekoračile godišnju graničnu vrijednost za Pb koja iznosi $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$. Srednje godišnje koncentracije Ni nisu prekoračile ciljnu vrijednost za Ni koja

⁷ Na području grada Rijeke nema postaja na kojima se određuju koncentracije $PM_{2,5}$ frakcije. Na dvije mjerne postaje Državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka; Rijeka 1 (Ulica žrtava fašizma) i Rijeka 2 (Ulica Franje Belulovića) te dvije mjerne postaje Nastavnog zavoda u Krešimirovoj 52a i Krešimirovoj 38 određuju se samo koncentracije ukupne PM_{10} frakcije.

⁸ U slučaju kad izmjerene koncentracije prekoračuju granične vrijednosti PM_{10} frakcije više od 35 puta godišnje, kvaliteta zraka postaje II kategorije.

⁹ Na Viševcu, u okolici Grada, bilo je odlagalište gradskog otpada.

iznosi 20 ngm^{-3} , ali su zabilježena prekoračenja na obje lokacije, Paveki i Urinj [94]. Dakle, elementni sastav fine frakcije aerosola u gradu Rijeci i šire se ne određuje. Stoga nisu poznate koncentracije elemenata koje negativno utječu na ljudsko zdravlje. Ovim znanstvenim istraživanjem određen je multielementni sastav fine frakcije aerosola te su određeni glavni izvori onečišćenja u gradu.

Nezavisnom analizom velikog broja uzoraka aerosola pomoću nuklearnih analitičkih tehnika i statističkom obradom rezultata moguće je identificirati i okarakterizirati izvore prirodnog i antropogenog porijekla. Na taj način mogu se identificirati glavni onečišćivači u gradskim i industrijskim područjima te se može pratiti onečišćenje iz dalekih izvora.

Sustavno praćenje trenda promjena koncentracija elemenata u finoj frakciji nužan je preduvjet poboljšanja kvalitete zraka. Rezultati kvantitativne analize fine frakcije aerosola pomoću NAT mogu biti od ključne važnosti u donošenju ispravnih strategija razvoja industrije i prometa u urbanim sredinama, bilo na lokalnoj ili na državnoj razini.

1.3. Kratak pregled dosadašnjih istraživanja fine frakcije aerosola pomoću nuklearnih analitičkih tehnika u urbanim sredinama u svijetu i kod nas

Fina frakcija aerosola uzorkuje se u gotovo svim dijelovima svijeta od Australije, Kine, Rusije, Sjedinjenih Američkih Država, Kanade, do članica Europske unije ¹⁰. Analize fine frakcije aerosola pomoću nuklearnih analitičkih tehnika odvijaju se već nekoliko desetljeća. U *Institute for Environmental Research* pri *Australian Nuclear Science and Technology Organisation*, (ANSTO)¹¹ preko 20 godina se istražuju i analiziraju

¹⁰ http://www.eea.europa.eu/themes/air/interactive/pm2_5

¹¹

http://www.ansto.gov.au/cs/groups/corporate/dokuments/webcontent/mdaw/mda2/~edisp/acstest_042230.pdf

fine frakcije aerosola pomoću NAT. Međutim, unatoč dugogodišnjim istraživanjima aerosola, neprestano se otvaraju nova pitanja za čije rješavanje je potreban znanstveni pristup. Stoga se u publikacijama¹² najčešće prikazuje:

- snižavanje donje granice detekcije elemenata određene tehnike radi povećanja raspona detektiranih elemenata,
- usporedba izmjerenih koncentracija aerosola dobivenih pomoću NAT,
- usporedba trenda promjena elementnih koncentracija s brzinom i smjerom vjetera te intenzitetom prometa i aktivnostima lokalnih industrija,
- identifikacija i karakterizacija izvora fine frakcije pomoću različitih statističkih metoda,
- usavršavanje statističkih modela potrebnih za identifikaciju i karakterizaciju izvora aerosola,
- određivanje utjecaja dalekometnog transporta „fih“ lebdećih čestica na lokalnu sredinu, itd.

S obzirom da je puno publikacija objavljeno iz područja analize aerosola, u sljedećim podnaslovima dan je samo kratak pregled ključnih dostignuća.

1.3.1. Istraživanje trenda promjena elementnih koncentracija te identifikacija i karakterizacija izvora fine frakcije

Kim E. i Hopke P. K. analizirajući finu frakciju aerosola u Washingtonu, uzorkovanu od 1988. do 1997. godine, u sklopu projekta IMPROVE, ustanovili su veće koncentracije H, N, S, K, Fe, Zn i PM_{2,5} frakcije od preporučenih graničnih vrijednosti. Uzroci prevelikih emisija čestica pronađeni su u porastu intenziteta cestovnog prometa i u pojačavanju aktivnosti u industriji [55].

¹² Rezultati analize aerosola objavljuju se u različitim časopisima iz polja fizike, kemije i tehnike s naglaskom na metode, zagađenje zraka, ljudsko zdravlje, itd. To su najčešće, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Atmospheric Pollution Research, Aerosol and Air Quality Research, Atmospheric Environment, X-Ray Spectrometry, Environmental Science and Technology, Science and The Total Environment, itd.

Begum, B. A. i suradnici prikazali su rezultate analize fine frakciju aerosola uzorkovane u gradu Dhaka (Bangladesh) od srpnja 2002. do lipnja 2003. godine. Pomoću *PIXE*¹³ i *PIGE*¹⁴ tehnika dobivene su koncentracije elemenata od Na do Pb. Pomoću statističke metode (*PCA*¹⁵) dobiveni su izvori fine frakcije i to su; 46,7% vjetrom nošena zemljana prašina (Al, Si, Ca, Ti, Fe)¹⁶, 13,3% uporaba osobnih vozila (BC¹⁷, S, K), 12,1% uporaba dvotaktnih motora (Cu, Mn, Zn, BC), 11,3% izvori Zn, 6% raspršivanje morskih aerosola (Na, Cl) te 4% izvori Pb. Dakle, dominantna komponenta fine frakcije aerosola je zemljana prašina. Kako je olovo zabranjeno u benzinskim gorivima od srpnja 1999. godine, izvor Pb čine aktivnosti u industriji boja. Statističkom obradom izmjerenih koncentracija, dobiveni su izvori Zn, i to; uporaba dvotaktnih motora, proizvodnja galvanskih članaka i proizvodnja guma. Zaključeno je da je cestovni promet najveći zagađivač zraka, a posebice uporaba skutera, mopeda i motora [8].

Uspoređujući koncentracije elemenata uzorkovanih u gradu Dhaka iz nekoliko publikacija [7], [8], [9], [13] vidljivo je smanjenje godišnjih koncentracija BC, Br, Pb i PM_{2,5} frakcije te povećanje godišnjih koncentracija P, Al, S, Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu i Zn. Uzroci povećanja koncentracija navedenih elemenata pronađeni su u rastu broja stanovnika, povećanju intenziteta cestovnog prometa i pojačavanju aktivnosti u građevinarstvu.

Cohen, D.D. i suradnici u mnogim publikacijama prikazuju rezultate analize fine frakcije aerosola uzorkovane na raznim lokacijama poput Sydney, Hanoi, Hong Kong, Cheja Island, Sado Island, itd. Elementni sastav fine frakcije dobiva se pomoću IBA¹⁸

¹³ Kratica PIXE – eng. Particle Induced X-Ray Emission – emisija x-zraka pomoću visokoenergijskih nabijenih čestica. PIXE tehnika je jedan od NAT.

¹⁴ Kratica PIGE – eng. Particle Induced Gamma-Ray Emission . emisija gama zraka pomoću nabijenih čestica. PIGE tehnika je jedna od NAT.

¹⁵ Kratica PCA – eng. Principal Component Analysis – analiza pomoću glavnih komponenti

¹⁶ U svakoj zagradi nalazi se elementni sastav izvora dobiven statističkom analizom.

¹⁷ Kratica BC – eng. black carbon – crni ugljik

¹⁸ Kratica IBA – eng. Ion Beam Analysis - analiza pomoću ionskog snopa

tehnika. Za identifikaciju i karakterizaciju izvora fine frakcije aerosola koristi se statistička metoda, pozitivna matrična faktorizacija (PMF¹⁹).

Cohen D.D. i suradnici prikazali su pad prosječnih godišnjih koncentracija Pb u Sydney tijekom 10 godina uzorkovanja (1992. - 2002.). Godišnje koncentracije Pb padaju zbog smanjenja udjela Pb u gorivu²⁰. Međutim, očuvan je sezonski trend promjena koncentracija što znači da su zimi koncentracije za 4 do 6 puta veće, nego ljeti [22], [25].

Nadalje, Cohen, D. D. i suradnici prikazali su sezonske varijacije koncentracije PM_{2,5} frakcije, S i BC u gradu Hanoi (Vietnam) tijekom uzorkovanja od 1. 1. 2001. do 1. 9. 2008. godine. Zimsko povećanje koncentracija BC i S povezano je s porastom intenziteta cestovnog prometa²¹ i većom uporabom ugljena u termoelektrani i kućanstvima. Pomoću *PMF* analize određeno je 10 izvora fine frakcije i to su; 27% uporaba osobnih vozila s benzinskim motorom, 17% izgaranje ugljena (termoelektrana), 12,7% izgaranje biomase (K, BC), 11,3% proizvodnja cementa, 9,7% uporaba osobnih vozila s dizelskim motorom, 7,8% sulfati (S, Cl, K, H, BC), 3,4% vjetrom nošena zemljana prašina, 3,8% uporaba vozila s dizelskim motorom, 2,5% izvori Zn te 4,9% izvori Fe. Dakle, dominantan izvor fine frakcije aerosola je cestovni promet [28].

Cohen, D. D. i suradnici odredili su sedam izvora fine frakcije aerosola u Liverpoolu (predgrađe Sydney) pomoću *PMF* analize. Aerosoli su uzorkovani od 1. 7. 1998. do 31. 9. 2009. godine. Komponente fine frakcije su produkti uporabe novijih tipova vozila (BC, Fe, H, Si, K), sulfati (S, H, BC), dim (H, BC, K), morski aerosol-1 (Na, Cl), zemljana prašina (Al, Si, Fe, Ca, K), produkti uporabe starijih tipova vozila (BC, Pb, H, Br, Zn) te morski aerosol-2 (BC, S, Na, Cl). Razlikuju se dvije različite komponente morskih aerosola pri čemu „morski aerosol-1“ predstavlja svježiji, a „morski aerosol-2“ stariji morski aerosol kao rezultat reakcija sulfata s natrijem [29].

¹⁹ Kratica PMF – eng. Positive Matrix Factorisation – pozitivna matrična faktorizacija.

²⁰ Udjeli Pb u gorivu su smanjeni od 0,4 g/L (1993.) na 0,2 g/L (1995.) te na 0 (2001.).

²¹ Navedeno je da je 2005. godine bilo u prometu 17 000 000 skutera i 120 000 automobila.

Cohen D.D. i suradnici odredili su pet izvora fine frakcije aerosola u Manili (Philippini) pomoću *PMF* analize. Aerosoli su uzorkovani od siječnja 2001. do prosinca 2007. godine. Komponente fine frakcije čine; 69% produkti uporabe vozila, 22% sulfati, 4% zemljana prašina, 2% dim i 2% morski aerosol. Najveći izvor fine frakcije čini cestovni promet [27].

Kothai, P. i suradnici prikazali su prosječne koncentracije elemenata u $PM_{2,5}$ frakciji u Vashi Navi Mumbai²², Indija, uzorkovane tijekom 2005. i 2008. godine. Uspoređujući trend promjena koncentracija elemenata za te dvije godine, slijedi da su koncentracije S, K, Ti, Fe, Zn i Pb pale, dok je samo koncentracija Cr narasla. Kao uzroci porasta koncentracija Cr navedeni su pojačanje aktivnosti u industriji boja i industriji tekstila [57], [58].

1.3.2. Istraživanje promjena elementnih koncentracija tijekom izmaglice

U mnogim znanstvenim publikacijama kao [8], [56], [62], [65], [71], [72] itd. navedeni su primjeri smanjenja vidljivosti zbog povećanih koncentracija elemenata u finoj frakciji aerosola.

Orlić, I. i suradnici prikazali su srednje koncentracije elemenata u finoj frakciji dobivene pomoću dvije tehnike, *PIXE* i *RBS*²³. Aerosoli su uzorkovani u Singapuru od siječnja 1996. do siječnja 1998. godine te su obuhvaćeni periodi sa i bez izmaglica. Prikazan je porast koncentracija S (1,6x), K (1,8x), Ca (1,5x), Ni (2x) i Zn (1,6x) za vrijeme izmaglice²⁴. Tijekom izmaglice zabilježeni su požari te su izmjerene povećane koncentracija P (3,8x), S (2,5x) i K (3,2x). Glavne izvore sumpora čine aktivnosti u termoelektrani i rafineriji nafte, a osnovni izvor kalija čini izgaranje biomase [71].

²² Grad je smješten blizu najvećeg industrijskog pojasa Indije koji uključuje kemijsku, farmaceutsku, petrokemijsku, tekstilnu i druge industrije.

²³ Kratica RBS –Rutherford Backscattering Spectrometry – Rutherfordova spektrometrija povratnim raspršenjem. RBS tehnika je jedna od NAT tehnika.

²⁴ U publikaciji [71] period izmaglice je trajao od 22. 8. 1997. do sredine studenog 1997. godine.

1.3.3. Usporedba XRF i PIXE tehnika u analizi aerosola

Nekolicina je autora uspoređivala rezultate XRF²⁵ i PIXE tehnike u analizi aerosola [17], [67] itd.

Nejedly i suradnici dobili su odlično slaganje izmjerenih XRF i PIXE koncentracija elemenata od K do Zn. Međutim, uspoređujući XRF i PIXE koncentracije sumpora, ustanovljeno su niske XRF koncentracije S (0,5 do 4 μgcm^{-2}) za 20% do 30% veće od pripadnih PIXE koncentracija. Autori su istražili uzroke odstupanja koncentracija poput; nedovoljno precizne korekcije matričnih efekata, zatim gubitka sulfata tijekom PIXE analize i nehomogenosti distribucije sumpora u depozitu. Radi testiranja gubitka sulfata tijekom zračenja ponovljena je PIXE analiza pri jednakim eksperimentalnim uvjetima, ali rezultati nisu dali značajniju razliku PIXE koncentracija S od prethodnih. Radi istraživanja nehomogenosti distribucije sumpora u depozitu, učinjena je PIXE analiza na drugoj površini istog uzorka. Prvo snimanje imalo je središte površine snopa u centru mete, a ponovljeno 10 mm od centra mete. Međutim, nije ustanovljena značajnija nehomogenost raspodjele sumpora. Autori su zaključili da nisu otkrili uzroke različitih XRF i PIXE koncentracija S i da nastavljaju istraživanje [67].

Calzolari, G., i suradnici opisali su izvrsno slaganje koncentracija elemenata Si, Al, S, K, Ca Fe, Cu i Zn iznad donjih granica detekcije dobivenih pomoću PIXE i XRF tehnika. Uspoređene su donje granice detekcije (MDL²⁶) za obje tehnike na uzorcima prikupljenim na teflonskim i polikarbonatnim filterima. Eksperimentalni postav za XRF tehniku nalazio su u vakuumu, a postav za PIXE tehniku u helijevoj atmosferi. Za uzorke na teflonskim filterima XRF tehnika ima bolji MDL za Al i Si, lošiji MDL za S i Cl te podjednak za elemente srednjeg rednog broja od K do Zn od pripadnog MDL dobivenog pomoću PIXE tehnike. Prikazano je da se pomoću jednostavnije i puno jeftinije XRF tehnike mogu dobiti odlični rezultati u multielementnoj analizi aerosola [17].

²⁵ Kratica XRF – eng. X-Ray Fluorescence – fluorescencija x-zraka

²⁶ Kratica MDL – eng. Minimum detection limit – donja granica detekcije

1.3.4. Dalekometni transport čestica u finoj frakciji

Cohen D. D. i suradnici istraživali su transport „fih“ čestica iz istočne Kine preko Vietnama, Hong Konga do Koreje i Japana. Aerosoli su uzorkovani na pet lokacija: Manila, Hong Kong, Cheja Island, Hanoi, Sado Island od početka 2001. do sredine 2003. godine. Pomoću *IBA* tehnika određene su koncentracije elemenata od Na do Pb. Koristeći metodu praćenja gibanja čestica za nekoliko dana unazad, određeni su izvori zemljane prašine i sulfata u Sado Islandu. Zemljana prašina prenesena je iz sjeverne Kine, a sulfati su preneseni iz Japana u Sado Island [24].

Begum B. A. i suradnici istraživali su kretanje čestica zemljane prašine, dima i crnog ugljika prema Pakistanu, Indiji, Sri Lanki i Bangladeshu. Pomoću *XRF* i *PIXE* tehnika određene su koncentracije elemenata na četiri lokacije u Islamabad (Pakistan), Mumbai (India), Colombo (Sri Lanka) i Dhaka (Bangladesh) od 2002. do 2007. godine te su izračunate komponente fine frakcije; zemljana prašina i dim²⁷. Prema pomicanju maksimuma koncentracija zemljane prašine na ove četiri lokacije i iz meteoroloških podataka zaključeno je da je zemljana prašina prenosena iz sjeverne Afrike, Irana i Pakistana do Indije i Bangladesha. Nadalje, zaključeno je da je dim prenosan iz Irana, Iraka i sjeverne Indije u grad Dhaku, sa sjevera Indije u grad Mumbai te iz Bangladesha, Afganistana, Pakistana i Vietnama u Colombo [11].

Maenhout, W. i suradnici zaključili su tijekom desetogodišnje analize fine frakcije (1995. – 2004.) u Sde Boker, Israel, da zagađenje sulfatima dolazi iz jugoistočne Europe (Turska, Bugarska, Rumunjska, Ukrajina i južna Rusija), a zagađenje arsenom iz jugoistočne Rusije. Elementi antropogenog porijekla kao V, Ni, Cu, Se, Sb, Pb i BC dolaze iz Jordana, Sirije, Iraka i Saudijske Arabije. Kako su V i Ni elementi karakteristični za izgaranje teškog plinskog ulja, njihovim izvorima se smatraju lučke aktivnosti u Mediteranskom zaljevu, a posebice uz obale sjeverne Afrike [61].

²⁷ Izrazi za izračunavanje komponenti fine frakcije u podnaslovu 2.6 Rekonstruirana masena koncentracija fine frakcije aerosola.

1.3.5. Analiza finih frakcija aerosola u Republici Hrvatskoj

Nuklearne analitičke metode nisu referentne metode u analizi fine frakcije aerosola. Sustavno se analiziraju Pb, Ni, Cd i As u PM_{10} frakciji i to referentnim metodama; atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) ili spektrometrijom masa uz pobudu induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS). Opisan je kratak pregled objavljenih rezultata analize fine frakcije aerosola kod nas.

Tomić, S. i suradnici uzorkovali su različite veličine aerosola u blizini Termoelektrane Plomin. Korišten je kaskadni uzorkivač s protokom zraka oko $1Lmin^{-1}$ te su prikupljene čestice urazličitim frakcijama s aerodinamičkim promjerima 0,06 μm , 0,25 μm , 1 μm , 4 μm te 16 μm . Uspoređene su *XRF* i *PIXE* koncentracije Ca, Fe, Cr i Cu iznad $0,1 \mu g m^{-3}$. Za velike *XRF* i *PIXE* koncentracije Fe ($c_{max} \approx 90 \mu g m^{-3}$)²⁸ i Cu ($c_{max} \approx 40 \mu g m^{-3}$) slaganje tehnika je odlično. Za niske koncentracije Cr ($< 0,15 \mu g m^{-3}$), Ca ($< 13 \mu g m^{-3}$) i Fe ($< 4 \mu g m^{-3}$) slaganje tehnika je relativno dobro jer su odstupanja u okviru eksperimentalne pogreške [91].

Alebić-Juretić, A i Matković, N. istraživale su koncentracije Pb, Cd, Fe, Cu i Zn koje nastaju tijekom aktivnosti zaštite od korozije u blizini brodogradilišta „Viktor Lenac“. Uzorci su prikupljeni od listopada 1996. do rujna 1997. pomoću uzorkivača s protokom zraka oko $1500 m^3 dan^{-1}$. Koncentracije metala su određene atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Prosječne godišnje koncentracije Pb ($0,23 \mu g m^{-3}$) i Cd ($0,55 ng m^{-3}$) bile su ispod preporučenih vrijednosti od $1 \mu g m^{-3}$ i $10 ng m^{-3}$. Prosječne godišnje koncentracije Fe ($1,87 \mu g m^{-3}$), Cu ($0,62 \mu g m^{-3}$) i Zn ($0,31 \mu g m^{-3}$) bile su za 2,5 do 3,5 puta veće u odnosu na pripadne godišnje koncentracije izmjerene u centru grada Rijeke [2]

Hršak, J. i suradnici odredili su udio Pb, Mn i Cd u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakciji. Aerosoli su uzorkovani u Zagrebu u jesen 1998. i u proljeće 1999. godine. Zaključili su da su sva tri elementa zastupljena u $PM_{2,5}$ frakciji [47].

²⁸ Navedene koncentracije su očitane s priloženih grafova u publikaciji [91].

Bešlić, I. usporedio je izmjerene koncentracije $PM_{2,5}$ frakcije s meteorološkim parametrima. Aerosoli su uzorkovani u Zagrebu od 2000. do 2002. godine. Zaključeno je da su veće koncentracije $PM_{2,5}$ frakcije tijekom stabilnog visokog tlaka, nego tijekom niskog. Uspoređujući koncentracije u hladnom i toplom periodu godine, zaključeno je da su koncentracije aerosola niže ljeti jer nema grijanja i promet je rijedi [12].

Čačković, M. i suradnici izmjerili su koncentracije Pb, Mn, Cd u $PM_{2,5}$ frakciji pomoću AAS i ukupnu $PM_{2,5}$ frakciju pomoću gravimetrijske metode. Aerosoli su uzorkovani u Zagrebu od 21. 3. 2001. do 20. 3. 2002. godine s periodom uzorkovanja od 24h. Medijani masenih koncentracija iznosili su za Pb 50 ngm^{-3} , za Mn $7,1 \text{ ngm}^{-3}$, za Cd $0,58 \text{ ngm}^{-3}$ te za $PM_{2,5}$ frakciju $31,1 \text{ } \mu\text{gm}^{-3}$ [37].

Vađić, V. i suradnici prikazali su trend promjena prosječnih godišnjih koncentracija Mn, Ni, As, Cd i Pb u PM_{10} frakciji uzorkovanoj na nekoliko zagrebačkih postaja od 2006. do 2011. godine. Metali u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcijama određeni su pomoću AAS i ICP-MS. Prosječne godišnje koncentracije Pb u sjevernom dijelu Zagreba pale su sa 120 ngm^{-3} na 5 ngm^{-3} . U centru grada prosječne godišnje koncentracije Mn pale su za 14 do 10 ngm^{-3} , Ni za $3,6$ do $2,6 \text{ ngm}^{-3}$ te Pb za 16 do 9 ngm^{-3} . Važno je istaknuti da pravac promjena godišnjih koncentracija nema jednak koeficijent smjera u promatranom razdoblju pa se osim stagniranja koncentracija bilježi i njihov porast. Npr. koncentracije Ni bile su 1,4 puta veće u 2011., nego u 2010. godini [96].

U godišnjem izvješću Instituta za medicinska istraživanja [44] spominje se uvođenje nuklearnih analitičkih tehnika u analizi aerosola. Pored referentnih metoda dodatno su provedena NAT mjerenja koncentracija K, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Cd, Br i Pb u PM_{10} frakciji. Zaključeno je da su prosječne godišnje koncentracije navedenih elemenata u 2012. godini bile niže od graničnih vrijednosti.

1.4. Znanstvene metode

Tijekom znanstvenog istraživanja i formuliranja rezultata istraživanja tematike prezentirane u ovoj doktorskoj disertaciji pod naslovom *Analiza finih frakcija aerosola u Rijeci pomoću nuklearnih analitičkih tehnika*, korištene su sljedeće znanstvene metode: induktivna i deduktivna metoda, metoda analize i sinteze, eksperimentalna metoda, metoda mjerenja, metoda promatranja, metoda dokazivanja, komparativna metoda, statistička metoda i metoda mozaika.

1.5. Struktura rada

Problem i predmet istraživanja, koji su prethodno opisani te svrha i ciljevi istraživanja utjecali su na koncepciju i strukturu doktorske disertacije. Stoga je tematika prezentirana u šest međusobno povezanih poglavlja. U tekstu se nalazi ukupno 11 tablica, 84 slike te 52 numerirane jednadžbe.

U prvom poglavlju, UVOD, formuliran je problem i predmet istraživanja te su postavljene znanstvene hipoteze. Nadalje, navedeni su svrha i ciljevi koji su istraživanjem ostvareni, zatim su navedene korištene znanstvene metode te je obrazložena struktura rada.

U drugom dijelu, AEROSOLI, sažeto je obrađeno šest tematskih cjelina: aerodinamički promjer aerosola, grube i fine frakcije aerosola, dinamički procesi aerosola u atmosferi, primarni i sekundarni aerosoli, fina frakcija aerosola te rekonstruirana masena koncentracija fine frakcije aerosola.

U trećem dijelu, NUKLEARNE ANALITIČKE TEHNIKE U ANALIZI FINE FRAKCIJE AEROSOLA, zastupljeno je šest tematskih cjelina: detektori rendgenskih zraka u *XRF* i *PIXE* tehnikama, donja granica detekcije u *XRF*, *PIXE* i *PIGE* analizi, fluorescencija x-zraka u analizi aerosola, analiza fine frakcije aerosola pomoću *PIXE* tehnike, analiza aerosola pomoću *PESA* tehnike te analiza aerosola pomoću *PIGE*

tehnike. Posebna pažnja je posvećena sažetom opisu tehnika kako bi se dobio pregled mogućnosti određene tehnike u analizi aerosola.

U četvrtom dijelu, PRIMJENA PROGRAMSKIH PAKETA U SPEKTRALNOJ ANALIZI AEROSOLA, sažete su tri cjeline: programski paket *AXIL* u analizi *XRF* spektra aerosola, programski paket *GUPIXWIN* u analizi *PIXE* spektra aerosola te pozitivna matrična faktorizacija u analizi aerosola. U ovom dijelu kratko je opisana matematička osnova programa za spektralnu analizu i statističku obradu podataka.

U petom dijelu, EKSPERIMENTALNA METODA, obrađene su četiri djelomično nezavisne cjeline: uzorkovanje fine frakcije aerosola u Rijeci, eksperimentalni postav za *XRF* tehniku, eksperimentalni postav za *IBA* tehnike, te određivanje koncentracija crnog ugljika apsorpcijskom metodom. U ovom dijelu opisani su eksperimentalni postavi korištenih nuklearnih analitičkih tehnika. Međutim, opisan je eksperimentalni postav za određivanje koncentracije crnog ugljika koji ne ulazi u osnovnu tematiku. Kako je crni ugljik komponenta fine frakcije aerosola, određivanje njegovih koncentracija je uobičajena procedura u svijetu koja se odvija pored uporabe NAT.

U šestom dijelu, REZULTATI I RASPRAVA, predstavljeni su rezultati istraživanja u pet cjelina: kalibracija *XRF* sustava, donje granice detekcije elemenata, usporedba *XRF*, *PIXE* *PIGE* *PESA* i *LIPM* rezultata mjerenja fine frakcije aerosola iz Trpimirove ulice, usporedba *XRF* i *PIXE* rezultata mjerenja fine frakcije aerosola uzorkovane na području „Luka Rijeka“, okolišna analiza *XRF* i *PIXE* koncentracija fine frakcije aerosola uzorkovane u „Luka Rijeka“. U ovom dijelu su kronološki, postupno i sustavno predstavljeni rezultati znanstvenog istraživanja.

Nakon razrade tematike nalazi se zaključak, popis korištene literature i popis ilustracija. Na kraju ovog rada nalazi se biografija i bibliografija autora.

2. AEROSOLI

Pojam *aerosol* u znanost uveo je Frederick G. Donnan tijekom Prvog svjetskog rata. Čestice dima uzorkovane tijekom vojnih operacija nazvao je aerosolima [45]. Pojam „aerosol“ složen je od dviju riječi, *grč.* aeras – zrak i *lat.* solutio – otopina.

Aerosoli su čestice organskih i anorganskih tvari, osim vode, koje slobodno lebde u zraku. Veličine čestica kreću se u intervalu od nekoliko nm do 100 μm . U terminološkoj bazi Hrvatskog strukovnog nazivlja, STRUNA²⁹ aerosoli se opisuju kao čestice raspršene u Zemljinoj atmosferi koje smanjuju optičku vidljivost³⁰ i kao koloidni sustav u kojem je krutina ili kapljevina raspršena u plinu³¹.

Aerosoli se istražuju radi identificiranja i karakteriziranja izvora u svrhu smanjivanja negativnog utjecaja na ljudsko zdravlje i okoliš. Učinci aerosola na ljudsko zdravlje ovise o karakterističnim veličinama i o koncentracijama u zraku. Stoga se klasificiraju prema karakterističnim veličinama na fine i grube frakcije aerosola, prema izvorima emisije na prirodno i umjetno porijeklo te prema vremenu nastanka na primarne i sekundarne aerosole.

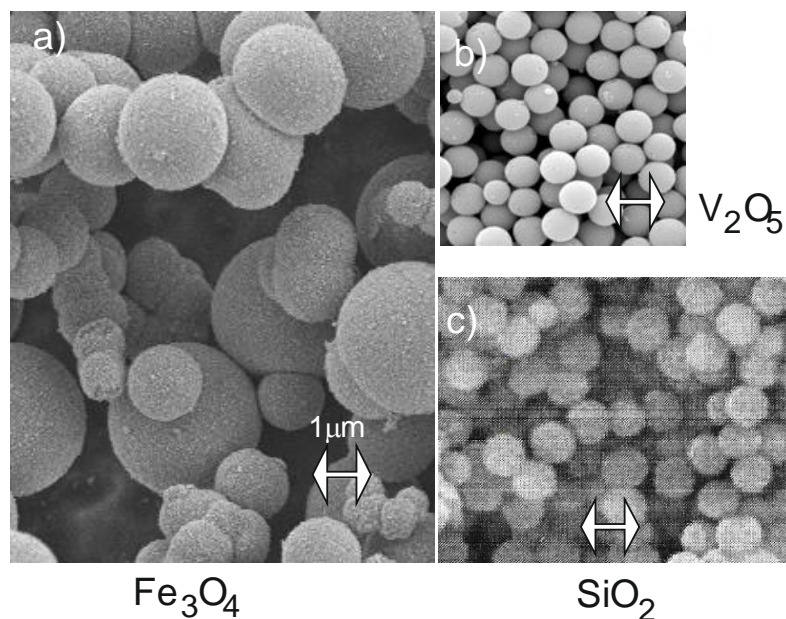
2.1. Aerodinamički promjer aerosola

Aerosoli mogu biti različitih oblika. Na slici 2.1.a-c prikazane su sferne čestice; magnetit Fe_3O_4 , vanadij pentoksid V_2O_5 i silicij oksid SiO_2 . Međutim, puno je više aerosola nesfernog i nepravilnog oblika. Na slici 2.2.a-d prikazane su čestice CaCO_3 oblika prizme, čestice Al_2O_3 oblika dodekaedra, čestice ZnO oblika štapića, te čestice čađi tipično oblika fraktala.

²⁹ <http://struna.ihj.hr/search-do/?q=aerosol#container>

³⁰ Naveden je opis pojma aerosol za potrebe fizike.

³¹ Naveden je opis pojma aerosol za potrebe kemije.



Slika 2.1. SEM³² fotografije a) magnetit (Fe₃O₄)³³, b) vanadij pentoksid (V₂O₅)³⁴, c) silicij dioksid (SiO₂)³⁵. Na slikama od a) do c) veličina strelica iznosi 1 μm.

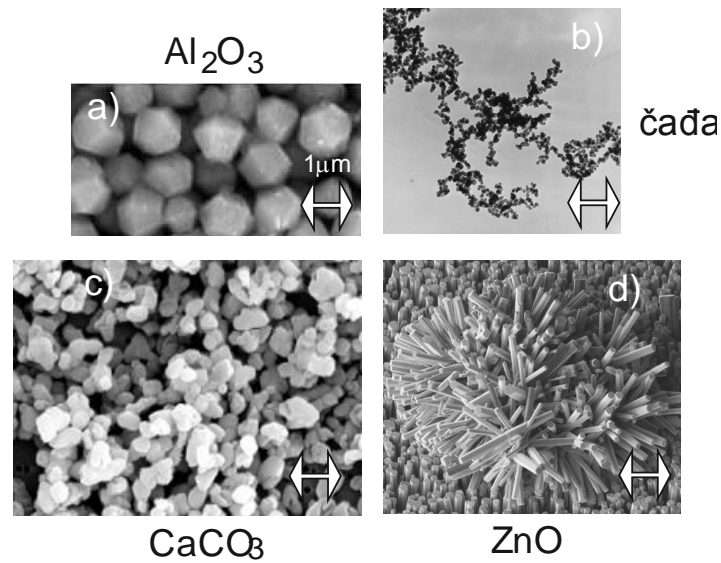
Kad su čestice nepravilnih oblika, onda se pripadni oblik standardizira modelima ekvivalentnih sfera. Ekvivalentne sfere imaju različite polumjere ovisno koja se fizička svojstva čestice zadržavaju stalnima. Stoga iznos modeliranog polumjera ovisi o tome hoće li čestica i zamišljena sfera imati jednake mase, površine, volumene ili pak sedimentacijske brzine.

³² Kratica SEM – eng. scanning electron microscope – skenirajući elektronski mikroskop

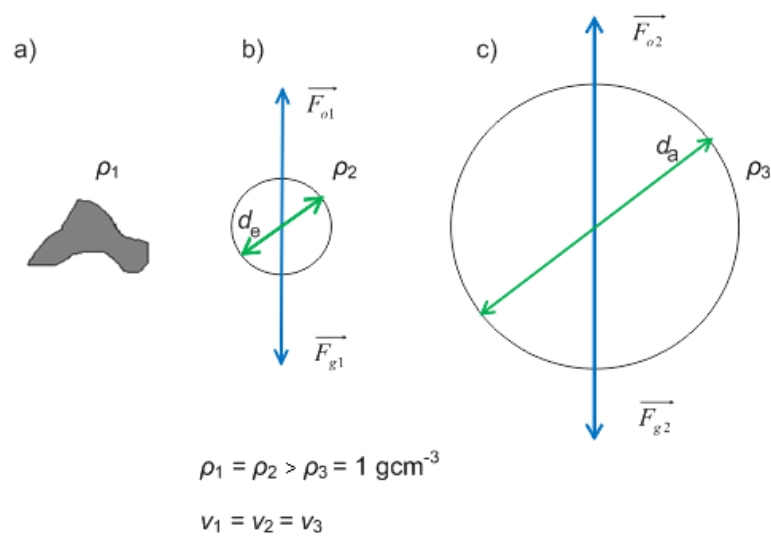
³³ <http://science24.com/paper/11618>

³⁴ <http://www.greencarcongress.com/2011/03/v2o5-20110328.html>

³⁵ <http://www.sepscience.com/Sectors/Enviro/Articles/493-/Preconcentration-of-Heavy-Metals-Using-Chemically-Modified-Submicron-Nanoparticles>



Slika 2.2. SEM fotografije a) aluminij oksid Al_2O_3 ³⁶, b) čađa [18], c) kalcij karbonat CaCO_3 ³⁷ i d) cink oksid ZnO ³⁸. Na svim slikama od a) do d) veličina priložene strelice iznosi $1\mu\text{m}$.



Slika 2.3. Prikaz modeliranja promjera čestice nepravilnog oblika. Nepravilna čestica (a), ekvivalentna sfera promjera d_e (b) i ekvivalentna sfera promjera d_a (c). Oznake: d_e – promjer ekvivalentne sfere i d_a - aerodinamički promjer.

³⁶ <http://www.nsf.gov/pubs/2002/nsf01168/nsf01168m.htm>

³⁷ <http://www.specialtyminerals.com/paper/pcc-pigments/>

³⁸ <http://www.centralclubs.com/topic-t42902.html>

Na slici 2.3 nepravilna čestica i pripadni modeli imaju jednake ravnotežne brzine³⁹ $v_1 = v_2 = v_3$, a različite gustoće $\rho_1 = \rho_2 > \rho_3$ ⁴⁰. Radi opisivanja veličina čestica uveden je pojam *aerodinamički promjer*. To je promjer kugle gustoće 1 gcm^{-3} čija je ravnotežna brzina u mirnom zraku jednaka brzini čestice uz iste meteorološke uvjete poput temperature, tlaka i relativne vlažnosti⁴¹.

Za izračunavanje aerodinamičkog promjera lebdećih čestica d_a koristi se izraz

$$d_a = d_e \frac{\rho_p}{\rho_0 \cdot \chi} \quad (2.1.1)$$

gdje su; d_e – promjer ekvivalentne sfere, ρ_p – gustoća čestice, ρ_0 – standardna gustoća (1 gcm^{-3}) i χ - faktor dinamičkog oblika. Za sferne čestice promjer ekvivalentne sfere jednak je promjeru čestice, ($d_e = d$), a faktor dinamičkog oblika iznosi 1.

Za nesferne čestice koristi se izraz (2.1.1), ali se promjer ekvivalentne sfere izračunava pomoću izraza

$$d_e = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_p}{\pi}} \quad (2.1.2)$$

Gdje je; V_p –volumen nepravilne čestice.

Faktor dinamičkog oblika nesfernih čestica χ izračunava se iz Stokesova zakona

$$\chi = \frac{F_{ot}}{3\pi \cdot \mu \cdot v} \quad (2.1.3)$$

Gdje su; F_{ot} – otpor zraka na česticu i μ - dinamička viskoznost zraka [86]. Više o aerodinamičkom promjeru aerosola može se pronaći u referencama [32], [86], [89] itd.

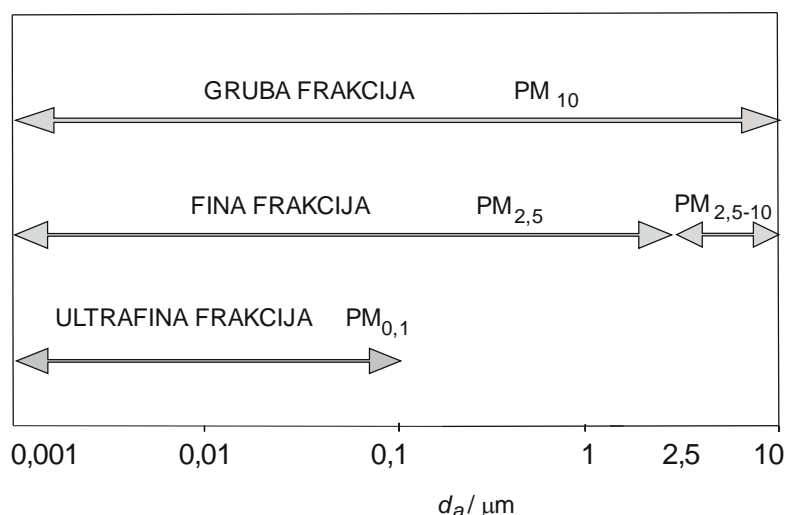
³⁹ Ravnotežna brzina je brzina koju postiže čestica pri izjednačavanju sile teže i otpora zraka.

⁴⁰ Promjer zamišljene sfere d_a veći je od promjera ekvivalentne sfere d_e zato što sfera s aerodinamičkim promjerom ima manju gustoću od ekvivalentne sfere.

⁴¹ <http://struna.ihj.hr/naziv/aerodinamicki-promjer-cestice/8702/>

2.2. Gruba i fine frakcije aerosola

Iz izvora prirodnog i umjetnog porijekla nastaju različite veličine aerosola. Prema veličinama aerodinamičkih promjera čestice su grupirane u frakcije (Sl. 2.4).



Slika 2.4. Frakcije aerosola prikazane prema veličinama aerodinamičkog promjera

Ultrafinu frakciju aerosola, PM_{0,1} frakciju, čine čestice aerodinamičkih promjera do 0,1 μm . Fine frakcije, PM₁ i PM_{2,5} frakcije,⁴² čine čestice aerodinamičkog promjera do 1 μm odnosno do 2,5 μm . Dakle, u PM_{2,5} frakciji aerosola sadržane su PM₁ i PM_{0,1} frakcije. Grubu frakciju, PM₁₀ frakciju,⁴³ čine lebdeće čestice aerodinamičkog promjera do 10 μm (Sl. 2.4). Gruba frakcija je najobuhvatnija frakcija aerosola jer sadrži sve navedene frakcije aerosola. Pored PM_{2,5} frakcije⁴⁴, često se analizira PM_{2,5-10} frakcija⁴⁵.

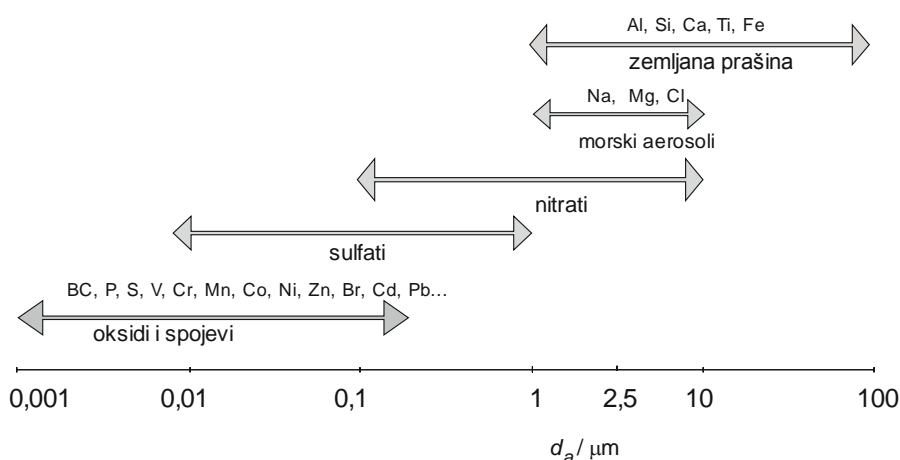
⁴² U čl. 8. Zakona o zaštiti zraka [102] Fina frakcija je opisana kao: „PM_{2,5} frakcija lebdećih čestica koja prolazi kroz ulaz sakupljača propisana normom EN 14907 s 50%-tnom učinkovitošću odstranjivanja čestica aerodinamičkog promjera 2,5 μm .“

⁴³ U čl. 8 Zakona [102] gruba frakcija je opisana kao: „PM₁₀ frakcija lebdećih čestica koja prolazi kroz ulaz sakupljača propisana normom EN 12341 s 50%-tnom učinkovitošću odstranjivanja čestica aerodinamičkog promjera 10 μm .“

⁴⁴ PM_{2,5} frakcija se u znanstvenoj literaturi na engleskom jeziku naziva „fine mode“.

⁴⁵ PM_{2,5-10} frakcija se u znanstvenoj literaturi na engleskom jeziku naziva „course mode“.

Dominantne izvore prirodnog porijekla čini raspršivanje prašine s tla, fasada zgrada i krovova, zatim raspršivanje morskih aerosola, hlapljenje organskih spojeva⁴⁶ itd., dok povremene čini izgaranje biomase, vulkanske erupcije, itd. Snaga vjetra određuje veličine nastalih čestica te se one tipično kreću u intervalu aerodinamičkih promjera od 1 do 100 μm (Sl. 2.4). S obzirom da se čestice većih aerodinamičkih promjera od 10 μm brzo talože i nemaju značajniji utjecaj na zagađenje zraka⁴⁷, dogovoreno je da gornja granica prirodne komponente aerosola bude 10 μm . Stoga se aerosoli prirodnog porijekla nalaze u $\text{PM}_{2,5}$ i $\text{PM}_{2,5-10}$ frakcijama (Sl. 2.5).



Slika 2.5. Aerosoli prirodnog i umjetnog porijekla prikazani prema aerodinamičkom promjeru

Najznačajnije izvore umjetnog porijekla čine procesi izgaranja fosilnih goriva u termoelektranama, rafinerijama, industriji i prometu. Izgaranje fosilnih goriva za proizvodnju električne i toplinske energije ili za pogon vozila odvija se pri visokim temperaturama⁴⁸ te se stvaraju čestice aerodinamičkih promjera manjih od 1 μm .

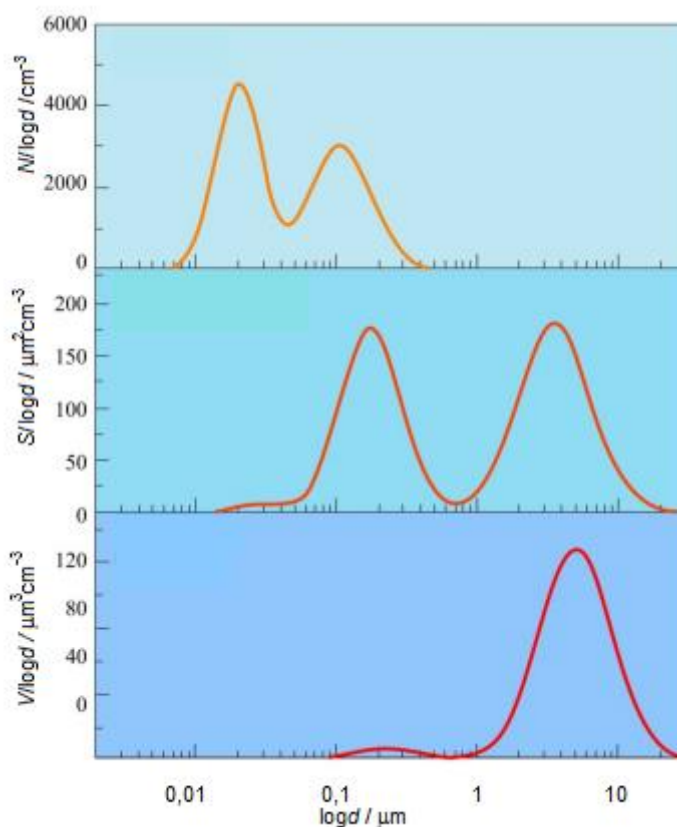
⁴⁶ Biogene hlapive organske spojeve, BHOS (eng. *Volatile Organic Compounds VOC*), čine mirisne i aromatske tvari koje emitiraju biljke.

⁴⁷ Čestice lebdećeg pepela veće od 10 μm u mirnom zraku talože se tijekom nekoliko sati. Lebdeći pepeo najčešće čine oksidi SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Prema terminološkoj bazi STRUNA „lebdeći pepeo“ se opisuje kao kruti materijal koji nosi struja grotlenog plina.

⁴⁸ Temperature pri radu benzinskih motora kreću se u intervalu od 1500°C do 2000°C. Ovisno o temperaturnom opterećenju na ispuhu izlaze plinovi s više ili manje metalnih oksida. Ako nema opterećenja na ispuhu neki metalni oksidi poput PbO ostaju u cilindru te se talože na stijenkama.

Izvore umjetnog porijekla čine i druge ljudske aktivnosti poput kopanja, mljevenja, paljenja biomase, itd., ali iz tih izvora uglavnom nastaju čestice većih promjera, nego što su čestice u $PM_{2,5}$ frakciji. Dakle, u $PM_{2,5}$ frakciji nalaze se sulfati, nitrati, organski ugljik, crni ugljik⁴⁹, amonijak, oksidi metala⁵⁰ itd. (Sl.2.5).

Prema slici 2.6 vidljivo je da je u urbanim sredinama veća brojevnna raspodjela čestica u $PM_{2,5}$ frakciji, nego u $PM_{2,5-10}$ frakciji. Brojevnna raspodjela je veća za čestice do 100 nm, nego za one do 1 μm . Najviše ima čestica aerodinamičkih promjera 0,4 μm i 0,5 μm . Najzastupljenija je površina čestica s aerodinamičkim promjerom 0,7 μm . Što se tiče volumne raspodjele vidljivo je da čestice u $PM_{2,5-10}$ frakciji imaju veći volumen u odnosu na one u $PM_{2,5}$ frakciji.



Slika 2.6. Brojevnna, površinska i volumna normalna – log distribucija aerosola u urbanoj sredini prikazana prema veličini aerodinamičkih promjera [59]

⁴⁹ Sinonimi; crni amorfnii ugljik, elementarni ugljik, eng. black carbon (BC).

⁵⁰ Iz izvora umjetnog porijekla najčešće su emisije metalnih oksida poput V_2O_5 , ZnO, NiO i PbO.

Lebdeće čestice u finoj frakciji izuzetno su opasne za ljudsko zdravlje jer nesmetano ulaze u pluća i stanice mekih tkiva. Krupnije čestice u $PM_{2,5-10}$ frakciji uglavnom nisu opasne za ljudsko zdravlje jer se zadržavaju u gornjim dišnim putovima.

2.3. Dinamički procesi aerosola u atmosferi

Aerosoli su dinamički sustavi jer podliježu stalnim dinamičkim procesima poput nukleacije, koagulacije, kondenzacije i akumulacije.

Procesima nukleacije nastaju lebdeće čestice promjera od 3 nm do 20 nm (Sl.2.6). Veličine čestica povećavaju se procesima koagulacije ili kondenzacije. Proces koagulacije dovode do približno sfernog oblika čestica veličina od 20 nm do 100 nm, tzv. Aitken čestice. Daljnjim povećanjem veličina, padaju efikasnosti navedenih procesa te raste efikasnost procesa akumulacije. Čestice promjera od 100 nm do 1 μm djeluju kao centri akumulacije za vodenu paru [100]. Što je više takvih čestica u zraku, to je veća mogućnost stvaranja oblaka. Nastali oblaci efikasno raspršuju valne duljine vidljive svjetlosti što rezultira smanjivanjem vidljivosti.

Koncentracije aerosola u atmosferi smanjuju se suhim i mokrim taloženjem. Suhim taloženjem smanjuju se koncentracije čestica promjera većih od 1 μm . To je relativno brz proces pa se čestice u $PM_{2,5-10}$ frakciji, ovisno o vjetru, zadržavaju svega nekoliko dana do nekoliko tjedana [84]. Koncentracije čestica promjera manjih od 0,1 μm smanjuju se procesom difuzije. Međutim, čestice s promjerima u intervalu od 0,1 μm do 1 μm , npr. sulfati, niti difundiraju, niti se talože. One su centri akumulacije za vodenu paru te se njihova koncentracija smanjuje mokrim taloženjem stvarajući kisele kiše [51]. Sulfati u sastavu oblaka mogu prijeći stotine kilometara od izvora stoga je vrlo zahtjevno određivati izvore sumpora.

2.4. Primarni i sekundarni aerosoli

Primarni aerosoli su izravno emitirane lebdeće čestice tijekom procesa izgaranja fosilnih goriva, a sekundarni su čestice nastale fizikalno-kemijskim procesima pretvorbe plinova, npr. SO₂ u sulfate.

Da bi se stekao uvid u količine emisija plinova i čestica iz procesa izgaranja fosilnih goriva u stacionarnoj energetici, industriji i prometu, u tablici 2.1⁵¹ dane su godišnje emisije CO, SO₂, NO_x, NH₃, NMHOS te PM₁₀ i PM_{2,5} frakcija [48].

Iz tablice 2.1 vidljiv je pad emisija plinova i čestica tijekom prikazanog perioda⁵² u odnosu na referentnu 1990. godinu. Uspoređujući godišnje emisije plinova s godišnjim emisijama PM_{2,5} frakcije vidljivo je da su emisije CO, SO₂, NO_x, NH₃ i ne-metanskih hlapivih organskih spojeva (NMHOS) za 2,6 do 43,1 puta veće⁵³. Dakle, izvori umjetnog porijekla u puno većim koncentracijama emitiraju plinove kao što su CO₂, CO, SO₂, NO_x, nego što izravno emitiraju okside teških metala poput ZnO, NiO, V₂O₅, MnO₂, itd.

⁵¹ U tablici 2.1 dani su podaci za 1990. te podaci od 2001. do 2012. godine. Oni podaci koji su iznad propisanih emisijskih kvota prema Uredbi o emisijskim kvotama [95] označeni su crvenom bojom.

⁵² U Uredbi o emisijskim kvotama [95] emisijska kvota za SO₂ iznosi 70 Gg, za NO_x je 87 Gg, za NMHOS je 90 Gg te za NH₃ je 30 Gg. Navedene emisijske kvote ne smiju biti prekoračene nakon 2010. godine [81]. Podaci za NH₃ su označeni crveno tek od 2010. godine jer je dotadašnja emisijska kvota u Uredbi o emisijskim kvotama [92] bila 45 kt. Najveći broj prekoračenja emisijskih kvota zabilježen je u emisijama (NMHOS).

⁵³ Ako se usporede godišnje emisije plinova u odnosu prema godišnjim emisijama PM_{2,5} frakcije slijedi da su godišnje emisije CO za 28,6 do 43,1 puta veće, godišnje emisije SO₂ za 2,6 do 7,4 puta veće, godišnje emisije NO_x za 6,1 do 8,4 puta veće, godišnje emisije NH₃ za 4 do 5,2 puta veće te godišnje emisije NMHOS za 7,1 do 10,9 puta veće.

Tablica 2.1. Godišnje emisije CO, SO₂, NO_x, NH₃, NMHOS, PM₁₀ i PM_{2,5} frakcija u kilotonama na području Republike Hrvatske [48.].

<i>m / kt</i>	CO	SO ₂	NO _x	NH ₃	NMHOS	PM ₁₀	PM _{2,5}
1990	573,7	173,5	95,4	58,0	111,7	18	12,7
2001	379,4	63,6	73,9	45,8	78,9	13,2	8,8
2002	367,8	67,7	76,5	44,6	86,5	14,6	9,1
2003	394,6	67,3	77,5	44,9	89,6	17,4	10,5
2004	374,2	56,9	76,9	47,6	97,2	18,0	10,6
2005	354,9	63,6	81,0	44,3	101,7	17,9	10,7
2006	355,2	59,8	81,6	43,9	110,1	17,9	11,1
2007	332,1	67,3	85,5	44,3	113,7	17,1	10,4
2008	289,1	57,4	83,2	41,6	108,9	16,9	10,1
2009	286,4	59,6	74,9	40,5	78,1	16,1	9,7
2010	278,1	35,5	68,5	41,3	77,4	14,9	9,4
2011	285,0	33,4	65,1	41,2	72,7	15,2	9,8
2012	279,0	25,7	59,0	41,6	68,5	14,7	9,6

Iz plinova, npr. SO₂ i NO_x, oksidacijskim procesima i reakcijama s vodenom parom u atmosferi nastaju kiseline H₂SO₄ i HNO₃. U reakcijama kiselina s bazama⁵⁴ dolazi do neutralizacije te nastaju pripadne soli tj. sekundarni aerosoli, sulfati i nitrati.

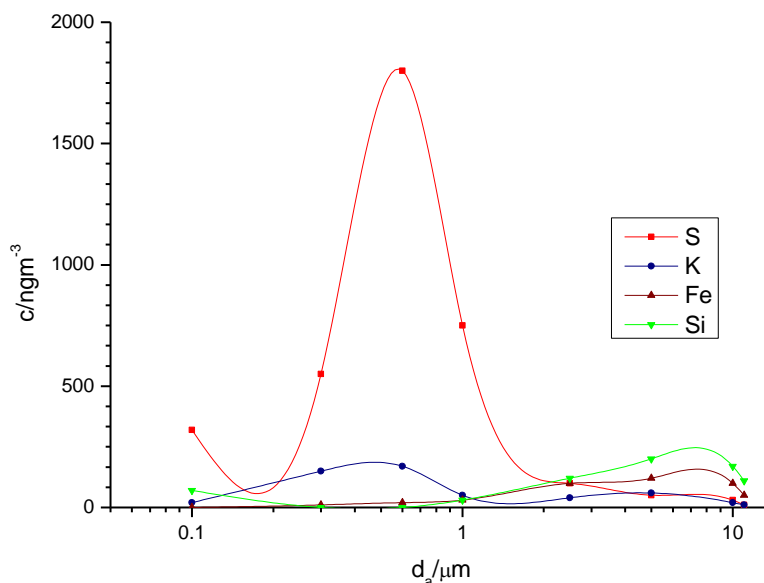
Ako se usporedi trend promjena emisija PM₁₀ i PM_{2,5} frakcija vidljiva je međusobna povezanost tj. obje frakcije imaju uzlazni trend od 2001. do 2006. te padajući trend od 2006. do 2010. kao i osciliranje 2011. i 2012. godine. Uspoređujući godišnje emisije PM₁₀ i PM_{2,5} frakcije, vidljivo je da su emisije PM₁₀ za 50% do 70% veće.

⁵⁴ U zraku se nalaze najveće koncentracije NH₃ koji ima funkciju neutralizacije kiselina.

2.5. Fine frakcije aerosola

U finim frakcijama aerosola nalaze se čestice iz izvora prirodnog i antropogenog porijekla. Na slici 2.7. prikazan je graf prosječnih koncentracija elemenata u ovisnosti o aerodinamičkom promjeru. Uzorci aerosola prikupljeni su kaskadnim uzorkivačem kako bi se odvojile čestice prema veličinama od 0,1 μm do 10 μm . Među elementima iz različitih frakcija na grafu su prikazani samo oni čije su masene koncentracije najveće i to; S i K iz $\text{PM}_{2,5}$ frakcije te Si i Fe iz $\text{PM}_{2,5-10}$ frakcije [71].

Sumpor je element tipično antropogenog porijekla za razliku od silicija i željeza ($\text{PM}_{2,5-10}$) koji su tipično elementi prirodnog porijekla, iz zemljane prašine. Međutim, kalij može biti prirodnog i umjetnog porijekla. U ovoj publikaciji kalij je klasificiran kao element umjetnog porijekla jer u urbanim sredinama veći udio kalija dolazi iz izgaranja drva za grijanje, nego iz vjetrom nošene zemljane prašine. Vidi se da su puno veće koncentracije S i K, nego Si i Fe. Dakle, u finoj frakciji ima puno više čestica (Sl. 2.5 i Sl. 2.6) umjetnog, nego prirodnog porijekla.



Slika 2.7. Prosječne koncentracije Si, S, K i Fe u ngm^{-3} prikazane prema veličinama aerodinamičkih promjera [71]

2.5.1. Fina frakcija aerosola prirodnog porijekla

Ako se promatraju samo čestice prirodnog porijekla s veličinama do 2,5 µm, onda su to čestice zemljane prašine⁵⁵, mineralne prašine s fasada zgrada, prašine krovova, čestice morskih aerosola⁵⁶, čestice vulkanske prašine, itd.

U Republici Hrvatskoj dominantne su sedimentne stijene koje čine oko 95% reljefa. Najčešće su to pješčenjaci, a zatim vapnenci i dolomiti⁵⁷. Pješčenjake čini 90,36% SiO₂, 3,52% Al₂O₃, 3,22% Fe₂O₃ te elementi s udjelima manjim od 1%. Karbonatne stijene čini 35,67% CaO, 15,6% SiO₂, 5,19% MgO, 5,03% Al₂O₃, 2,52% Fe₂O₃ te elementi s udjelima manjim od 1%⁵⁸. Dakle, finu mineralnu prašinu čine oksidi i hidroksidi najčešće sastavljeni od Si (kvarc SiO₂, alumosilikati Al₂(OH)Si₂O₅), Fe (FeO, Fe₂O₃), Al (liskuni KAl₂(OH)₂Si₅O₁₀) i od Ti (TiO₂) te karbonati od Ca (CaCO₃, CaMg(CO₃)₂).

Morske aerosole čine vodene kapljice i čestice morske soli NaCl, KCl, CaSO₄ i Na₂SO₄. Nakon što voda ispari, ostaju čestice morske soli u čijem je sastavu dominantan NaCl. Sadržaj čistog NaCl u suhoj tvari iznosi od 98,5% do 99,1%⁵⁹. S morskom soli u zraku reagiraju sulfati poput CaSO₄, MgSO₄ te kloridi poput MgCl₂ i KCl jer je ona blago lužnata pa nastaju aerosoli poput Na₂SO₄ [88]. Ako se statističkom analizom ustanovi visoka pozitivna korelacija Na i S, onda se govori o „starom“ morskom aerosolu.

Vulkansku prašinu čine silicijevi oksidi (60-80)%, sulfati (10-30)%, kalciti (3-10)%, spojevi aluminijska (0-20)% i spojevi željeza (1-10)%. U elementni sastav ulaze As, Se, Pb, Cd i Zn, ali je njihova zastupljenost ispod 1% [1].

⁵⁵ Sinonimi: zemljana prašina, mineralna prašina, prašina s tla. Istovrijednica u eng. *soil dust*.

⁵⁶ STRUNA opisuje morski aerosol kao aerosol koji nastaje razbijanjem i podizanjem vrhova valova djelovanjem vjetrova [<http://struna.ihj.hr/search-do/?q=morski+aerosol#container>].

⁵⁷ [<http://www.hr/hrvatska/geografija/geologija>]

⁵⁸ [http://docs.lib.noaa.gov/noaa_documents/NOS/ORCA/TM_NOS_ORCA/nos_orca_94_pt1.pdf]

⁵⁹ Kemijska analiza Paške soli [http://www.solana-pag.hr/kemijska_analiza.html]

2.5.2. Fina frakcija aerosola umjetnog porijekla

Prilikom izgaranja fosilnih goriva u elektranama i rafinerijama značajne su emisije metalnih oksida poput oksida V, Ni, Pb, Cr, Zn, Mn, Cu, Se, Mo, Hg, As, Sb, Cd, itd. [100] te hlapivih organskih spojeva. Antropogene hlapive organske spojeve uglavnom čine ne-metanski organski spojevi (NMHOS)⁶⁰, aromatski ugljikovodici poput benzena (C₆H₆), toluena (C₆H₅CH₃) i ksilena (C₆H₄(CH₃)₂).

Ovisno o sastavu korištenog energenta, razlikuju se emisije čestica. To znači da većom uporabom prirodnog plina u stacionarnoj energetici, dolazi do većih emisija Cr, Ni i Cd, a većom uporabom loživog ulja, većih emisija Zn. Prema tablici 2.2 emisije Ni i Cr smanjene su za više od dva puta u odnosu na referentnu godinu što znači da se u industriji i rafinerijama manje koristi prirodni plin. Emisija Zn je od 2003. godine približno konstantna (10,98 ± 0,29) t što znači da je potrošnja loživog ulja približno konstantna [48].

U ispuhu motornih vozila uglavnom se nalazi vodena para, CO₂, CO, NO_x, NO₂, SO₂, N₂O, H₂S, NH₃, spojevi Pb, oksidi Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, Fe, Ce, V, čađa, lebdeći pepeo i razni ugljikovodici [63]. Prema tablici 2.2 najmanje su smanjene emisije Cu u odnosu na emisije ostalih navedenih metala i to za 1,24 puta u odnosu na referentnu godinu. Prema Izvješću [48] emisije Cu se povezuju s trošenjem guma i kočnica što se može protumačiti blagim padom intenziteta cestovnog prometa. Prema tablici 2.2. najviše su smanjene emisije Pb i to za 28,8 puta u odnosu na referentnu godinu.

⁶⁰ U tablici 2.1 NMHOS pokazuju najviše prekoračenja emisijske kvote od 2001. do danas.

Tablica 2.2. Godišnje emisije Pb, Ni Cu, Zn i Cr⁶¹ u tonama na području Republike Hrvatske od 2001. do 2012. godine [48]

m / t	Pb	Ni	Cu	Zn	Cr
1990	536,1	37,2	8,9	14,0	5,0
2001	239,5	19,2	6,3	9,1	2,5
2002	150,0	19,8	6,7	9,6	2,5
2003	64,9	21,4	7,4	10,8	3,1
2004	57,6	17,5	7,2	10,7	2,2
2005	51,2	17,7	7,5	10,8	2,3
2006	46,8	17,4	7,9	11,2	2,4
2007	43,1	15,7	8,4	11,5	2,3
2008	38,6	13,1	8,4	11,2	2,1
2009	34,6	13,3	8,2	11,2	2,1
2010	29,3	9,1	7,5	10,9	1,1
2011	26,4	8,5	7,4	11,0	1,2
2012	18,6	6,7	7,2	10,5	1,0

Nedavno je pogonsko gorivo sadržavalo tetraetil olovo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) i aditive poput spojeva s Br i Cl koji su onemogućavali da se Pb taloži na stijenkama cilindra. Iako su koncentracije aditiva vrlo niske, izgaranjem takvog goriva emitiraju se dovoljne koncentracije olovnih halida/olovnih klorida opasne za ljudsko zdravlje. Uredbom o kakvoći tekućih naftnih goriva dopuštena koncentracija Pb u benzinu iznosi najviše 5 mgL^{-1} , a u dizelskom gorivu nula [93]. Na taj način smanjuju se emisije olovnih halida/klorida tijekom izgaranja goriva. Emisija olova u 2012. godini iznosila je 18,6 t (Tbl. 2.2). Glavnim izvorom smatra se cestovni promet, posebice potrošnja benzinskih goriva, koji čini je 91,4% ukupne godišnje emisije Pb s [48].

⁶¹ U tbl. 2.2 prikazane su samo emisije Cr, Ni, Cu, Zn i Pb jer se koncentracije mogu odrediti pomoću NAT.

S obzirom da su se drastično smanjile koncentracije olovnih spojeva u gorivu, najveći doprinos onečišćenju zraka čine sulfati. Sulfati veličina od 0,2 μm do 1 μm (Sl. 2.5) nastaju iz SO_2 (Tbl. 2.1). Za emisiju SO_2 u najvećoj mjeri odgovorne su elektrane i rafinerije nafte, a vrlo malo cestovna vozila [48].

Izgaranjem fosilnih goriva u zrak emitiraju se različiti oblici ugljika; elementarni, anorganski i organski ugljik. Elementarni, crni ugljik, nastaje nepotpunim izgaranjem fosilnih goriva, pri višim temperaturama kondenzacijom ugljikovodika u plinovitoj fazi. Čestice crnog ugljika su obično u intervalu veličina od 0,1 do 1 μm [43]. Anorganski ugljik čini plinove CO i CO_2 (Tbl. 2.1). Organski ugljik je jedna od frakcija izgaranja organskih spojeva. Potrošnjom benzinskih goriva više se emitira organskog ugljika, a potrošnjom dizelskih goriva crnog ugljika [31].

2.6. Rekonstruirana masena koncentracija fine frakcije aerosola

Površinska masena koncentracija aerosola prikupljenih na filtre dobiva se dijeljenjem mase depozita s pripadnom površinom uzorka. Masa depozita dobiva se oduzimanjem mase filtra od mase uzorka. Dakle, za određivanje mase filtra i mase uzorka koristi se gravimetrijska metoda. Stoga je nužno vagati filtre prije i poslije uzorkovanja u točno određenim stalnim uvjetima, temperature i vlažnosti zraka vageone. Međutim, gravimetrijskom metodom se ne mogu dobiti masene koncentracije komponenti⁶² u finoj frakciji. Komponente unutar fine frakcije aerosola se izračunavaju pomoću formula koje slijede u nastavku teksta. Zbroj masenih koncentracija komponenti fine frakcije aerosola čini rekonstruiranu masenu koncentraciju fine frakcije aerosola (*RCFM*)⁶³. Cilj je dobiti što sličnije vrijednosti gravimetrijski određene masene koncentracije depozita i računski dobivene *RCFM* i jer su tek tada dobro određene komponente fine frakcije.

⁶² STRUNA dopušta uporabu pojma komponenta <http://struna.ihj.hr/naziv/sastavnica/25868/#naziv> .

⁶³ Kratica RCFM – eng. „Reconstructed Fine Mass“

Komponente fine frakcije aerosola dijele se na one prirodnog i umjetnog porijekla. Morski aerosoli i zemljana prašina čine komponente prirodnog porijekla, a organski spojevi, sulfati, dim i crni ugljik čine komponente umjetnog porijekla.

Većinu sastava morske soli čine kristali NaCl, KCl, CaSO₄ i Na₂SO₄. Udio NaCl u odnosu na ostale soli u sastavu morske soli je 84% [84]. Značajan problem u analizi morskih aerosola je što klor hlapi s teflonskog filtra [62]. Stoga se za izračunavanje koncentracije fine komponente morskih aerosola koristi koncentracija Na pomnožena s molarnim korekcijskim faktorom, *mcf*. Molarni korekcijski faktor je omjer molarne mase natrij klorida i molarne mase natrija. Dakle, fina komponenta morskog aerosola izračunava se prema izrazu⁶⁴

$$[morski_aerosol] = 2,54 \cdot [Na] \quad (2.6.1)$$

$$\text{gdje je } mcf = \frac{Mr(NaCl)}{Ar(Na)} = \frac{(22,99 + 35,45) \text{ g mol}^{-1}}{22,99 \text{ g mol}^{-1}} = 2,54$$

Zemljana prašina u urbanoj atmosferi sastavljena je od vjetrom nošene prašine s tla i stijena. Koncentracija zemljane prašine izračunava se iz koncentracija Al, Si, Ca, Ti i Fe te pripadnih molarnih korekcijskih faktora [11], [28], [62]. Molarni korekcijski faktori pomnoženi s koncentracijama elemenata rezultiraju koncentracijama pripadnih oksida.

⁶⁴ Uglata zagrada označava masenu koncentraciju komponente.

Molarni korekcijski faktori su omjeri molarne mase oksida i molarne mase pripadnog elementa.

$$mcf(Al) = \frac{Mr(Al_2O_3)}{2 \cdot Ar(Al)} = 1,889$$

$$mcf(Si) = \frac{Mr(SiO_2)}{Ar(Si)} = 2,14$$

$$mcf(Ti) = \frac{Mr(TiO_2)}{Ar(Ti)} = 1,668$$

$$mcf(Ca) = \frac{Mr(CaO)}{Ar(Ca)} = 1,39$$

Pretpostavlja se da su željezni oksidi Fe_2O_3 i FeO u jednakom omjeru pa je dio molarnog korekcijskog faktora za Fe

$$mcf_1(Fe) = \frac{Mr(Fe_2O_3) + Mr(FeO)}{3 \cdot Ar(Fe)} = 1,38$$

Pored navedenih oksida i K_2O je prisutan u sastavu stijena. Stoga se njegova koncentracija prikazuje pomoću koncentracija Fe [16]. Molarni korekcijski faktor za K u tlu iznosi

$$mcf(K_tlo) = \frac{Mr(K_2O)}{2 \cdot Ar(K)} \frac{[K]}{[Fe]} = \frac{(2 \cdot 39,098 + 15,99) \text{ g mol}^{-1}}{(2 \cdot 39,098) \text{ g mol}^{-1}} \cdot 0,6 = 1,204 \cdot 0,6 = 0,72$$

Ukupni molarni korekcijski faktor za Fe, $mcf(Fe)$ dobiva se zbrajanjem dva molarna korekcijska faktora, $mcf_1(Fe)$ i $mcf(K_tlo)$

$$mcf(Fe) = 1,38 + 0,723 = 2,1$$

Navedeni metalni oksidi čine 86% zemljane prašine [62] pa se molarni faktori dijele s 0,86 i dobiva se izraz za izračunavanje koncentracija fine zemljane prašine

$$[zemljana_prašina] = 2,2 \cdot [Al] + 2,49 \cdot [Si] + 1,63 \cdot [Ca] + 1,94 \cdot [Ti] + 2,44 \cdot [Fe] \quad (2.6.2)$$

Koncentracija sulfata dobiva se množenjem molarnog korekcijskog faktora s koncentracijom sumpora. Molarni korekcijski faktor, *mcf* je omjer ukupne molarne mase sulfata i molarne mase sumpora. Međutim, molarni korekcijski faktor za sulfate ovisi o stupnju neutralizacije sulfatne kiseline.

Ako su uzorkovane potpuno neutralizirane soli sulfata ((NH₄)₂SO₄), onda se koncentracija sulfata računa prema izrazu

$$[\text{sulfati}] = 4,125 \cdot [S] \quad (2.6.3)$$

gdje je $mcf = \frac{Mr((NH_4)_2SO_4)}{Ar(S)} = \frac{(2 \cdot 14,007 + 8 \cdot 1,0079 + 32,065 + 4 \cdot 15,99) \text{ g mol}^{-1}}{32,065 \text{ g mol}^{-1}} = 4,125$

Ako su prikupljene nepotpuno neutralizirane soli sulfata NH₄HSO₄, onda se koncentracija sulfata računa prema izrazu

$$[\text{sulfati}] = 3,59 \cdot [S] \quad (2.6.4)$$

gdje je $mcf = \frac{Mr(NH_4HSO_4)}{Ar(S)} = \frac{(14,007 + 5 \cdot 1,0079 + 32,065 + 4 \cdot 15,99) \text{ g mol}^{-1}}{32,065 \text{ g mol}^{-1}} = 3,59$

Procjenjuje se da su organski spojevi sastavljeni od 71% C, 20% O i 9% H [40]. Koncentracija organskih spojeva izračunava se pomoću koncentracija vodika. Od ukupne koncentracije vodika oduzima se dio koncentracije vodika koji je sadržan u sastavu sulfata i već je uzet u račun⁶⁵.

$$[\text{organska_t var}] = 11([H] - 0,25 \cdot [S])$$

(2.6.5)

Gdje su; 11- molarni korekcijski faktor vodika u organskim spojevima,

$$mcf = \frac{1}{0,09} = 11,$$

0,25[S] – koncentracija vodika u potpuno neutraliziranim sulfatima.

⁶⁵ Molarni korekcijski faktori potpuno i nepotpuno neutraliziranih sulfata u računu koriste molarne mase vodika.

Molarni korekcijski faktor vodika u potpuno neutraliziranim sulfatima je omjer molarne mase vodika u sulfatu i molarne mase sumpora

$$mcf = \frac{8 \cdot Ar(H) \mapsto (NH_4)_2SO_4}{Ar(S)} = \frac{(8 \cdot 1,0079) g mol^{-1}}{32,065 g mol^{-1}} = 0,25$$

Ako su na filtru nepotpuno neutralizirane soli sulfata, onda je molarni korekcijski faktor za vodik u sulfatima

$$mcf = \frac{5 \cdot M(H) \mapsto (NH_4HSO_4)}{M(S)} = \frac{(5 \cdot 1,0079) g mol^{-1}}{32,065 g mol^{-1}} = 0,156$$

te se koncentracija organske tvari računa prema izrazu

$$[organska_t\ var] = 11([H] - 0,156 \cdot [S]) \quad (2.6.6)$$

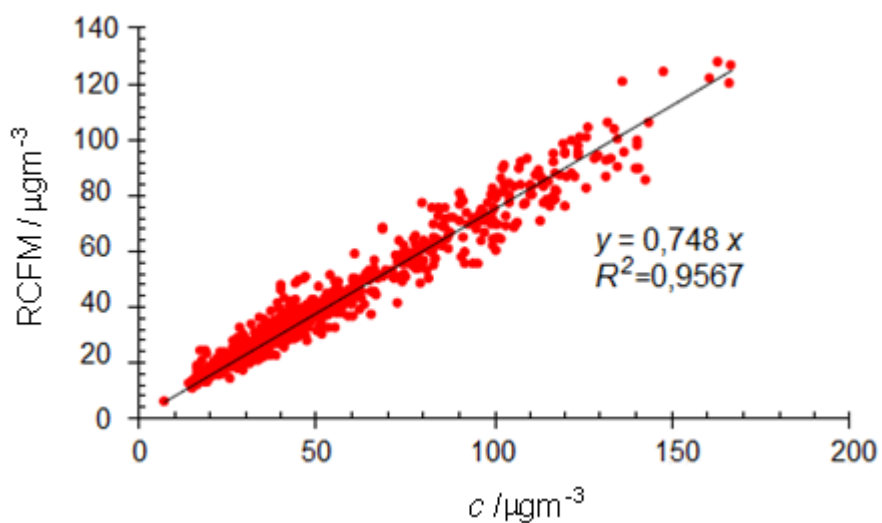
Koncentracija dima izračunava se pomoću koncentracija K od kojih se oduzima dio kalija sadržan u sastavu tla. Izraz za finu komponentu dima ima oblik

$$[dim] = [K] - 0,6 \cdot [Fe] \quad (2.6.7)$$

Rekonstruirana masena koncentracija fine frakcije je zbroj navedenih komponenti te se izračunava prema izrazu

$$[RCFM] = [morski_aerosol] + [zem._prašina] + [sulfati] + [org._t\ var] + [dim] + [BC] \quad (2.6.8)$$

gdje je; [BC] – masena koncentracija crnog ugljika.



Slika 2.8. Dijagram raspršenja izmjerene i rekonstruirane masene koncentracije fine frakcije aerosola uzorkovane u Hanoi od 2001. do 2008. godine [28]

Na slici 2.8 prikazana je ovisnost izračunate i izmjerene ukupne koncentracije PM_{2,5} frakcije za 748 uzoraka aerosola. Rekonstruirana masena koncentracija fine frakcije aerosola čini 74,8% izmjerene masene koncentracije PM_{2,5} frakcije

3. NUKLEARNE ANALITIČKE TEHNIKE U ANALIZI KONCENTRACIJA FINE FRAKCIJE AEROSOLA

Nuklearne analitičke tehnike (NAT) temelje se na spektroskopiji rendgenskih zraka⁶⁶ raspršenih visokoenergijskih iona i/ili x- i γ -zraka. Početci i osnove rendgenske emisijske spektroskopije⁶⁷ opisani su u Moseleyevoj publikaciji⁶⁸ iz 1913. godine. Na temelju istraživanja karakterističnih rendgenskih zraka Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu zaključeno je da one jednoznačno određuju element [51]. Nadalje, veliki iskorak u emisijskoj rendgenskoj spektroskopiji dogodio se 1950. godine kad je Castaing⁶⁹ dokazao da iz spektra emitiranih karakterističnih x-zraka elemenata može odrediti multielementni sastav uzorka [97].

Nuklearne analitičke metode primjenjene u analizi aerosola imaju niz prednosti u odnosu prema uobičajenim kemijskim metodama kao što su:

- multielementnost,
- osjetljivost,
- veliki dinamički raspon,
- kratko trajanje analize,
- nedestruktivnost,
- mala površina uzorka,
- pozicijska osjetljivost,
- minimalna priprema uzorka.

⁶⁶ Rendgenske zrake STRUNA opisuje za potrebe kliničkih medicinskih znanosti, polje radiologija. Rendgenska zraka je zraka elektromagnetskog zračenja valne dužine 10 nm - 0,01 nm koja se u medicini i stomatologiji primjenjuje u dijagnostičke svrhe.

⁶⁷ Rendgensku spektroskopiju STRUNA opisuje za potrebe fizike. To je spektroskopija s pomoću koje se određuje elementni sastav uzorka na osnovi analize karakterističnih rendgenskih zraka koje isijavaju elementi u uzorku pobuđeni visokoenergijskim elektromagnetskim i čestičnim zračenjem.

⁶⁸ Moseleyev eksperimentalni postav sadržavao je rendgensku cijev i ravni kristal u spektrometru s fotografskim aparatom. Cilj takvog postava bio je snimiti spektre elemenata kako bi se dobila veza energije karakterističnih x-zraka i točno određenog elementa.

⁶⁹ <http://www.microscopy.org/images/posters/Castaing.pdf>

Uporabom komplementarnih nuklearnih analitičkih tehnika multielementnost analize još se više naglašava. Dovoljna je vrlo mala površina uzroka ($2r = 1\mu\text{m}$) da bi se pomoću *NAT* odredile vrlo niske koncentracije elemenata, manje od ppm. Tehnike pružaju mogućnost velikog dinamičkog raspona određivanja elementnih koncentracija od ppm do postotka. Mogu se snimati površine promjera manjih od $1\mu\text{m}$ što utječe na osjetljivost tehnika pri nehomogenoj distribuciji elemenata u uzorku. Analize ne zahtijevaju dodatnu pripremu uzorka i traju od 5 do 60 minuta i uglavnom su nedestruktivne.

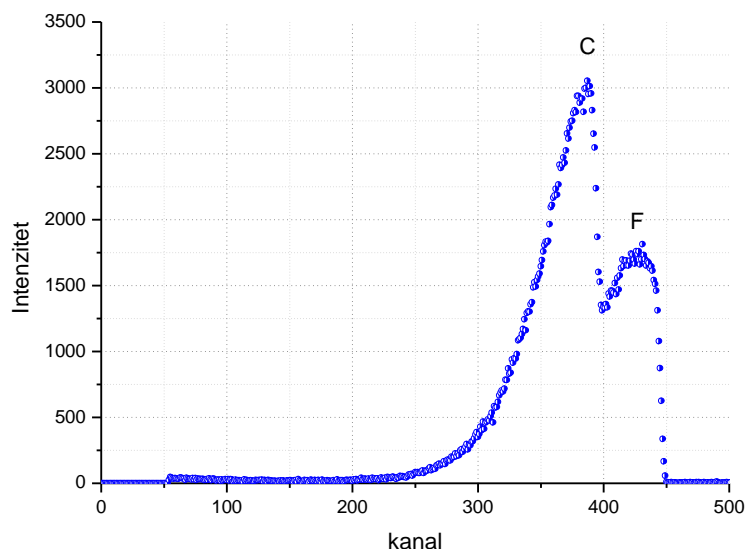
U analizi finih frakcija aerosola na teflonskim filterima koristile su se sljedeće nuklearne analitičke tehnike:

- fluorescencija rendgenskih zraka, *X-Ray Fluorescence (XRF)*,
- emisija rendgenskih zraka uzrokovanih visokoenergijskim protonima, *Proton Induced X-Ray Emission (PIXE)*,
- elastično raspršenje protona, *Proton Elastic Scattering Analysis (PESA)* i
- emisija gama zraka inducirana visokoenergijskim protonima, *Proton Induced Gamma Emission, (PIGE)*⁷⁰.

Rutherfordova spektrometrija povratnim raspršenjem, tzv. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), jedna je od nuklearnih analitičkih tehnika. *RBS* nije korištena u analizi fine frakcije aerosola prikupljenih na teflonske filtere. Razlog tome je što *RBS* spektri teflonskih filtera rezultiraju nedovoljno jasnim linijama C i F⁷¹ zbog nehomogenosti tog materijala (Sl. 5.7). Takve spektre je izuzetno teško interpolirati (Sl. 3.1). Stoga se *RBS* tehnika koristi u analizi fine frakcije aerosola (elementi C, N i O) samo kad su prikupljeni na homogene folije, kao što su mylar ili nukleopor.

⁷⁰ U ovom radu nadalje, radi tečnosti čitanja, koristit će se kratice izvedene iz engleskog naziva; XRF, PIXE, RBS, PESA i PIGE.

⁷¹ Kemijska formula teflona je CF₂.



Slika 3.1. RBS spektralni graf teflonskog filtera snimljen u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova pri Institutu Ruđer Bošković

Među navedenim nuklearnim analitičkim metodama, *XRF* i *PIXE* metode su najbližije. Obje metode uzrokuju emisiju karakterističnih x-zraka⁷² iz atoma uzorka. Karakteristične x-zrake detektiraju se pomoću energijski disperzivnih detektorskih sustava⁷³. Općenito, osnovna razlika između ove dvije metode je u mehanizmu pobude unutarnjih elektrona. U *XRF* tehnici izvor pobude su radioizotopi, rendgenska cijev ili sinhrotron, a u *PIXE* tehnici izvor pobude su ioni, najčešće protoni ili α -čestice koji se dobivaju iz akceleratorских sustava. Međutim, značajna razlika može se pojaviti i u analitičkom volumenu tj. broju detektiranih elemenata ovisno o eksperimentalnim uvjetima kao što je zrak, vakuum ili helijeva atmosfera te energijskoj razlučivosti uporabljenih detektora (Si(Li), SDD, itd.).

⁷² Karakteristično rendgensko zračenje STRUNA opisuje za potrebe interdisciplinarnih prirodnih znanosti. To je sastavnica rendgenskog zračenja koju čine samo fotoni određenih energija kao posljedice povrata pobuđenih elektrona u atomskome omotaču iz pobuđenoga u osnovno stanje.

⁷³ Najčešće korišteni energijski disperzivni detektori rendgenskih zraka u analizi aerosola su Si(Li) detektor, Ge(Li) detektor i silicijev driftni detektor SDD (engl. silicon drift detector).

Ostale navedene metode, *PESA*, *PIGE* i *RBS* slične su prema izvoru pobude (akceleratorском sustavom), a različite obzirom na tipove raspršenih čestica. *PESA* i *RBS* metode temelje se na analizi spektra nastalih pomoću odbijenih protona, a *PIGE* na analizi spektra γ -zraka iz pobuđenih jezgri.

3.1. Detektori rendgenskih zraka u *XRF* i *PIXE* tehnikama

Vrste detektora fotona x-zraka odabiru se prema potrebnom energijskom području u odgovarajućoj analizi. Za detekciju fotona x-zraka iz uzorka aerosola u *XRF* i *PIXE* tehnikama najčešće se koriste poluvodički detektori kao npr. SDD⁷⁴, Si(Li) te Ge(Li) detektori.

3.1.1. Energijska razlučivost detektora

Kvaliteta detektora određena je energijskom razlučivosti tj. mogućnošću razlikovanja dviju bliskih energija u spektru. Širina spektralne linije nastaje zbog termalnih fluktuacija u broju ioniziranih⁷⁵ atoma poluvodiča Si pri čemu nastaje promjenjiv broj parova elektron-šupljina pri istoj energiji fotona. Za opis velikog broja nastalih parova elektron-šupljina pri ionizaciji koristi se funkcija normalne distribucije (Gaussova funkcija)

$$f(N) = \frac{1}{\sigma(N)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{N-\bar{N}}{\sigma(N)}\right)^2} \quad (3.1.1.1)$$

Gdje su; $\sigma(N)$ – standardna devijacija broja parova N ($\sigma(N) = \sqrt{N}$) i \bar{N} - aritmetička sredina broja parova.

⁷⁴ Akronim *SDD* –eng.„Silicon Drift Detector“ - silicijev driftni detektor.

⁷⁵ Ionizacija je slučajan događaj. Dva jednaka fotona x-zraka ne uzrokuju nužno jednak broj ionizacija.

Aritmetička sredina broja nastalih parova upravno je proporcionalna energiji fotona hf i obrnuto proporcionalna srednjoj energiji ionizacija u poluvodiču ε

$$\bar{N} = \frac{hf}{\varepsilon} \quad (3.1.1.2)$$

Srednja energija ionizacije u poluvodiču pri stalnoj temperaturi uglavnom je stalna jer ovisi o elementnom sastavu poluvodiča.

Standardna devijacija broja nastalih parova elektron-šupljina $\sigma(N)$ proporcionalna je standardnoj devijaciji mjerene energije $\sigma(E)$ [98] te se može izraziti

$$\sigma(N) \approx \frac{\sigma(E)}{\varepsilon} \quad (3.1.1.3)$$

Kako ionizirani događaji nisu potpuno nezavisni za točniji opis $\sigma(N)$ uvodi se korekcijski faktor, Fano faktor F pa je $\sigma(N) = \sqrt{F \cdot \bar{N}}$. Fano faktor je mjera disperzije vjerojatnosti distribucije, a eksperimentalne vrijednosti za Si kristal su unutar intervala 0,1 do 0,13 [68]. Stoga se standardna devijacija mjerene energije $\sigma(E)$ izražava pomoću

$$\sigma(E) = 2,35 \cdot \sqrt{F \bar{N}} \cdot \varepsilon = 2,35 \sqrt{F \frac{E}{\varepsilon} \varepsilon^2} = 2,35 \sqrt{FE\varepsilon} \quad (3.1.1.4)$$

Kvadrat standardne devijacije mjerene energije $\sigma^2(E)$ čini komponentu rezolucije detektora. Za realnu energijsku razlučivost detektora $FWHM$ ⁷⁶ treba uključiti i komponentu rezolucije šuma elektroničkih komponenti $FWHM_{EK}$ pa je ukupna energijska rezolucija detektora korijen zbroja kvadrata navedenih komponenti [97]

$$FWHM = \sqrt{(FWHM_{EK})^2 + \sigma^2(E)} = \sqrt{(FWHM_{EK})^2 + 2,35^2 FE\varepsilon} \quad (3.1.1.5)$$

⁷⁶ Kratica $FWHM$ - eng. Full Width at Half Maximum - širina linije na polovini intenziteta

3.1.2. Funkcija odziva detektora

Emisijski spektri sastoje se od spektralnih linija superponiranih pozadinskom zračenju. Za mjerenje emisijskog spektra nužno je poznavati funkciju odziva detektora. Detektor treba dati električni signal upravo proporcionalan energiji ulaznih karakterističnih x-zraka. Idealno bi bilo kad bi svi ulazni karakteristični x-fotoni ionizirali silicijeve atome te bi odzivna funkcija bila Diracova δ -funkcija. Međutim, ne sudjeluju svi fotoni u ionizaciji jer dolazi do raspršenja prije ulaska u detektor i do gubitaka energije kojim nastaje zakočno zračenje. Što je više raspršenih fotona i fotona zakočnog zračenja, to je izraženiji „lijevi“ rep spektralne linije.

Konačni profil spektralne linije opisuje se Voigtovim profilom [93] koji predstavlja konvoluciju Gaussovog (Dopplerovo širenje) i Lorentzovog profila (prirodno i sudarno širenje). Voigtov profil može se izraziti pomoću

$$V(E, \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(E', \sigma) \cdot L(E - E', \gamma) dE' = \frac{\gamma}{\sigma(E') \sqrt{2\pi^3}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\frac{1}{2}(\frac{E'}{\sigma(E')})^2}}{(E - E')^2 + \gamma^2} dE' \quad (3.1.2.1)$$

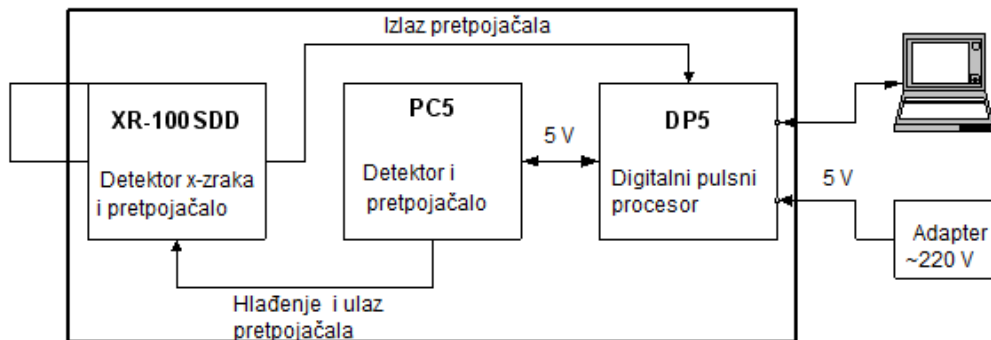
Gaussova funkcija centrirana na vrh Voigtova profila $G(E', \sigma)$ može se izvesti iz izraza (3.1.1.1), a funkcija Lorentzove raspodjele centrirana na vrh Voigtova profila $L(E - E', \gamma)$ može se izraziti pomoću

$$L(E - E', \gamma) = \frac{\gamma}{\pi \cdot ((E - E')^2 + \gamma^2)} \quad (3.1.2.2)$$

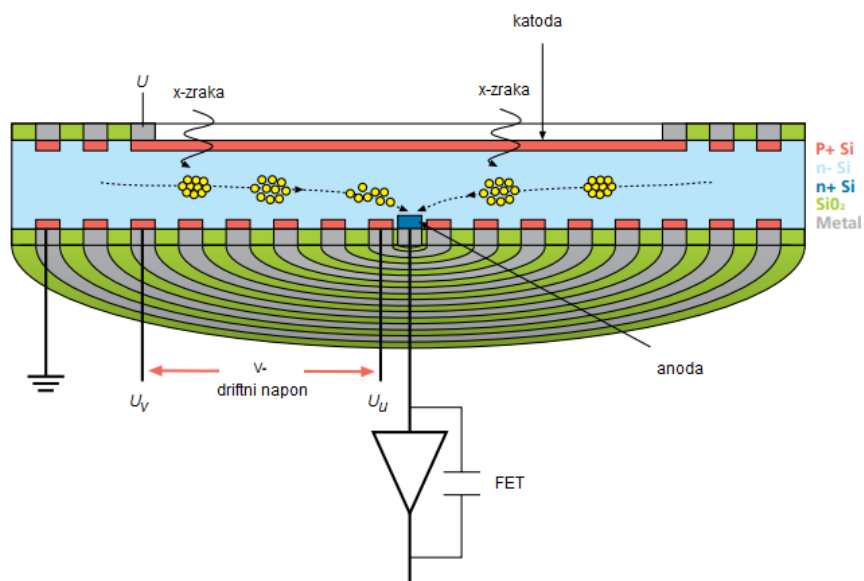
Gdje je, γ – polovina širine na „poluvisini“ Lorentziana ($\gamma = \frac{FWHM}{2}$).

3.1.3. Detektor rendgenskih zraka u XRF tehnici

Detektor X-123SDD sastoji se detektora rendgenskih zraka XR-100SDD i predpojačala, digitalnog pulsog pretvarača DP5, višekanalnog analizatora MCA⁷⁷ te programske podrške ADMCA (Sl. 3.2).



Slika 3.2. Shema X-123SDD detektora⁷⁸



Slika 3.3. Konstrukcija i rad detektora x-zraka⁷⁹

⁷⁷ Kratica MCA – eng. multichannelling analyzer - višekanalni analizator

⁷⁸ <http://www.amptek.com/x123sdd.html>

Na slici 3.3. prikazana je shema i rad detektora x-zraka. Ulazne karakteristične x-zrake ioniziraju P-tip silicijevog kristala. Količina nastalih elektrona upravno je proporcionalna ulaznoj energiji x-zraka. Nastale elektrone kroz N-tip silicijevog kristala usmjerava do anode driftni napon na koji su spojeni koncentrični prsteni P-tipa silicijevog kristala. Anoda niskog kapaciteta⁸⁰ utječe na niz prednosti ovog detektora kao što su kraće vrijeme snimanja spektralnih linija, veća brzina brojanja impulsa, manji šum te bolja energijska rezolucija. Anoda je spojena na *FET*⁸¹ koji ima funkciju nabojno-osjetljivog pretpojačala. Iz pretpojačala nastaje pilasti napon u ovisnosti o vremenu. Digitalni pulsni pretvarač mjeri visinu izlaznog pulsa u odnosu na osnovnu liniju što rezultira određenim brojem impulsa na odgovarajućem kanalu. Digitalni oblik zapisa impulsa u kanalima šalje se višekanalnom analizatoru te programska podrška prikazuje spektar zračenja.

Općenito je efikasnost detektora ε umnožak faktora transmisije Si kristala ε_{Si} , faktora apsorpcije Be prozora τ_{Be} , korekcijskog faktora za apsorpciju u mrtvom sloju detektora⁸² τ_{MS} i korekcijskog faktora za apsorpciju u naparenom zlatnom kontaktu τ_{Au} . Može se prikazati pomoću izraza

$$\varepsilon = (1 - e^{-\mu(Si)\rho(Si)})e^{-\mu(MS)\rho(MS)}e^{-\mu(Au)\rho(Au)}e^{-\mu(Be)\rho(Be)} \quad (3.1.3.1)$$

Gdje su; μ – maseni koeficijent prigušenja⁸³ $[\mu] = \text{cm}^2\text{g}^{-1}$ i ρ - površinska gustoća $[\rho] = \text{gcm}^{-2}$ [68].

Efikasnost X-123SDD detektora za energijsko područje od 0,5 keV do 20 keV (Sl. 3.4) dobivena je pomoću programa *Virtual IBA Laboratory* [70].

⁷⁹ [http://www.oxford-](http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures%20and%20thumbs/OI_AppNote_SDD_Explained.pdf)

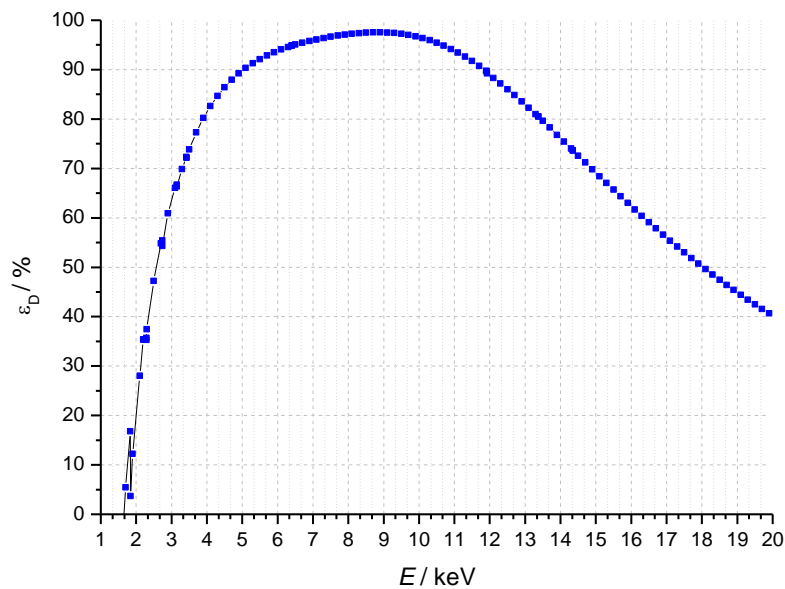
[instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures%20and%20thumbs/OI_AppNote_SDD_Explained.pdf](http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures%20and%20thumbs/OI_AppNote_SDD_Explained.pdf)

⁸⁰ Anoda površine od 25 mm² u SDD detektoru ima kapacitet 0,035 pF (proizvođač Amptek.Inc.).

⁸¹ Akronim FET eng. „Field Effect Transistor“ – tranzistor s učinkom polja

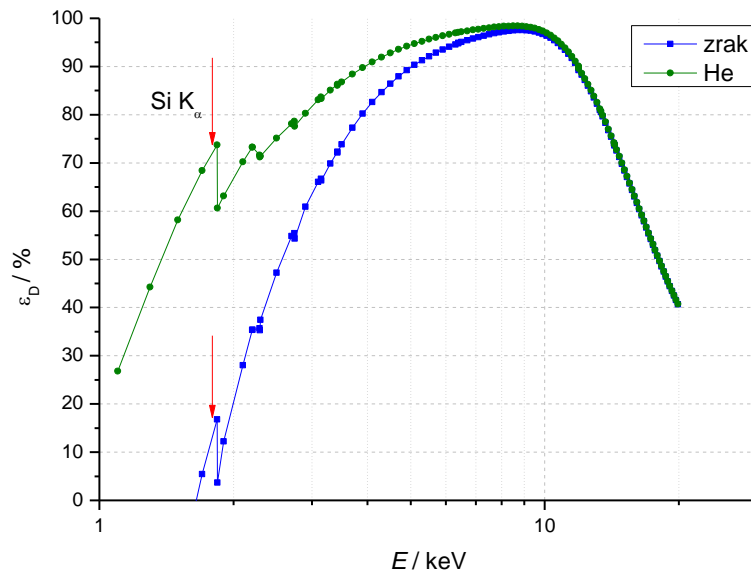
⁸² Mrtvi sloj detektora je tanki površinski sloj koji apsorbira dio upadnog zračenja.

⁸³ Maseni koeficijent prigušenja detaljnije je opisan u 3.3.3. *Prigušenje ulaznog snopa rendgenskih zraka u uzorku.*



Slika 3.4. Efikasnost X-123SDD detektora za energijsko područje karakterističnih x-zraka od 1eV do 20 keV za XRF postav u zraku

Krivulja efikasnosti za X-123SDD detektor pada na nižim energijama zbog prigušenja karakterističnih x-zraka u zraku i u Be prozoru (Tbl. 3.1. stupac 4). Trenutno je okolina eksperimentalnog postava za XRF tehniku (LEMA) zrak. Radi povećanja efikasnosti detekcije karakterističnih x-zraka elemenata nižih rednih brojeva planira se dorada postava uvođenjem helijeve atmosfere. Na taj način znatno bi se smanjila apsorpcija x-zraka nižih energija, a tim i povećala efikasnost. Na slici 3.5 prikazana je usporedba efikasnosti X-123SDD detektora za ta dva slučaja. Vidljivo je da bi se efikasnost za elemente nižih Z kao npr. Si i P povećala za 4 te za 3,3 puta. Efikasnost za elemente srednjih Z kao npr. K i Ca povećala bi se za 1,2 te za 1,16 puta. Uvođenjem helijeve atmosfere mogli bi se detektirati Na, Mg i Al što u sadašnjim uvjetima nije moguće.



Slika 3.5. Efikasnosti X-123SDD detektora u ovisnosti o energijama karakterističnih x-zraka ako prolaze kroz zrak⁸⁴ ili kroz helij⁸⁵

Dodatni problem u eksperimentalnom radu s XRF tehnikom okruženom zrakom je pobuđivanje karakterističnih x-zraka argona iz zraka. Veliki intenzitet K α -linije Ar u XRF spektru (Sl. 3.13) otežava interpolaciju K α -linije Cl. I taj problem bi se riješio uvođenjem He atmosfere jer na taj način u spektru ne bi postojala K α -linija Ar.

⁸⁴ Za izračune efikasnosti detektora korišten je program Virtual IBA Laboratory [70]. Sastav zraka čini 56,67% dušika, 42,35% kisika, 0,033% ugljika i 0,938% argona, a temperatura iznosi 293 K i tlak 101325 Pa. Udaljenost detektora od mete je 1 cm.

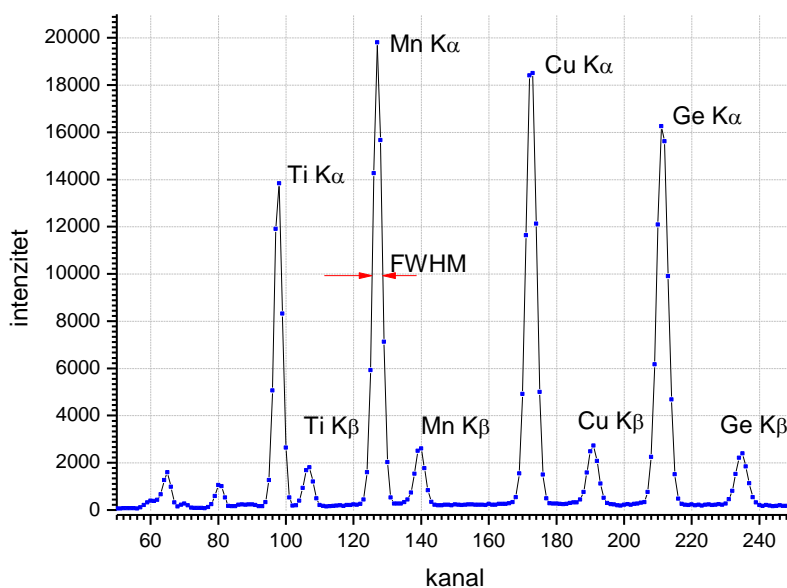
⁸⁵ Efikasnost SDD detektora izračunata je uporabom programskog paketa Virtual IBA Laboratory [70].

Tablica 3.1. Efikasnost apsorpcije energija karakterističnih x-zraka elemenata nižih rednih brojeva prolaskom kroz Be prozor⁸⁶ za detektore u vakuumu

Element	E / keV	Efikasnost apsorpcije Be /%		
		8 μm	12,5 μm	25 μm
F	0,677	94	98,8	100
Ne	0,848	76,7	89,7	99
Na	1,041	54,7	71,1	91,6
Mg	1,253	36,5	49,4	75,8
Al	1,486	23,8	34,7	57,3
Si	1,739	15,4	23	40,7
P	2,013	10,1	15,3	28,3
S	2,307	6,7	10,3	19,6

S druge strane, efikasnost X-123SDD detektora za XRF postav u zraku pada na višim energijama zbog tankog aktivnog područja Si kristala. Debljina Si kristala iznosi 500 μm. S obzirom na navedeno, X-123SDD detektor u XRF analizi pogodan je za uporabu u energijskom području od 2 keV do 15 keV.

⁸⁶ Efikasnost apsorpcije x-zraka kroz različite debljine Be prozora izračunata je pomoću programskog paketa *Virtual IBA Laboratory* [70].



Slika 3.6. XRF spektar multielementnog tankog standarda (Ti, Mn, Cu i Ge) s FWHM za detektor X-123SDD na energiji K α -linije mangana (5,9 keV)

Energijska rezolucija (FWHM) ovog detektora na energiji K α -linije Mn (5,9 keV) zauzima tri kanala te iznosi 141,8 eV (Sl. 3.6).

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 3 \cdot 47,28 eV = 141,8 eV$$

Energijska razlika ΔE izračunata je iz jednadžbe energijske kalibracije XRF spektra multielementnog tankog standarda⁸⁷ s Ti, Mn, Cu i Ge

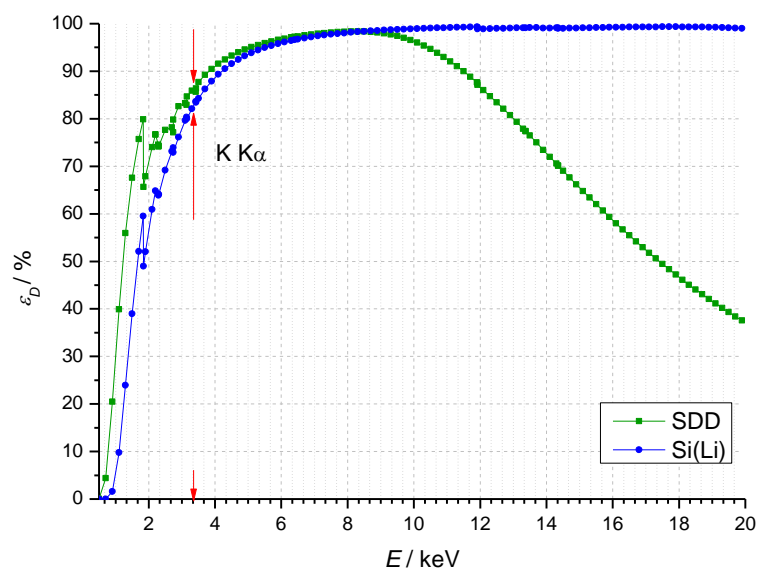
$$E = 47,28 \cdot k - 115,86$$

gdje su: E – energija ($[E] = \text{keV}$) i k – kanal.

⁸⁷ Tanki standardi proizvođača *Micromatter* imaju površinske koncentracije u intervalu od 15 μgcm^{-2} do 40 μgcm^{-2} . Tanki standard Ti, Mn, Cu i Ge ima površinsku koncentraciju svakog elementa 15 $\mu\text{g/cm}^2 \pm 5\%$.

3.1.4. Detektori rendgenskih zraka u PIXE tehnici

Za PIXE tehniku u detekciji karakterističnih x-zraka u *Laboratoriju za interakcije ionskih snopova (IRB)* simultano su korišteni SDD i Si(Li) detektori. Efikasnost SDD VITUS H20 detektora na nižim energijama karakterističnih x-zraka veća je od efikasnosti Si(Li) detektora tip SSL80165. Razlog tome je manja apsorpcija zračenja kroz Be prozor⁸⁸ (Tbl. 3.1. stupci 3 i 5). Suprotno tome, efikasnost SDD detektora naglo pada iznad energija 10 keV zbog tankog aktivnog područja Si kristala⁸⁹.



Slika 3.7. Krivulje efikasnosti za detektore SDD VITUS H20 i Si(Li) tip SSL80165 u energijskom području od 0,5 keV do 20 keV⁹⁰ za PIXE postav u vakuumu

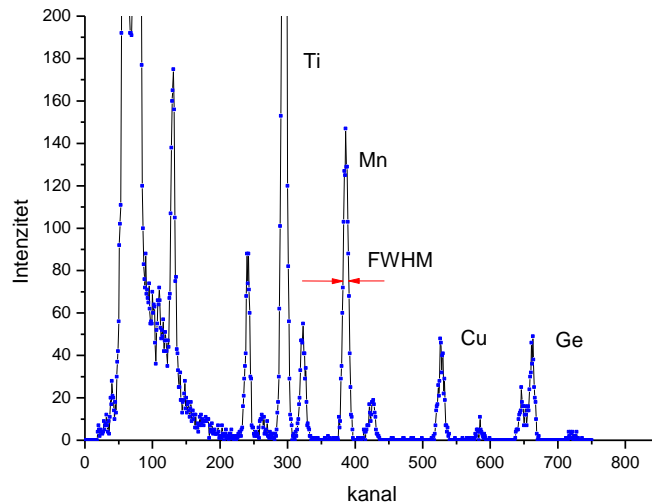
Da bi se iskoristile prednosti oba detektora u detekciji x-zraka, SDD detektor se koristi do energije K α -linije kalija, a Si(Li) detektor od te energije naviše (Sl. 3.7).

⁸⁸ Debljina Be prozora u SDD tip VITUS H20 iznosi 8 μm , a u Si(Li) detektoru SSL80165 iznosi 25 μm .

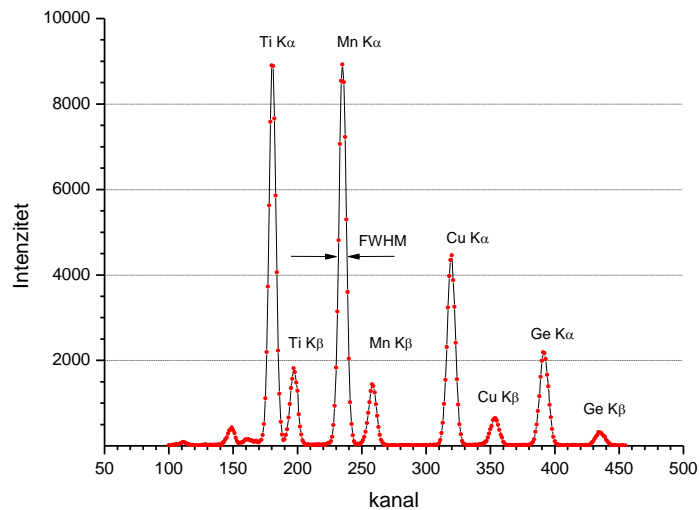
⁸⁹ Debljina Si kristala u SDD detektoru tip VITUS H20 iznosi 450 μm ($A = 30 \text{ mm}^2$), a u Si(Li) detektoru SSL80165 iznosi 5 mm ($A = 80 \text{ mm}^2$).

⁹⁰ Efikasnosti navedenih detektora izračunate su pomoću programskog paketa *Virtual IBA Laboratory* [70].

Energijska rezolucija na energiji $K\alpha$ -linije Mn za detektor SDD VITUS H20 (5,9 keV) iznosi 120,52 eV (Sl. 3.8), a za Si(Li) detektor iznosi 179,67 eV (Sl. 3.9).



Slika 3.8. PIXE spektar multielementnog tankog standarda s Ti, Mn, Cu i Ge s FWHM za detektor SDD VITUS H20 na energiji $K\alpha$ -linije Mn



Slika 3.9. PIXE spektar multielementnog tankog standarda s Ti, Mn, Cu i Ge s FWHM za Si(Li) detektor SSL80165 na energiji $K\alpha$ -linije Mn

3.2. Donja granica detekcije elemenata u XRF, PIXE i PIGE analizi

Donja granica detekcije elemenata, MDL ⁹¹ vrlo je važna karakteristika analitičke metode. To je najmanja elementna koncentracija koja se može mjeriti sa 99% pouzdanošću. Koncentracije elemenata bliske donjoj granici detekcije imaju veće statističke pogreške jer su u spektrima puno veći intenziteti pozadinskog zračenja, nego intenziteti pripadnih spektralnih linija.

Da bi spektralna linija bila statistički značajna treba zadovoljavati uvjet

$$R > 3\sigma(\overline{R_B}) \quad (3.2.1)$$

Gdje su; R – brzina brojanja impulsa u liniji i $\sigma(\overline{R_B})$ - standardna devijacija srednje brzine brojanja impulsa pozadine.

Srednja vrijednost brzine brojanja impulsa pozadinskog zračenja može se izraziti pomoću

$$\overline{R_B} = \frac{N_B}{t_B} \quad (3.2.2)$$

gdje su; N_B – intenzitet pozadinskog zračenja ispod linije i t_B – vrijeme snimanja pozadinskog zračenja.

Ako se koristi blaži kriterij značajnosti spektralne linije $R > 2\sigma(\overline{R_B})$, tada je

$$2\sigma(\overline{R_B}) = 2\sigma\left(\frac{N_B}{t_B}\right) = \frac{2\sigma(N_B)}{t_B} = \frac{2\sqrt{N_B}}{t_B} \quad (3.2.3)$$

Kad se izraz (3.2.3) podijeli s elementnom osjetljivošću sustava K_i i strujom rendgenske cijevi I , dobiva se izraz za donju granicu detekcije i -tog elementa, MDL_i

⁹¹ Kratica MDL – eng. minimum detection limit – donja granica detekcije

$$MDL_i = \frac{2\sqrt{N_{iB}}}{I \cdot t_B \cdot K_i} \quad (3.2.4)$$

Radi određivanja donje granice detekcije, izvode se dva mjerenja i to, mjerenje intenziteta spektralne linije i mjerenje intenziteta pozadinskog zračenja. To znači da se slučajna pogreška mjerenja povećava za $\sqrt{2}$ puta pa se donja granica detekcije⁹² izražava pomoću

$$MDL_i = \frac{2\sqrt{2 \cdot N_{iB}}}{I \cdot K_i \cdot t_{iB}} \approx \frac{3\sqrt{N_{iB}}}{I \cdot K_i \cdot t} \quad (3.2.5)$$

Vrijeme snimanja pozadinskog zračenja ispod linije i -tog elementa t_{iB} jednako je vremenu snimanja cijelokupnog uzorka t .

Donja granica detekcije elemenata, MDL u $PIXE$ tehnici računa se pomoću izraza

$$MDL = \frac{3 \cdot \sqrt{N_B}}{Q \cdot H \cdot Y_t \cdot \varepsilon \cdot T} \quad (3.2.6)$$

Gdje su N_B – intenzitet pozadinskog zračenja ispod linije za 1 FWHM ($\sigma = \sqrt{N_B}$), Q – količina prikupljenog naboja [Q] = μC , H – instrumentalna konstanta za pretvorbu intenziteta linije u površinsku koncentraciju, Y_t – teoretski prinos debele mete za $K\alpha$ - ili $L\alpha$ -liniju (1 FWHM glavne linije), ε – relativna efikasnost detektora, T – efikasnost transmisije x-zraka kroz apsorber.

⁹² Pomoću izraza (3.2.5) izračunava se donja granica detekcije u XRF i PESA analizi.

3.3. Fluorescencija x-zraka u analizi koncentracija aerosola

Metoda fluorescencije rendgenskih zraka koristi se u analizi aerosola od 1975. godine [39], [90]. Prvi uzorci aerosola⁹³ snimljeni su pomoću *XRF* tehnike te su dobiveni spektri elemenata od Al do Pb. Zaključeno je da se 75% Zn, Br i Pb nalazi u finoj, a 75% Si, Ca, Ti i Fe u gruboj frakciji [39]. Što znači da se najveći udio elemenata antropogenog porijekla nalazi u finoj frakciji, a najveći udio elemenata prirodnog porijekla naazi u gruboj frakciji.

3.3.1. Zakočno zračenje rendgenske cijevi s karakterističnim linijama anode

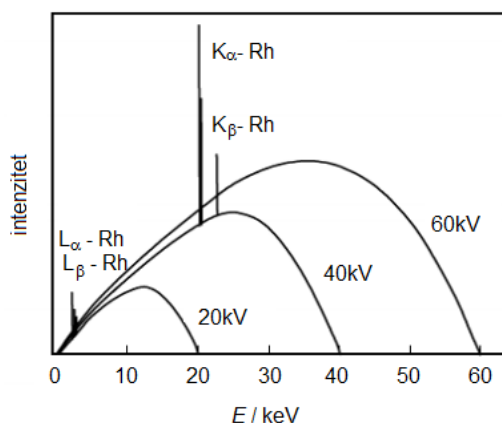
Pri radu rendgenske cijevi, električna sila ubrzava elektrone iz užarene katode prema anodi. Dolazi do elastičnog i neelastičnog raspršenja elektrona te do ionizacije atoma anode⁹⁴. U procesima neelastičnog raspršenja malog broja elektrona, oni gube energiju uz zračenje kontinuiranog spektra tzv. zakočnog zračenja⁹⁵.

Na slici 3.10 prikazan je atenuirani spektar s karakterističnim K- i L-linijama Rh anode u ovisnosti o naponu cijevi. Pri naponu od 20 kV u spektru nastaju karakteristične L-linije, a pri naponima od 40 kV i 60 kV nastaju karakteristične K- i L-linije. Porastom napona cijevi, raste intenzitet karakterističnih linija. Dakle, pobudni spektar rendgenske cijevi čine karakteristične x-zrake anode i zakočno zračenje.

⁹³ Prvi uzorci dviju frakcija aerosola, veličina od 0 do 2 μm te od 2 do 10 μm , prikupljeni su u St. Louisu.

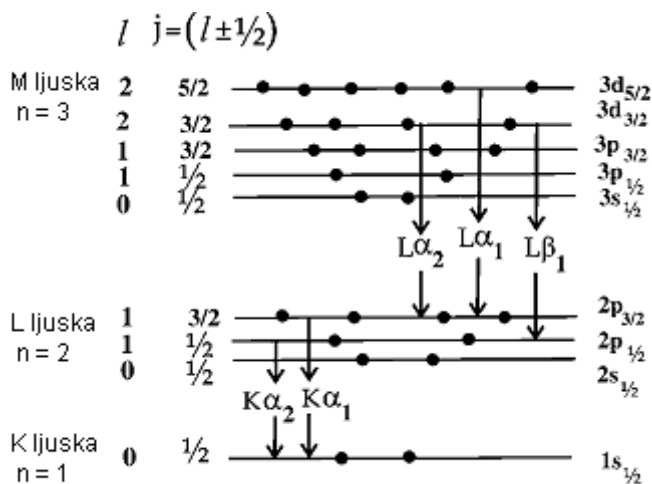
⁹⁴ Detaljniji opis navedenih procesa nalazi se u podnaslovu 3.3.2 *Međudjelovanje fotona rendgenskog zračenja s elektronima atoma*.

⁹⁵ Sinonimi: zakočno zračenje, rendgensko zračenje njem. Bremsstrahlung. STRUNA opisuje „zakočno zračenje“ za potrebe fizike. To je elektromagnetsko zračenje u obliku kontinuiranog spektra rendgenskih valova koje emitiraju električki nabijeni brzi elektroni kad se usporavaju pri udaru u metal.



Slika 3.10. Atenuirano zakočno zračenje rendgenske cijevi i karakteristične K- i L-linije Rh anode pri naponima od 20, 40 i 60 kV⁹⁶

Karakteristične linije u emisijskom spektru rezultat su detekcije karakterističnih fotona x-zraka. Naime, pri sudaru brzih elektrona s atomima anode događa se da unutarnji elektroni bivaju izbačeni, a atomi ionizirani. U procesima relaksacije ispražnjena mjesta popunjavaju elektroni s viših energijskih razina uz zračenje fotona x-zraka.



Slika 3.11. Dozvoljeni elektronski prijelazi među ljuskama [98]

⁹⁶ [http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Bruker Tracer and Artax XRF Raw Spectrum Analysis User Guide draft.pdf](http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Bruker_Tracer_and_Artax_XRF_Raw_Spectrum_Analysis_User_Guide_draft.pdf)

Na slici 3.11 prikazani su dozvoljeni elektronski prijelazi među ljuskama koji se opisuju kvantnim izbornim pravilima

$$\begin{aligned}\Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1\end{aligned}$$

Gdje su; Δl – promjena orbitalnog kvantnog broja i Δj – promjena kvantnog broja ukupne kutne količine gibanja.

Nastalu šupljinu u K ljusci može popuniti elektron iz L ljuske pod uvjetima da su

$$\Delta l = 1 \text{ i } \Delta j = 0 \text{ (} 2p_{1/2} \text{-} 1s_{1/2} \text{) i/ili}$$

$$\Delta l = 1 \text{ i } \Delta j = 1 \text{ (} 2p_{3/2} \text{-} 1s_{1/2} \text{). Tada u spektru može nastati } K_{\alpha 1} \text{- i/ili } K_{\alpha 2} \text{-linija.}$$

Nastalu šupljinu u L ljusci može popuniti elektron iz M ljuske pod uvjetima da su

$$\Delta l = 1 \text{ i } \Delta j = 0 \text{ (} 3p_{1/2} \text{-} 2s_{1/2}, 3d_{3/2} \text{-} 2p_{3/2} \text{) i/ili,}$$

$$\Delta l = 1 \text{ i } \Delta j = 1 \text{ (} 3p_{3/2} \text{-} 2s_{1/2}, 3d_{3/2} \text{-} 2p_{1/2}, 3d_{5/2} \text{-} 2p_{3/2} \text{). Tada u spektru mogu nastati } L_{\alpha 1} \text{-}, L_{\alpha 2} \text{-, i/ili } L_{\beta 1} \text{- linije. Dakle, energija emitiranih x-zraka karakteristična je upravo zbog točno određene energijske razlike među ljuskama atoma.}$$

Efikasnost rendgenskih cijevi⁹⁷ izuzetno je niska i u praksi se kreće od 0,1% do 1%. Može se prikazati pomoću izraza:

$$\eta = \frac{P_i}{P_u} = \frac{k \cdot Z \cdot U^2 \cdot I}{U \cdot I} \approx 10^{-6} \text{ kV}^{-1} \cdot Z \cdot U \quad (3.3.1.1)$$

gdje su; k – konstanta (10^{-6} kV^{-1}), Z – redni broj anode i U – napon anode ($[U] = \text{kV}$) [6].

Dakle, povećanjem napona anode, povećava se efikasnost x-cijevi. Za Rh anodu pri 20 kV efikasnost iznosi 0,09%, pri 40 kV 0,18% i pri 60 kV 0,27% (Sl. 3.10)

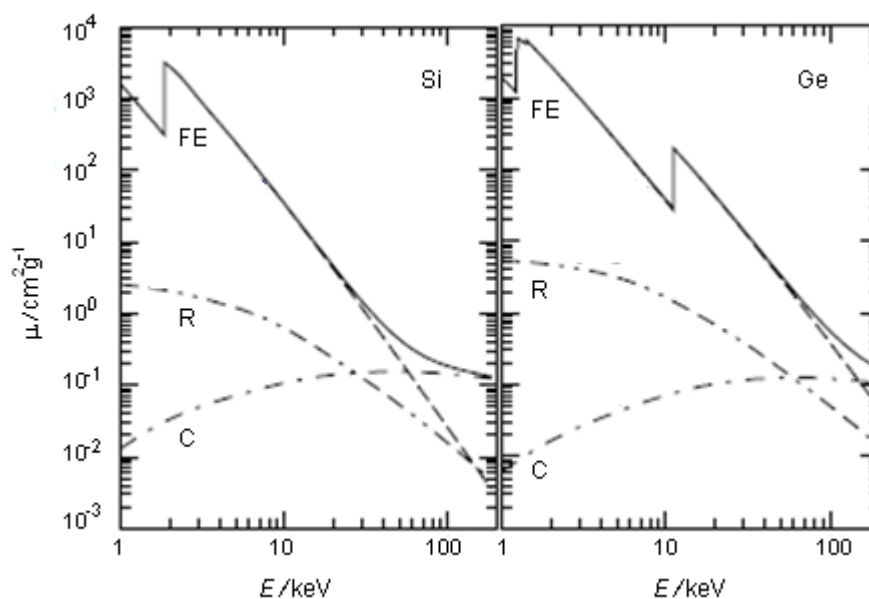
⁹⁷ Efikasnost rendgenske cijevi je omjer snage emitiranih fotona x-zraka i ulazne snage.

3.3.2. Međudjelovanje fotona rendgenskog zračenja s elektronima atoma

Kad ulazni fotoni rendgenskog zračenja padaju na uzorak, neki će se apsorbirati, a neki raspršiti. Stoga su značajni sljedeći procesi pri međudjelovanju fotona s atomima uzorka:

- 1) Fotoelektrični efekt,
- 2) Comptonovo raspršenje,
- 3) Rayleighijevo raspršenje.

Na slici 3.12 prikazani su maseni koeficijent prigušenja⁹⁸ Si i Ge u ovisnosti o energijama fotona. Vidljivo je da je fotoelektrični efekt dominantan proces do 60 keV, a Comptonovo raspršenje je dominantan proces iznad tih energija. Na niskim energijama do 10 keV Rayleighijevo raspršenje je dominantnije od Comptonovog.



Slika 3.12. Maseni koeficijenti prigušenja Si i Ge u ovisnosti o energijama fotona. Oznake: FE - fotoelektrični efekt, R - Rayleighijevo raspršenje, C - Comptonovo raspršenje [6]

Fotoelektrični efekt opisuje pojavu ionizacije atoma pomoću fotona x-zraka. Naime, fotoni predaju svu energiju vezanim elektronima te oni postaju slobodni, a atomi

⁹⁸ O masenom koeficijentu prigušenja u 3.3.3. Prigušenje ulaznog snopa rendgenskih zraka u uzorku.

ionizirani. Ako ulazni foton može osloboditi unutarnji elektron, to znači da ima veću energiju od energije vezanja elektrona. Njegova energija je tada jednaka zbroju energije vezanja elektrona i kinetičke energije oslobođenog elektrona.

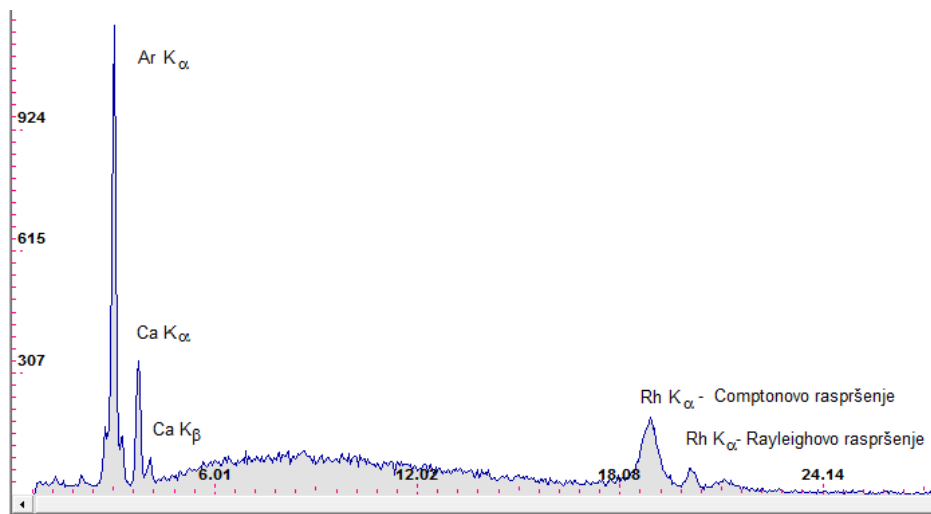
Comptonovo raspršenje opisuje pojavu neelastičnog raspršenja fotona rendgenskog zračenja na slobodnim ili slabo vezanim elektronima. Da bi se dogodilo neelastično raspršenje, energija fotona treba biti veća od energije slobodnih elektrona. Međutim, takvi fotoni nemaju dovoljno energije da bi uzrokovali fluorescenciju karakterističnih x-zraka, gube energiju, te im se povećava valna duljina $\Delta\lambda$. Promjena valne duljine ovisi o kutu između ulaznog snopa i pozicije detektora

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \quad (3.3.2.1)$$

gdje su; λ' – valna duljina raspršenog fotona, λ – valna duljina ulaznog fotona, h – Planckova konstanta, m_e – masa elektrona, c - brzina fotona te θ – kut između ulaznog snopa i detektora [93]. Kvocijent $h/m_e c$ iznosi 2,43 pm i naziva se Comptonova valna duljina elektrona.

Rayleighijevo raspršenje opisuje pojavu elastičnog raspršenja fotona na vezanim elektronima. Pri međudjelovanju fotona s vezanim elektronima nema gubitaka energije i kut raspršenja je vrlo mali [97].

U *XRF* spektru zastupljena su sva tri navedena procesa. Međutim, dominantan proces u stvaranju spektralnih linija elemenata iz uzorka je fotoelektrični efekt. U *XRF* spektru mylar filtera (Sl. 3.13) pored Comptonove i Rayleighijeve $K\alpha$ -linije Rh, vidljiva je K-linija Ar te $K\alpha$ - i $K\beta$ -linije Ca.



Slika 3.13. Comptonova i Rayleighijeva K_α linija Rh prikazane na XRF spektru mylarova filtra

3.3.3. Prigušenje ulaznog snopa rendgenskih zraka u uzorku

Međudjelovanje fotona s elektronima atoma uzrokuje smanjenje intenziteta. Prigušenje uskog paralelnog monokromatskog snopa I_0 u homogenom sustavu opisuje se *de Lambert-Beer zakonom*

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\mu \rho x} \quad (3.3.3.1)$$

gdje su; $I(\lambda)$ – intenzitet transitiranog snopa valne duljine λ , $I_0(\lambda)$ – intenzitet ulaznog snopa valne duljine λ , μ - maseni koeficijent prigušenja [μ] = cm²g⁻¹, ρ - gustoća uzorka [ρ] = gcm⁻³ te x – debljina uzorka [x] = cm.

Maseni koeficijent prigušenja određuje koliko jako atom određenog elementa apsorbira ili raspršuje foton određene energije. Maseni koeficijent prigušenja je zbroj masenog apsorpcijskog koeficijenta μ_a te masenih koeficijenata prigušenja za elastično μ_R i neelastično raspršenje μ_C .

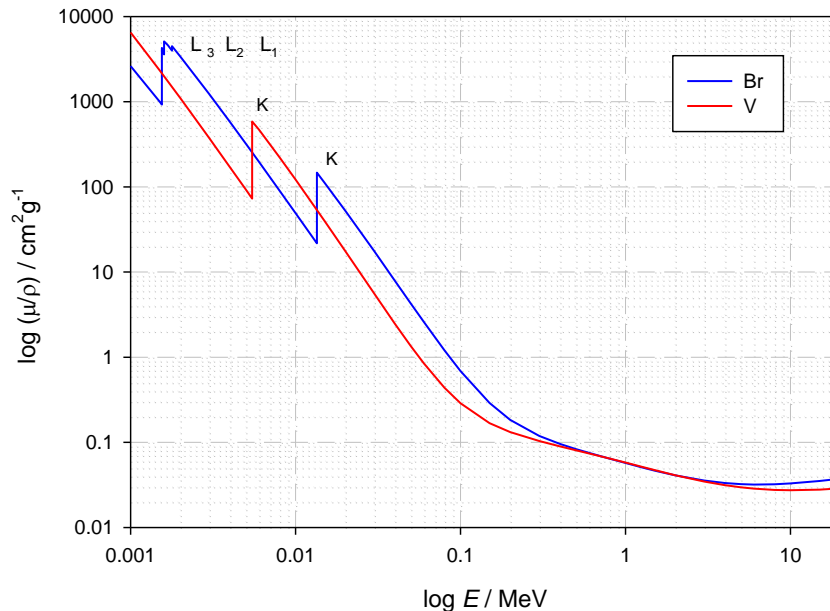
$$\mu = \mu_a + \mu_R + \mu_C \quad (3.3.3.2)$$

Na slici 3.12 vidljivo je da je maseni apsorpcijski koeficijent za energije fotona do 100 keV veći u odnosu na ostale koeficijente. To znači da će fotoni do 100 keV u većoj mjeri ionizirati atom, nego što će doći do njihovog raspršenja. Porastom energija fotona, raste maseni koeficijent prigušenja pri neelastičnom raspršenju, a padaju maseni apsorpcijski koeficijent i maseni koeficijent prigušenja pri elastičnom raspršenju. Ako je uzorak sastavljen od N elemenata ukupni maseni koeficijent prigušenja se izražava pomoću:

$$\mu = \sum_{i=1}^N \omega_i \mu_i \quad (3.3.3.3)$$

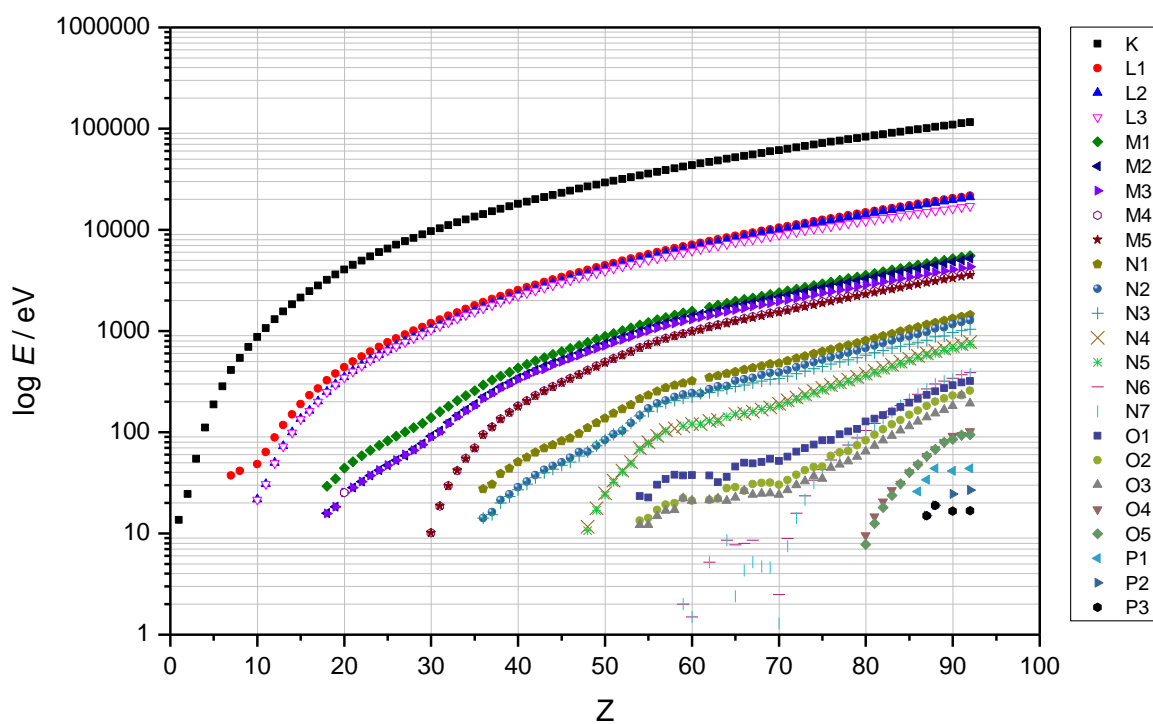
Gdje su; ω_i – maseni udio i -tog elementa i μ_i – maseni koeficijent prigušenja i -tog elementa u uzorku.

Vrijednosti μ za 40 elemenata u intervalu energija fotona od 1 keV do 20 MeV odredio je Hubbell 1982. godine [97], a poluempirijsku shemu za izračun μ u intervalu energija fotona od 0,1 keV do 1000 keV napravio je Orlić, I. 1993 [69], [97].



Slika 3.14. Maseni koeficijenti prigušenja broma i vanadija u ovisnosti o energiji fotona

Na slici 3.14 vidljivi su oštri prijelazi u vrijednostima masenih koeficijenata prigušenja⁹⁹. Takve pojave nazivaju se *apsorpcijskim rubovima*, a nastaju zbog diskretnih vezivnih energija elektrona u atomu. Na K-rubu vjerojatnost pobuđivanja K-elektrona je najveća, na L-rubu vjerojatnost pobuđivanja L-elektrona najveća, itd. Energije vezanja K elektrona veće su od energija vezanja L elektrona za isti element (Sl. 3.15). Stoga je K-rub za Br na većoj energiji, nego pripadni L-rubovi (Sl. 3.14). Na slikama 3.14 i 3.15 vidljivo je da energije K-ruba rastu s porastom rednog broja elementa.¹⁰⁰



Slika 3.15. Diskretne energije vezanja elektrona u atomu¹⁰¹ u ovisnosti o rednom broju elementa

⁹⁹ Maseni koeficijenti prigušenja izračunati su pomoću programskog paketa Virtual IBA Laboratory[70].

¹⁰⁰ Redni broj V je 23, a Br je 35.

¹⁰¹ Graf je nacrtan prema podacima s http://xdb.lbl.gov/Section1/Table_1-1.pdf

3.3.4. Procesi relaksacije atoma nakon djelovanja rendgenskih zraka

Djelovanjem x-zraka na atome dolazi do ionizacije unutarnjih ljuski. Nakon $\sim 10^{-8}$ s [98] nastaje deeksitacija te su mogući sljedeći procesi:

- 1) radijativna relaksacija,
- 2) Augerov učinak.

Radijativna relaksacija je način relaksacije atoma pomoću zračenja fotona. Elektron s više energijske razine popunjava „ispražnjeno mjesto“ i višak energije se zrači u obliku fotona. Energija nastalog fotona E_f jednaka je razlici više E_v i niže energijske razine E_n .

$$E_f = E_v - E_n \quad (3.3.4.1)$$

Međutim, moguć je i drugačiji proces relaksacije atoma. Stvoreni visoko energijski foton ima dovoljno energije da izbacuje slabije vezani elektron iz neke od viših energijskih razina. Kinetička energija slobodnog, Augerovog elektrona E_{Ae} pojednostavljeno se izračunava pomoću izraza

$$E_{Ae} = E_K - E_{L1} - E_{L2} - W \quad (3.3.4.2)$$

gdje su; E_K – energija K- šupljine, E_{L1} i E_{L2} – energije elektrona koji popunjavaju šupljinu, W – rad potreban za oslobađanje elektrona.

Dakle, Augerovim učinkom može nastati više slobodnih elektrona. Pri popunjavanju šupljina dolazi do emisije karakterističnih fotona x-zraka. Njihove spektralne linije nalaze se pored matične spektralne linije, ali su puno manjeg intenziteta i nazivaju se *satelitske linije*.

3.4. Analiza fine frakcije aerosola pomoću *PIXE* tehnike

Počeci uporabe *PIXE* tehnike u analizi aerosola zabilježeni su na Fakultetu za tehnologiju pri Sveučilištu u Lundu te u Crocker Nuclear laboratoriju pri Odjelu za fiziku Sveučilišta u Kaliforniji.

U Lundu su pomoću *PIXE* tehnike analizirani prvi uzorci aerosola prikupljeni taloženjem lebdećih čestica na ugljikovu foliju [52], [53]. Međutim, uzorkovanje aerosola metodom taloženja čestica vrlo brzo je napušteno zbog prikupljanja čestice promjera oko 20 μm koje nisu opasne za ljudsko zdravlje [51]. Nedugo zatim, Lund grupa je počela s *PIXE* analizama uzoraka aerosola prikupljenih pomoću uzorkivača zraka¹⁰² [60] na staklene i kvarcne filtre.

Prva uzorkovanja aerosola kaskadnim impaktorom napravljena su u gradskim sredinama¹⁰³ Kalifornije u ciklusu od 24h. Čestice su odvajane prema veličinama; od 0,1 μm do 0,65 μm (3. kaskada) zatim od 0,65 μm do 3,6 μm ¹⁰⁴ (2. kaskada) te od 3,6 μm do 20 μm (1. kaskada). Za *PIXE* analizu aerosola korišten je 18 MeV snop α -čestica iz ciklotrona u Davisu. Dobivene su koncentracije Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Ba i Pb. Pored elementnih koncentracija, grafički je prikazana zastupljenost Si, S, Zn i Pb u pojedinoj kaskadi. Značajno je da su S i Pb najzastupljeniji među najsitnijim česticama veličina od 0,1 μm do 0,65 μm ¹⁰⁵ [41].

¹⁰² Uzorkivač je nasljednik uzorkivača velikog protoka s četiri kaskade razvijenog pri U.S. Servisu za javno zdravlje Odjel zagađenje zraka (U.S. Public Health Service, Division of Air Pollution).

¹⁰³ Prve urbane sredine u kojima su se uzorkovali aerosoli za *PIXE* analizu bile su Sacramento, Richmond, Oakland, San Jose i Los Angeles.

¹⁰⁴ Autori su odabrali granicu od 3,6 μm smatrajući da su ispod te granice aerosoli nastali iz ispušnih plinova automobila, a iznad te granice aerosoli nastali iz emisije stacionarne energetike.

¹⁰⁵ Ustanovljeno je da je Si znatno zastupljeniji (oko 80%) među najvećim prikupljenim česticama (od 3,6 μm do 20 μm), a S i Pb (oko 80%) među najmanjim česticama (0,1 μm do 0,65 μm), Zn je više zastupljen (oko 40%) među manjim česticama (0,1 μm do 0,65 μm), a manje (oko 35%) među većim (od 0,65 μm do 3,6 μm). Navedeni postotci očitani su s priloženih grafova u publikaciji.

U *PIXE* tehnici poželjno je da energija visokoenergijskih protona bude manja od energije Coulombove barijere između jezgre i protona zbog izbjegavanja nepoželjnih nuklearnih reakcija i porasta intenziteta pozadinskog zračenja.

Stoga je najviša energija ulaznih protona dana empirijskim izrazom

$$|E_0| < \frac{Z_1 Z_2}{(M_1^{1/3} + M_2^{1/3})} \quad (3.4.1)$$

gdje su; Z_1 – atomski broj ulaznih iona, Z_2 – atomski broj atoma mete, M_1 – maseni broj ulaznih iona i M_2 – maseni broj atoma mete.

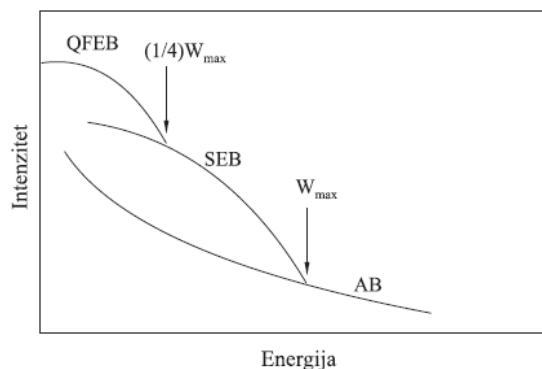
3.4.1. Pozadinsko zračenje u *PIXE* spektru

Pozadinsko zračenje u *PIXE* spektru nastaje zbog zakočnog zračenja elektrona, zakočnog zračenja protona i nuklearnih reakcija kojima nastaju γ -zrake. Glavni doprinos pozadinskom zračenju u *PIXE* spektru daje zakočno zračenje elektrona koje nastaje pri gubitku energije u neelastičnim raspršenjima. Zakočno zračenje pri usporavanju protona ima slab doprinos ukupnom pozadinskom zračenju¹⁰⁶ [51].

Dakle, zakočno zračenje od izuzetne je važnosti za nastajanje pozadinskog zračenja, a doprinose mu tri osnovna procesa:

1. zakočno zračenje kvazi-slobodnih elektrona (*Quasi-Free Electron Bremsstrahlung, QFEB*),
2. zakočno zračenje sekundarnih elektrona (*Secondary Electron Bremsstrahlung, SEB*),
3. zakočno zračenje atoma (*Atomic Bremsstrahlung, AB*) (Sl. 3.16).

¹⁰⁶ Intenzitet zakočnog zračenja protona razmjeran je kvadratu deceleracije.



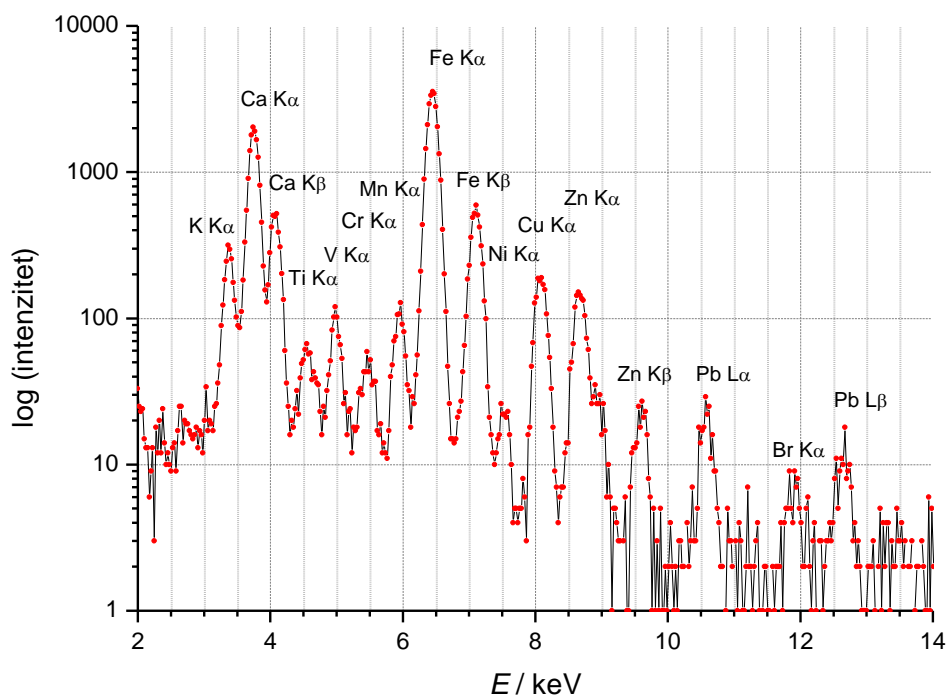
Slika 3.16. Prikaz zakočnog zračenja elektrona u PIXE spektru [97]

Pri djelovanju protona na elektrone puno većih brzinama od orbitalnih brzina elektrona, dolazi do raspršenja elektrona. Uslijed raspršenja elektrona na Coulombovog polju protona dolazi do zakočnog zračenja kvazi slobodnih elektrona (*QFEB*). Najveća energija fotona koju može izračiti elektron jednaka je $\frac{1}{4}$ najveće energije elektrona $\frac{1}{4} W_{max}$.

Visokoenergijski protoni izbacuje elektron iz atoma i taj se sekundarni elektron raspršuje na Coulombovom polju jezgri mete stvarajući zakočno zračenje. Najveća energija W_{max} koju proton može predati vezanom elektronu utječe na najveću energiju zakočnog zračenja sekundarnih elektrona (*SEB*). Stoga, pri zračenju fotona sekundarni elektroni ne mogu izračiti veću energiju od W_{max} (Sl. 3.16).

Zakočno zračenje atoma (*AB*) emitira se prelaskom elektrona pobuđenih u energijski kontinuum u vezano stanje. Nakon prolaska projektila, pobuđeni elektroni vraćaju se u osnovno stanje zračeći fotone rendgenskog zračenja. Zakočno zračenje atoma čini glavni doprinos pozadinskom zračenju u spektru iznad maksimalne energije elektrona W_{max} [51].

Na slici 3.17 prikazan je *PIXE* spektar uzorka aerosola. Vidljive su $K\alpha$ -linije K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn i Br, zatim $K\beta$ linije Ca, Fe i Zn te $L\alpha$ - i $L\beta$ -linije Pb superponirane pozadinskom zračenju.

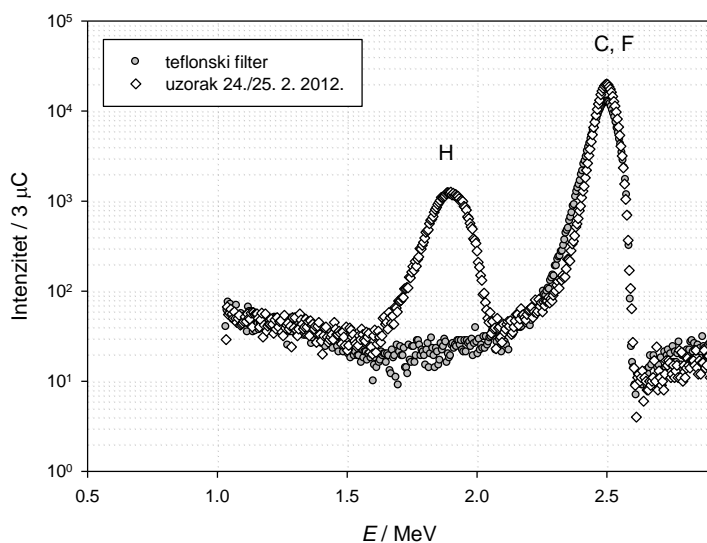


Slika 3.17. Spektar uzorka aerosola s područja „Luka Rijeka“ uzorkovan 18. listopada 2013. godine snimljen pomoću Si(Li) detektora u PIXE tehnici s energijom protona 1,6 MeV, strujom 3 nA i prikupljenim nabojem 3 μ C

3.5. Analiza fine frakcije aerosola pomoću *PESA* tehnike

Visokoenergijski protoni elastično se odbijaju od jezgre elementa nižeg Z, poput vodika i ugljika te se unaprijed raspršeni protoni mogu detektirati pod kutom od 10° i više u odnosu na ulazni snop. U *Institute for Environmental Research (ANSTO)* detektor je postavljen pod kutom od 35° pri odvijanju *PESA*¹⁰⁷ tehnike.

¹⁰⁷ Kratica *PESA* – analiza pomoću elastično odbijenih visokoenergijskih protona



Slika 3.18. PESA spektri teflonskog filtra i uzorka aerosola iz Trpimirove ulice 24./25. veljače 2012. godine. Korištena je energija protona od 2,6 MeV i struja od 12 nA proizvedena pomoću 2 MV STAR Tandetron akceleratora te je prikupljen naboj od 3 μC .

Na slici 3.18 prikazani su PESA spektri teflonskog filtra i uzorka fine frakcije aerosola. U spektru teflonskog filtra vidljive su linije C i F¹⁰⁸, a u spektru uzorka aerosola pored linija C i F, linija H. Pomoću PESA tehnike od 1984. godine započinje mjerenje koncentracija vodika [51]. Vodik se nalazi u sastavu vode, organskih tvari, nitrata i sulfata. S obzirom da se PESA tehnika također izvodi u vakuumu, dio vodika sadržanog u vodenoj pari, hlapivim organskim tvarima i nitratima nestaje iz uzorka, a ostaje vodik sadržan u sulfatima i organskim tvarima. Stoga se PESA tehnikom ne može dobiti ukupna koncentracija vodika u zraku.

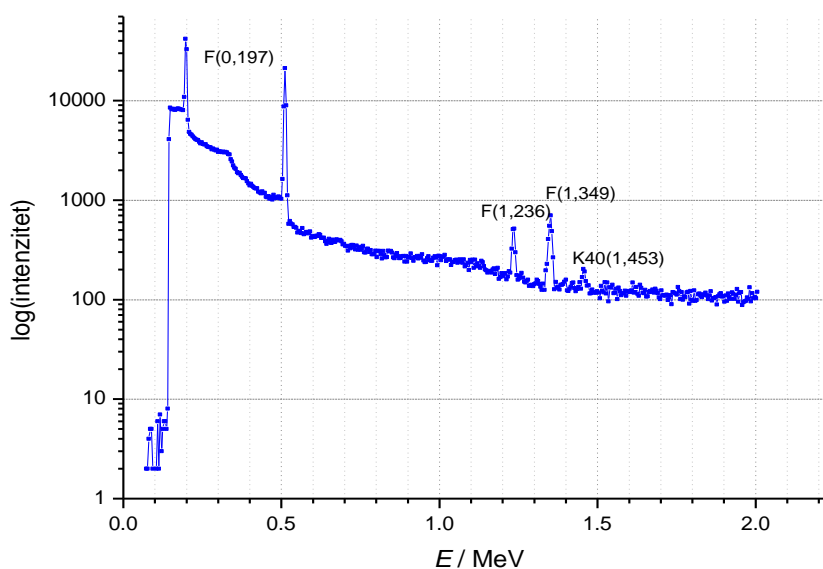
3.6. Analiza fine frakcije aerosola pomoću PIGE tehnike

Kad se visokoenergijski proton približi jezgri „lakog elementa“¹⁰⁹ na udaljenost manju od zbroja njihovih polumjera, jezgra ga privuče te nastaje složena jezgra. Tijekom

¹⁰⁸ Kemijska formula teflona je CF_2 .

¹⁰⁹ Pod pojmom „laki elementi“ podrazumijevaju se elementi $3 \leq Z \leq 13$.

deeksitacije, pobuđene jezgre emitiraju γ -zrake karakterističnih energija. Detekcijom karakterističnih γ -zraka dobivaju se spektralne linije elemenata nižih rednih brojeva poput Li, Be, B, C, F, Na, Mg i Al. Na ovom principu zasniva se $PIGE^{110}$ tehnika, protonima inducirane γ -zrake. Upravo zbog detekcije „lakih elemenata“ u uzorku aerosola, $PIGE$ tehnika je komplementarna $PIXE$ tehnici.



Slika 3.19. Spektar aerosola iz Trpimirove ulice uzorkovan 24./25. veljače 2012. godine dobiven pomoću $PIGE$ tehnike. Korištena je energija protona od 2,6 MeV i struja od 12 nA proizvedena pomoću 2 MV STAR Tandetron akceleratora te je prikupljen naboj od 3 μ C.

Na $PIGE$ spektru uzorka aerosola (Sl. 3.19) ne vide se linije Na, Mg i Al. Vidljive su samo linije F. Fluor je sastavni element teflonskog filtera. Prisutna je γ -anihilacijska linija na energiji 0,511 MeV koja se ne koristi pri određivanju koncentracija aerosola.

¹¹⁰ Kratica $PIGE$ – emisija gama zraka pomoću visokoenergijskih protona

4. PRIMJENA PROGRAMSKIH PAKETA U SPEKTRALNOJ ANALIZI AEROSOLA

Za snimanje *XRF* spektra fine frakcije aerosola korišten je program *ADMCA* i *ACQUISITION MASTER*, a za snimanje *PIXE* spektra program *SPECTOR*. Program *ADMCA* je isporučen uz X-123SDD detektor firme Amptek, Inc.. Program *ACQUISITION MASTER* je osmišljen i razvijen u *Laboratoriju za mikroelementnu analizu*. Program *SPECTOR* je razvijen u *Laboratoriju za interakcije ionskih snopova* pri Institutu Ruđer Bošković [14]. U kvantitativnoj analizi spektra fine frakcije aerosola korišteni su sljedeći programski paketi: *AXIL* i *GUPIXWIN*.

4.1. Programski paket *AXIL* u analizi *XRF* spektra aerosola

Za kvantitativnu analizu *XRF* spektra korišten je programski paket *Quantitative X-ray Analysis System (QXAS)* razvijen pri *International Atomic Environment Agency IAEA*. Program su razvili Piet van Espen i suradnici u periodu od 1977. do 1987. godine.

Prije interpolacije *XRF* spektra potrebno je definirati eksperimentalne uvjete kao što su tip anode, kut pobude i kut detektora u odnosu na normalu površine uzorka, uporabljeni napon i struja reagenske cijevi, karakteristike detektora poput debljine Be prozora, debljine i površine Si kristala, itd. Izmjereni intenzitet spektralne linije interpolira se nelinearnom funkcijom najmanjih kvadrata χ^2 pomoću programa *AXIL* (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-squares fitting*) koja ima oblik

$$\chi^2 = \frac{1}{\Delta k - m} \sum_{i=1}^{\Delta k} \frac{(N_i - F(N_i))^2}{\sigma_i^2} \quad (4.1.1)$$

Gdje su; Δk – broj kanala linije, m – broj parametara, N_i – izmjereni intenzitet linije u kanalu i , $F(N_i)$ – interpolirani intenziteti linije N_i i σ_i – standardna devijacija.

Potrebno je odrediti broj parametara pomoću kojih se analitički najbolje interpoliraju izmjereni intenziteti u liniji što znači da funkcija χ^2 poprima minimalnu vrijednost. Rezultati interpolacije spektralnih linija su pripadni intenziteti linija, statističke pogreške, intenziteti pozadinskog zračenja te vrijednosti χ^2 . Prema vrijednosti χ^2 procjenjuje se kvaliteta interpolacije, a prema statističkoj pogrešci σ značajnost spektralne linije. Interpolacija je dobra za sljedeće uvjete:

- ukupni i individualni χ^2 je manji od 3,
- intenzitet linije je pozitivan.

Spektralna linija je značajna ako je intenzitet linije veći od $\pm 3\sigma$ prema izrazu (3.2.1).

Veza između i -tog kanala i pripadne energije E_i je linearna i dana je energijskom kalibracijskom jednadžbom koja se može izraziti:

$$E_i = a \cdot k_i + b \quad (4.1.2)$$

gdje su; a – energija po kanalu i b – energija nultog kanala.

Za interpolaciju pozadinskog zračenja u spektru mogu se odabrati linearne i nelinearne funkcije. Od nelinearnih funkcija ponuđeni su eksponencijalni polinomi, ortogonalni polinomi i funkcije zakočnog zračenja. Odabrana funkcija treba zadovoljiti uvjet minimalnog odstupanja funkcije od eksperimentalnih točaka. Dobra interpolacija „visine“ pozadine uzrokuje veću preciznost određivanja intenziteta spektralne linije. Više o programskom paketu može se pronaći u QXAS korisničkim uputama¹¹¹.

4.2. Programski paket **GUIPIXWIN** u analizi **PIXE** spektra aerosola

Eksperimentalni **PIXE** spektar aerosola analiziran je programom **GUIPIXWIN**. Program je razvila **PIXE** grupa na Sveučilištu Guelph. Spektar se interpolira nelinearnom funkcijom najmanjih kvadrata. Interpolacija spektra uključuje više od 60

¹¹¹ http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/IAEA-CMS-21_CD_web/PDF/CMS_21.pdf

elemenata u mogućoj matrici i to K_{α} -linije od C do U, L_{α} -linije od Ti do U te M_{α} -linije od Hf do Bi te Th i U.

Veza između i -tog kanala i pripadne energije E_i dana je energijskom kalibracijskom jednačinom koja se može izraziti pomoću:

$$k_i = a \cdot E_i + b \quad (4.2.1)$$

gdje su; a – energija po kanalu i , b – energija nultog kanala.

Prije interpolacije potrebno je definirati eksperimentalne uvjete kao što su upadni kut i reflektirani kut karakterističnih x-zraka prema detektoru u odnosu na normalu površine uzorka, zatim vrstu iona i uporabljenu energiju ulaznog snopa, prikupljeni naboj, vrstu i karakteristike detektora, zatim debljinu mete¹¹², matrično rješenje te treba navesti elemente čije će se koncentracije odrediti. Oblik linije opisuje se Gaussovom funkcijom prema izrazu (3.1.1.1). Donja granica detekcije elemenata računa se prema izrazu (3.2.5). Kvantitativnom analizom *PIXE* spektra određuju se koncentracije elemenata, pripadne statističke pogreške, donje granice detekcije, efikasnost detektora, itd. Više o programskom paketu *GUPIXWIN* može se pronaći u uputama.

4.3. Pozitivna matrična faktorizacija

Za identifikaciju i određivanje udjela izvora u finoj frakciji aerosola kao i pripadnu karakterizaciju izvora zagađenja¹¹³ koristi se faktorska analiza. Jedna od najčešće korištenih faktorskih analiza za obradu okolišnih uzoraka je pozitivna matrična faktorizacija (PMF). Razlog široke uporabe PMF su realna ograničenja ugrađena u model koja rezultiraju smislenim rezultatima.

¹¹² Debljina mete podrazumijeva površinsku koncentraciju depozita na filtru, i to u μgcm^{-2} .

¹¹³ Raspodjela elemenata u zagađivačima ima istovrijednicu u engleskom jeziku „source apportionment“.

To su sljedeća ograničenja:

1. „izvor ne daje negativne masene koncentracije elemenata“ – što znači da je predviđeni elementni sastav izvora pozitivan;
2. „izvori ne čine negativni relativni doprinos finoj frakciji“ – što znači da je predviđeni relativni doprinos izvora ukupnoj finoj frakciji aerosola pozitivan,
3. „suma predviđenih doprinosa nekog elementa u svim izvorima mora činiti 100% izmjerene koncentracije tog elementa“.

Za model se koristi kratica *PMF*, a za program *PMF2*. Program *PMF2* rješava problem tako da ulaznu matricu $X(m \times n)$ faktorizira u lijevu i desnu faktorsku matricu $F(m \times k)$ i $G(k \times n)$ te matricu ostatka $E(m \times n)$, za m - broj elemenata, n – broj uzoraka i k – broj faktora. Svi elementi matrica su pozitivni brojevi. Elementi matrice ostatka e_{ij} se definiraju kao

$$e_{ij} = c_{ij} - \sum_{k=1}^p f_{ik} g_{kj} \rightarrow i = 1, 2, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n \quad (4.3.1)$$

gdje je; c_{ij} – koncentracija i -tog elementa u j -tom uzorku [73], [74].

Iz kvadrata elemenata matrice ostatka e_{ij} definira se funkcija objekta $Q(E)$

$$Q(E) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (4.3.2)$$

gdje je; s_{ij} – procjena nesigurnosti i -tog elementa u j -tom uzorku.

Program *PMF2* računa procjenu nesigurnosti s_{ij} prema jednadžbi

$$s_{ij} = \sigma_{ij} + c_1 |c_{ij}| \quad (4.3.3)$$

Gdje su; σ_{ij} – standardna devijacija koncentracije i -tog elementa u j -tom uzorku i c_1 – faktor koji drži procjenjenu nesigurnost fizikalno smislenom, $c_1 = (0,1 - 0,2)$.

Rezultati modeliranja pomoću *PMF* ovise o procjenjenoj nesigurnosti. Algoritam razlikuje koncentracije koje su iznad, od onih koje su ispod pripadnog *MDL*-a, kao i one koje su „izgubljene“. Isto vrijedi i za razlikovanje pogreški mjerenja u odnosu na

MDL. Stoga se za koncentracije ispod MDL uzima polovina pripadnog MDL, a za one koje nedostaju prosječna koncentracija

$$\begin{aligned}
 c_{ij} &= c_{ij} \rightarrow c_{ij} \geq MDL_{ij} \\
 c_{ij} &= \frac{MDL_{ij}}{2} \rightarrow c_{ij} < MDL_{ij} \\
 c_{ij} &= \bar{c}_i \rightarrow \text{nema_podatka}
 \end{aligned} \tag{4.3.4}$$

Za pogreške koncentracija vrijedi

$$\begin{aligned}
 \sigma_{ij} &= \sigma_{ij} + \frac{MDL_{ij}}{3} \rightarrow \sigma_{ij} \geq MDL_{ij} \\
 \sigma_{ij} &= \frac{MDL_i}{2} + \frac{MDL_{ij}}{3} \rightarrow \sigma_{ij} < MDL_{ij} \\
 \sigma_{ij} &= 4 \cdot \bar{c}_i \rightarrow \text{nema_podatka}
 \end{aligned} \tag{4.3.5}$$

Cilj modela je minimizirati $Q(E)$ funkciju s takvim ograničenjem da svi elementi matrica F i G ostanu pozitivni. U programu *PMF2* nenegativna ograničenja odvijaju se pomoću funkcija $P(G)$ i $P(F)$, a reduciranje stupnjeva slobode pomoću funkcija $R(G)$ i $R(F)$.

Pomoću tih funkcija ograničava se $Q(E)$ funkcija te se definira poboljšana objekt funkcija $\bar{Q}(E, G, F)$

$$\begin{aligned}
 \bar{Q}(E, G, F) &= Q(E) + P(G) + P(F) + R(G) + R(F) = \\
 &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{e_{ij}}{s_{ij}} - \alpha \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^p \log g_{ik} - \beta \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^n \log f_{kj} + \gamma \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^p g_{ik}^2 + \delta \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^n f_{kj}^2
 \end{aligned} \tag{4.3.6}$$

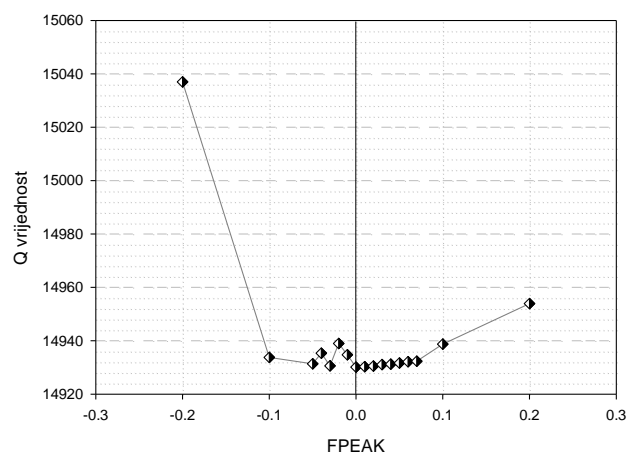
Faktori α , β , γ i δ su uvijek prisutni u analizi, ali se postupcima iteracije njihov iznos smanjuje¹¹⁴. Logaritamske funkcije $\log g_{ij}$ i $\log f_{kj}$ se aproksimiraju Taylorovim

¹¹⁴ Kad bi koeficijenti α , β , γ i δ iznosili nula, faktorska analiza bi se odvijala bez ograničenja.

polinomom drugog reda. Stoga, iako algoritam može dati prijelazne negativne vrijednosti u matricama, rezultati su uvijek pozitivne vrijednosti.

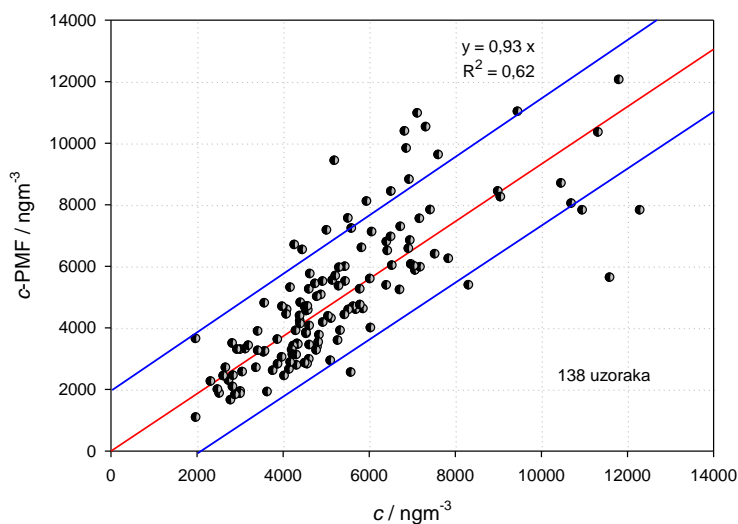
Problem se rješava postupcima iteracije koristeći metodu naizmjeničnih najmanjih kvadrata tako da se jedna od matrica G ili F smatra poznatom, a druga se ponderira radi minimiziranja χ^2 . Nakon minimiziranja χ^2 , zamjene se matrice i ona druga postaje poznata te se računa nova matrica s ciljem minimiziranja vrijednosti Q funkcije. Program *PMF2* tijekom svake iteracije istovremeno mijenja elemente matrica G i F te pohranjuje vrijednosti Q funkcije. Iteracija traje sve dok se ne postigne najmanja vrijednost Q funkcije.

Bilinearna faktorska analiza, kao što je PMF, ima rotacijsku dvosmislenost. Iako se postiže minimum Q funkcije i ograničenja reduciraju stupnjeve slobode, pozitivnost ne mora značiti jedinstveno rješenje. Jedan od načina očuvanja jedinstvenosti rješenja je kontrola rotacije uporabom parametra $FPEAK$. Kad se parametar $FPEAK$ definira različitim od nule, tada se postupcima iteracije dodaje jedan \vec{g} matrici G i oduzima odgovarajući \vec{f} matrici F . Stupnjevi rotacijske slobode su reducirani kad iteracijom u F i G matricama nastaju nule. Tada za pozitivan $FPEAK$, nule u F matrici ograničavaju oduzimanje, a za negativan $FPEAK$ uzrokuju oduzimanje u G matrici.



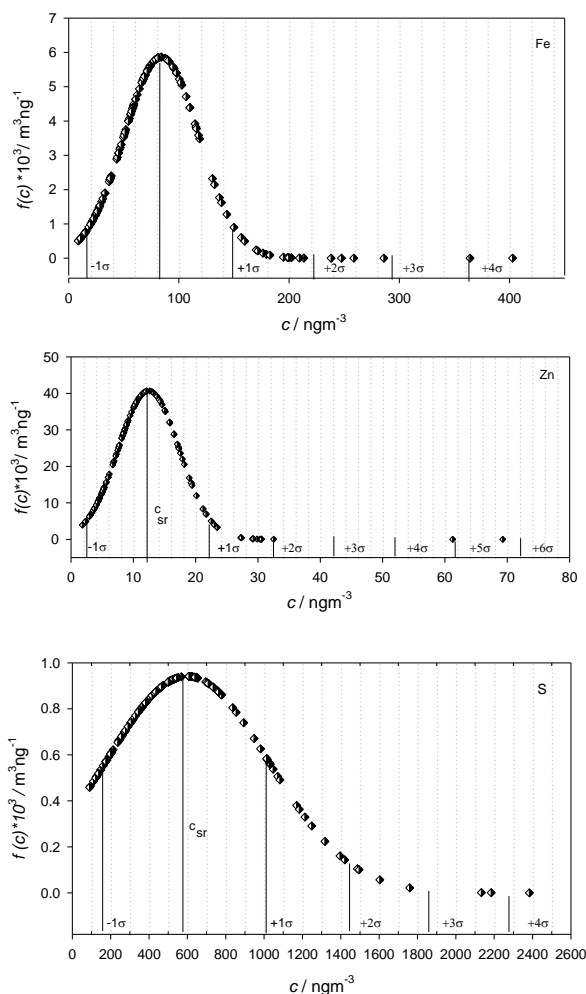
Slika 4.1. Ovisnost parametra $FPEAK$ i Q vrijednosti

Iz grafa ovisnosti parametra $FPEAK$ i Q vrijednosti vidljive su različite Q vrijednosti za određeni $FPEAK$ kao i minimalna Q vrijednost koja iznosi 14930 (Sl. 4.1).



Slika 4.2. Dijagram raspršenja modeliranih (c -PMF) i eksperimentalnih koncentracija ukupne fine frakcije aerosola uzorkovane u „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014.

Iz slike 4.2 vidljivo je da je od 138 uzoraka njih 19 izvan granica tolerancije od $+4\sigma$ pa raspršenje s koeficijentom determinacije $R^2 = 0,66$ nije zadovoljavajuće. Tradicionalan razlog javljanja takvih uzoraka je postojanje rijetkog ili sporadičnog izvora. Nažalost, takvi uzorci mogu nastati i ljudskom pogreškom, bilo kontaminacijom u laboratoriju ili pogreškom pri radu s podacima.



Slika 4.3. Pozitivno asimetrična distribucija izmjerenih koncentracija Fe, Zn i S u finoj frakciji aerosola uzorkovanoj u području „Luka Rijeka“ od 6. kolovoza 2013. do 28. veljače 2014. godine

Na slici 4.3 prikazani su primjeri pozitivno asimetrične distribucije izmjerenih koncentracija Fe, Zn i S¹¹⁵ te koncentracije iznad +4σ. Uzorci s koncentracijama elemenata izvan zadanih granica tolerancije isključuju se iz faktorske analize jer uzrokuju netočne rezultate.

¹¹⁵ Za izračun normalne distribucije koncentracija korišten je izraz (3.1.1.1).

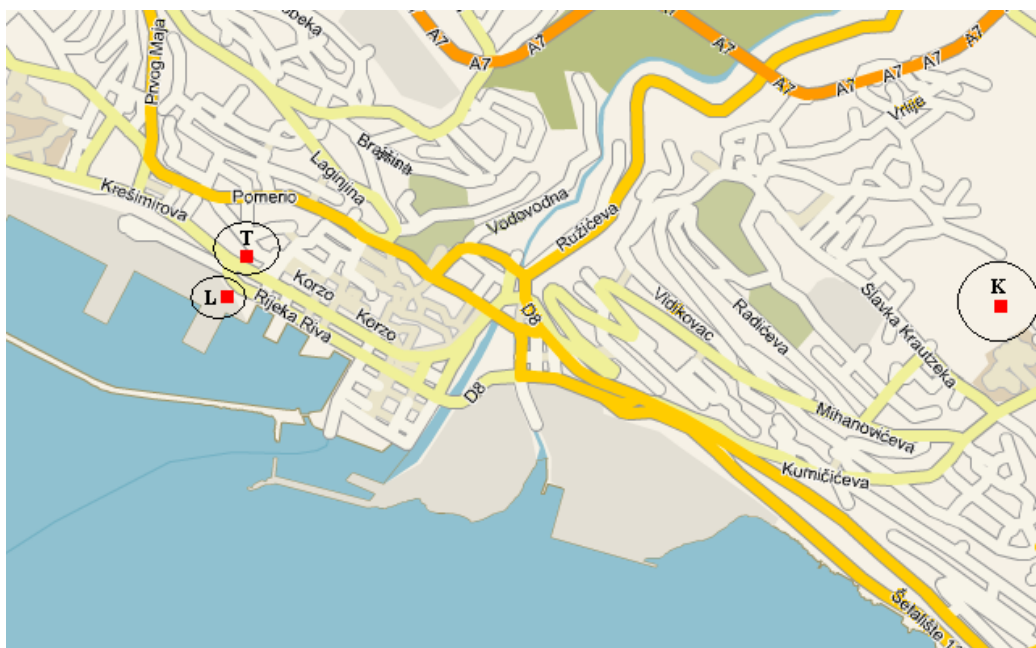
Ako su teoretske i izračunate Q vrijednosti u dobrom slaganju tako da je vrijednost χ^2 u intervalu od 0,5 do 1 tada se prikazuju grafovi s elementnom raspodjelom izvora. Prema zastupljenosti elemenata u pojedinom faktoru, faktori se nazivaju „prenošenje zemljane prašine“, „raspršivanje morskih aerosola“, „aktivnosti u industriji“, „upotreba osobnih vozila“, itd. Faktori predstavljaju izvore fine frakcije aerosola. U slučaju kad se u nekom faktoru pojavi element/komponenta koja nije očekivana, kao što npr. crni ugljik (BC) nije sastavna komponenta zemljane prašine, on se može ručno maknuti iz analize uporabom $FKEY$ matrice, $FKEY(k \times m)$. Pomoću brojeva 3, 6 ili 9 na poziciji određenog elementa i te faktora k , element se djelomično ili potpuno izbacuje iz tog faktora. Međutim, u ponovljenoj analizi vrijednost χ^2 mora ostati u intervalu od 0,5 do 1. Ponovnim pokretanjem programa modeira se raspodjela elemenata u zadanom izvoru te spornog elementa više nema. Detaljnije o metodi u referencama [5], [73], [74], [75].

5. EKSPERIMENTALNA METODA

Eksperimentalni dio rada sastoji se od postavljanja uzorkivača na odgovarajuće lokacije, uzorkovanja fine frakcije aerosola na teflonske filtre te postavljanje eksperimenata za *XRF* i *IBA* tehnike. Dodatno je postavljen eksperiment za određivanje crnog ugljika apsorpcijskom metodom.

5.1. Uzorkovanje fine frakcije aerosola u Rijeci

Fina frakcija aerosola uzorkovana je na nekoliko lokacija u gradu Rijeci (Sl. 5.1).



Slika 5.1. Pozicije uzorkovanja fine frakcije aerosola; Sveučilišni Kampus (K), Trpimirova ulica (T) i Luka Rijeka (L)

U prvom i drugom ciklusu uzorkovanja korišten je posuđeni uzorkivač ASP Unit (Aerosol Sampling Program¹¹⁶), a u trećem korišten je uzorkivač proizveden i testiran u *Laboratoriju za elementnu mikroanalizu*.

U prvom ciklusu uzorkovanja aerosola uzorkivač je postavljen u zgradi Znanstveno-tehnologijskog parka pri Sveučilišnom Kampusu. Usisna cijev postavljena je na visini 15 m od tla i oko 130 m nadmorske visine. Ciklus uzorkovanja trajao je 9 dana, i to od 3. do 12. listopada 2011. godine sa periodima od 24 h. Prvi ciklus mjerenja koristio se za testiranje i kalibraciju novo postavljenog sustava za *XRF* tehniku.

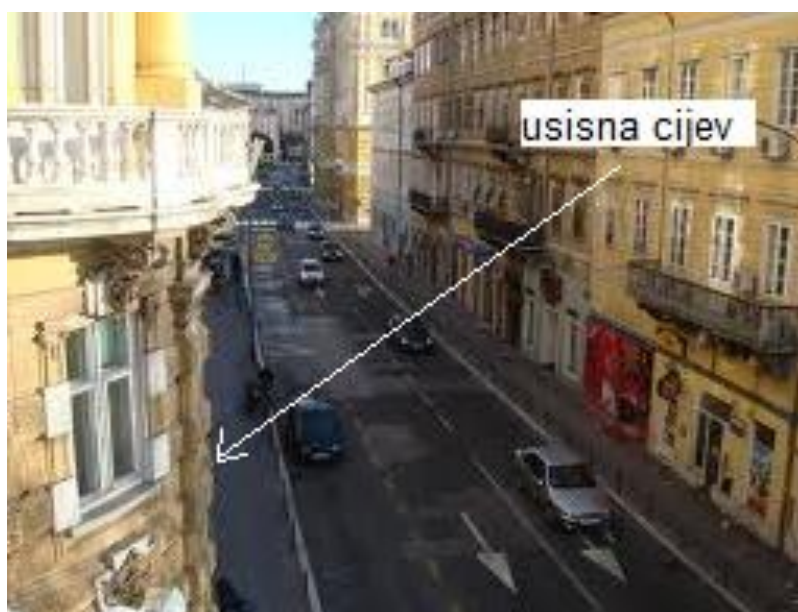
U drugom ciklusu uzorkovanja fine frakcije aerosola uzorkivač je postavljen u zgradi Palače Pleh u prostorijama Agencije za odgoj i obrazovanje u Trpimirovoj ulici (Sl. 5.2.). Usisna cijev postavljena je na visini 5 m od tla i 6 m nadmorske razine te zračne linije do mora oko 300 m. Ciklus uzorkovanja trajao je od 24. veljače do 4. ožujka 2012. godine u dnevno-noćnom režimu od 6 h do 18 h i od 18 h do 6 h. Cilj uzorkovanja čestica u dnevno-noćnom režimu bio je ustanoviti korelaciju između čestica u finim frakcijama aerosola i intenziteta cestovnog prometa.

U trećem ciklusu uzorkovanja uzorkivač je postavljen u području „Luka Rijeka“¹¹⁷ (Sl. 5.3). Usisna cijev postavljena je na visini 2 m od tla i 3 m nadmorske visine. Zračna udaljenost od mora iznosi oko 50 m. Ciklus uzorkovanja započeo je 6. kolovoza 2013. i trajao je do 28. veljače 2014. godine s periodima od 24 h (00:00-24:00).

.

¹¹⁶ Uzorkivač ASP Unit dio je programa prikupljanja aerosola (Aerosol Sampling Program) jedne od vodećih institucija u analizi aerosola *Institute for Environment Research* pri Australian Nuclear Science and Technology Organisation, ANSTO.

¹¹⁷ Radi postavljanja uzorkivača u zaštićeno područje „Luka Rijeka“ sastavljen je Ugovor o suradnji Sveučilišta u Rijeci i Lučke Uprave Rijeka.

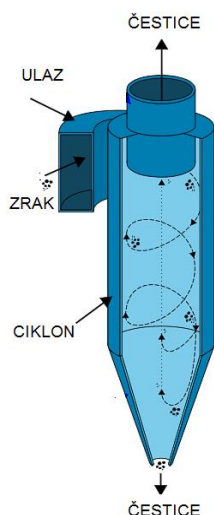


Slika 5.2. Fotografija lokacije uzorkovanja fine frakcije aerosola u Trpimirovoj ulici u centru grada 2012. godine. Lijevo je zgrada palače Pleh. Uzorkivač je postavljen na prvom katu, a usisna cijev je provučena kroz prozor van.



Slika 5.3. Pozicija uzorkovanja fine frakcije aerosola u „Luka Rijeka“ tijekom 2013./2014. godine

Pomoću uzorkivača zraka prikupljeni su aerosoli na filtre. Uzorkivač se sastoji od usisne cijevi, ciklonskog separatora, kasete s filtrima, pumpe i pripadne programske podrške.



Slika 5.4. Ciklonski odvajač čestica

Ciklon (Sl. 5.4) radi na principu odvajanja čestica prema veličinama zbog vrtloga zračnog toka. Zrak se usisava tangencionalno u ciklonski odvajač te se zbog rotacije javljaju centrifugalne sile koje tjeraju čestice prema konusnom dijelu ciklona. Na dnu konusnog dijela padaju veće čestice, a prema gore, do filtra, odlaze manje čestice.

Kako je za prva dva ciklusa uzorkovanja, uporabljen posuđeni uzorkivač preuzete su eksperimentalne formule za izračun protoka zraka, na temelju očitanih vrijednosti tlaka i temperature okolnog zraka.

Za protok zraka Q kroz filter koristi se eksperimentalna formula

$$Q = a \cdot \delta p^b \sqrt{\frac{\Delta T}{T_0}} \quad (5.1.1)$$

Gdje su: a , b – eksperimentalni koeficijenti, $a = 2,465$, $b = 0,433$, $T_0 = 293$ K, δp – srednji tlak i ΔT – srednja temperatura.

Za srednji tlak koriste se izrazi

$$\delta p = \frac{p_0 + p_k}{2} \quad (5.1.2)$$

Gdje su; p_0 – početni tlak i p_k – završni tlak.

Za srednju temperaturu

$$\Delta T = \frac{T_{\min} + T_{\max}}{2} \quad (5.1.3)$$

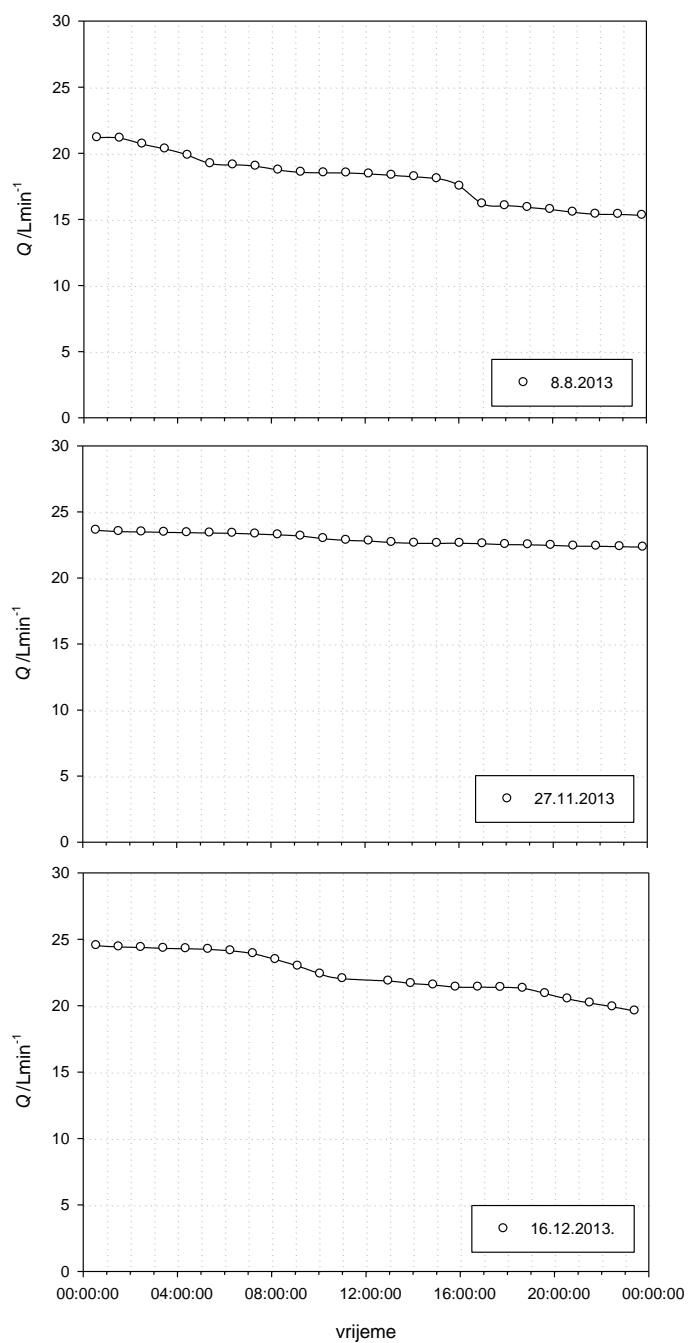
Gdje su: T_{\min} – najniža temperatura i T_{\max} – najviša temperatura tijekom jednog perioda uzorkovanja [izvor – *Institute for Environmental Research, ANSTO*].

Prema protoku zraka Q izračunava se granični promjer čestica s obzirom na 50% efikasnost uzorkovanja [99]

$$d_{50} = 2,5 \mu\text{m} - 0,334 \cdot (Q - 22,75 \text{L min}^{-1}) \quad (5.1.4)$$

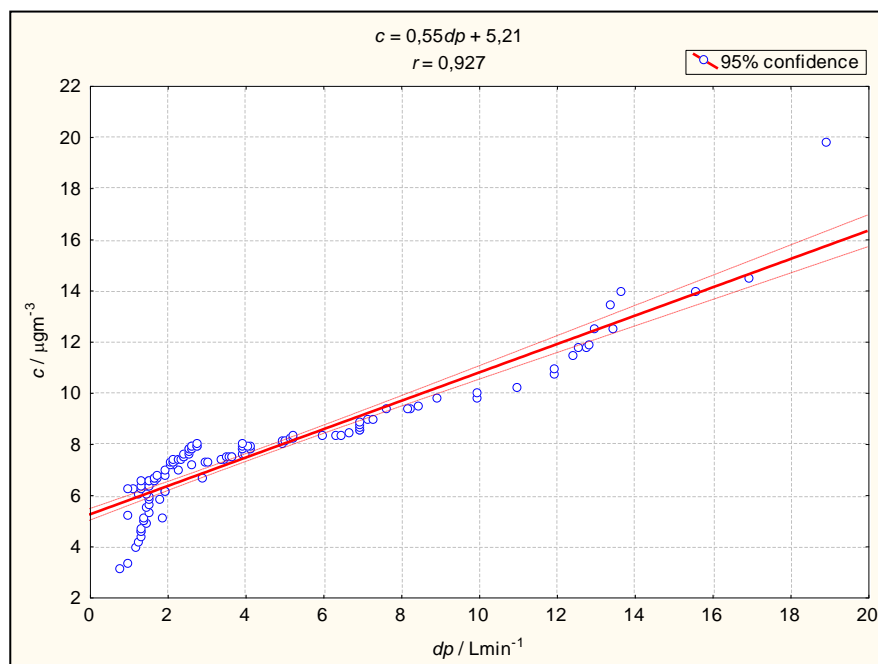
Protok zraka pri uzorkovanju u Trpimirovoj ulici bio je u intervalu od $15,14 \text{L min}^{-1}$ do $17,07 \text{L min}^{-1}$. Srednja vrijednost iznosila je $(16,4 \pm 0,5) \text{L min}^{-1}$ što znači da su uzorkovane čestice aerodinamičkih promjera manjih od $4,63 \mu\text{m}$.

U trećem ciklusu uzorkovanja korišten je uzorkivač sastavljen u *LEMA* te su pohranjeni podaci o minutnim protocima zraka. Na slici 5.5. vidljivo je da realni protoci nejednoliko padaju. Razlozi nejednolikog pada protoka zraka mogu biti nejednoliko popunjavanje filtra uslijed različitih vremenskih uvjeta te šumovi elektroničkih komponenti.



Slika 5.5. Primjeri volumnih protoka tijekom uzorkovanja fine frakcije aerosola u „Luka Rijeka“

Prosječan protok iznosio je $(22,48 \pm 2,94)$ Lmin⁻¹ pa su prema izrazu (5.1.4) prikupljene čestice aerodinamičkih promjera manjih od 2,59 μm .

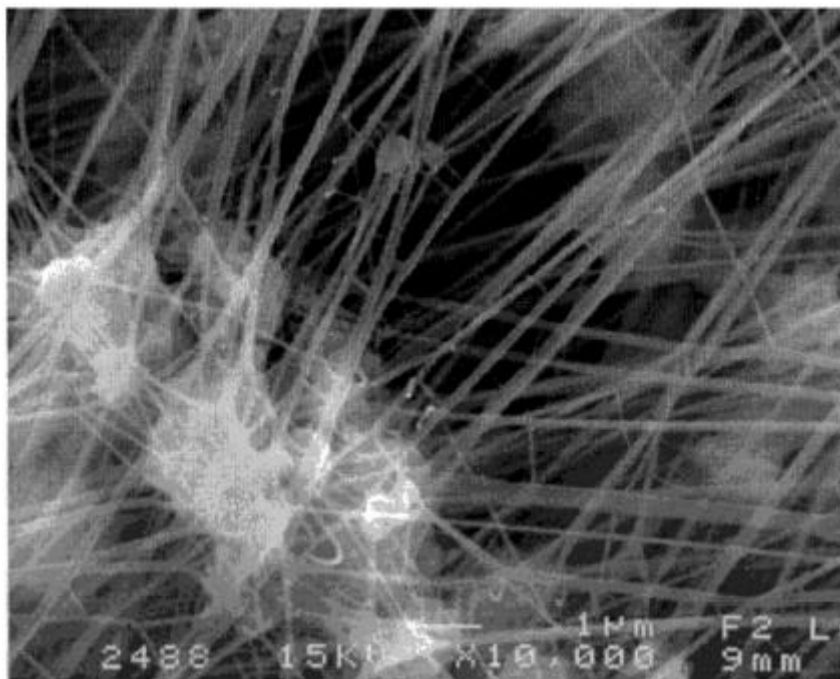


Slika 5.6. Dijagram raspršenja promjena protoka i koncentracija fine frakcije aerosola uzorkovane u Luka Rijeka od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine

Na slici 5.6 vidljivo je vrlo dobro slaganje ($r = 0,93$) dnevne promjene protoka zraka dp i ukupne masene koncentracije fine frakcije aerosola c . To znači da je veća koncentracija aerosola u zraku uzrokovala veći pad protoka.

Za prikupljanje aerosola korišteni su rastegnuti teflonski¹¹⁸ filtri promjera 25 mm i veličine pora 3 µm proizvođača Pall Corporation oznake R2P1025.

¹¹⁸ Rastegnuti teflonski filteri (eng. *stretched teflo filters*) R2P1025 proizvođača Pall Corporation su građeni od politetrafluoretilena (PTFE, CF₂). To je polikristalna polimerna plastika sastavljena od ugljika i fluora.



Slika 5.7. SEM¹¹⁹ fotografija rastegnutog teflonskog filtra s povećanjem 10000 puta [87]

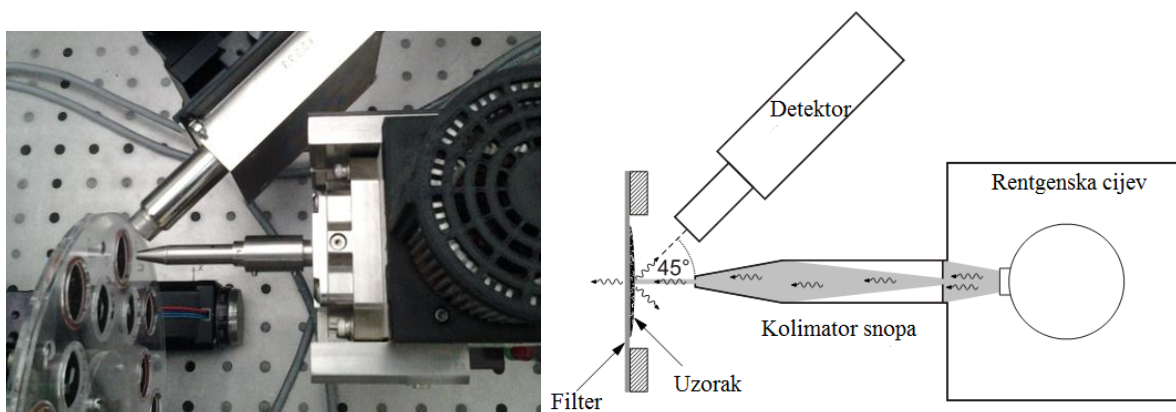
Teflonski filtri su mrežaste strukture. Na slici 5.7 vidi se neuniformna površina filtra i tek kad se napuni česticama površina uzorka postaje više uniformna. Kao posljedica neuniformnosti, ovakva struktura fitra uzrokuje nehomogenost distribucije čestica.

5.2. Eksperimentalni postav za XRF tehniku

Osnovni eksperimentalni postav za XRF tehniku u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu (LEMA) čini rendgenska cijev *X Beam Superflux*¹²⁰ s Rh anodom, silicijev driftni detektor, X-123SDD firme Amptek Inc. te višekanalni analizator. Meta je udaljena od izvora 10 mm, a od detektora 25 mm. Izvor je postavljen pod kutom od 0°, a detektor pod kutom 45° u odnosu na normalu na površinu uzorka. Postav se nalazi u zraku. (Sl. 5.8).

¹¹⁹ SEM - scanning electron microscope – skenirajući elektronski mikroskop

¹²⁰ <http://www.xos.com/wp-content/uploads/x-beam.pdf>



Slika 5.8. Fotografija i crtež eksperimentalnog postava za XRF tehniku u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu, Odjel za fiziku, Rijeka

Za rad rendgenske cijevi korišten je napon od 50 kV i struja od 1 mA. Uzorci su ozračeni uz uporabu kolimatora na cijevi. Za prvi skup uzoraka korišten je kolimator promjera 1 mm te je snimljena površina¹²¹ od 0,875 mm². Za drugi i treći skup uzoraka korišten je kolimator promjera 2 mm te je snimljena veća površina od 8*8 mm². Povećavajući promjer kolimatora povećana je ulazna struja fotona na uzorak te su povećani intenziteti spektralnih linija i pripadnog pozadinskog zračenja.

Spektri karakterističnih x-zraka mjereni su pomoću termoelektrički hlađenog X-123SDD detektora. Aluminijski kolimator promjera 2 mm korišten je na ulazu u detektor kako bi se smanjio signal Ar iz zraka te ostali signali okolišnih materijala.

Tanki standardi su ozračeni 600 s, a uzorci 3600 s. Snimljeni XRF spektri analizirani su pomoću programa AXIL. Pomoću XRF tehnike određene su koncentracije elemenata Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr i Pb.

¹²¹ Površina uzorka je manja od površine filtra zbog uporabe platičnog prstena te iznosi 2 cm².

5.3. Eksperimentalni postav za *IBA* tehnike

PIXE, *PIGE*, *PESA* i *RBS* tehnike čine tzv. *IBA*¹²² tehnike. Eksperimentalni postav za *IBA* tehnike sastavljen je od akceleratorskog sustava, vakuumske komore, detektora x- i γ -zraka, pojačala signala, konvertera analognih u digitalne signale te specijaliziranih programskih paketa za spektralnu analizu.

5.3.1. Eksperimentalni postav za *PIXE*, *PIGE* i *PESA* tehnike u *ANSTO*

Zbog kalibracije *XRF* sustava, ostvarena je suradnja s *Institute for Environmental Research (ANSTO)* od 2007. godine. Laboratorij ima dugogodišnje iskustvo kvantitativne analize fine i grube frakcije aerosola pomoću *IBA* tehnika. Prvi i drugi skup uzoraka nakon *XRF* analize poslan je u *ANSTO* gdje su uzorci snimljeni pomoću *PESA*, *PIGE* i *PIXE* tehnika.

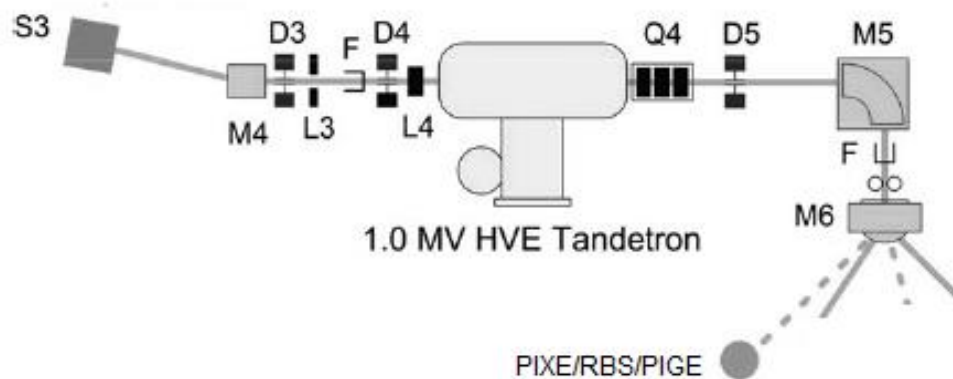
Tehnike su primijenjene simultano koristeći visokoenergijski protonski snop od 2,6 MeV dobiven pomoću 2 MV STAR Tandetron akceleratora. Na izlazu snopa postavljen je kolimator promjera 8 mm. Korištena je struja 12 nA te je prikupljen naboj od oko 3 μ C. Uzorci su snimani po 300 s. Za detekciju x-zraka u *PIXE* tehnici korišten je SDD detektor model 165-VTX-EM firme Hitachi High-Technologies Science America, Inc [30]. Pomoću *PIXE* određene su koncentracije Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr i Pb, a pomoću *PESA* koncentracije H.

Za detekciju γ -zraka u *PIGE* analizi korišten je Ge detektor model GC 3020 firme CANBERRA pri naponu 5 kV. Energijska rezolucija iznosi 2 keV za FWHM na 1,332 MeV (⁶⁰Co). Stvarna relativna efikasnost iznosi 35,7%, a deklarirana 30%. Pomoću *PIGE* tehnike nisu detektirani Na, Mg i Al.

¹²² Kratica IBA – eng. Ion Beam Analysis - analiza pomoću ionskog snopa

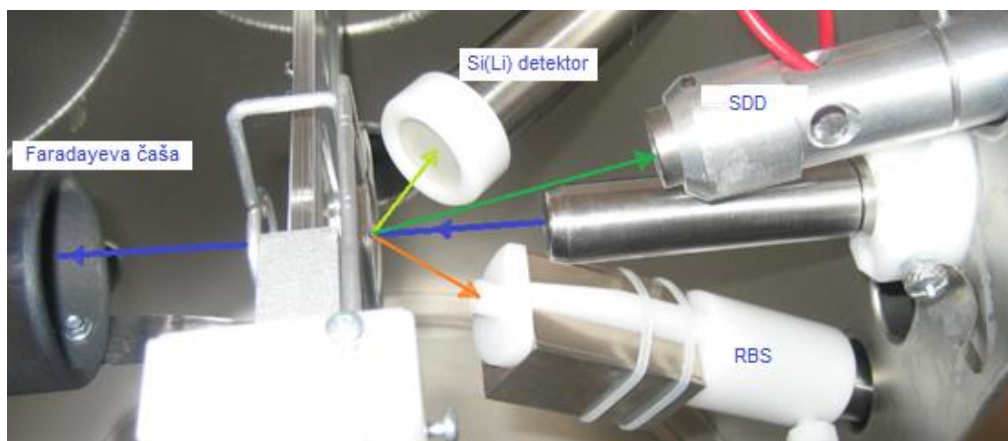
5.3.2. Pobudni i detektorski sustav za PIXE tehniku u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova pri Institutu Ruđer Bošković

U Laboratoriju za interakcije ionskih snopova za ubrzavanje protona potrebnih za pobudu u PIXE tehnici koristi se Tandetron akcelerator od 1 MV (Sl. 5.9). Ubrzani protoni mogu postići energije do 2 MeV.



Slika 5.9. Tlocrt Tandetron akceleratora. Dijelovi sustava su označeni kraticama S - ionski izvor, M - dipolni magneti, L - elektrostatske leće, D - elektrostatski ili magnetski štitnici, F – Faradayeve čaše, Q - kvadrupolni magnet [49]

Za PIXE tehniku za analizu fine frakcije aerosola korištene su energije protonskog snopa od 1,6 MeV i struje od 3 nA. Na izlazu snopa korišten je kolimator promjera od 5 mm. Uzorci su ozračavani toliko dugo dok nije prikupljen naboj od 3 μC (uz stabilnu struju iona trajanje ozračavanja jednog uzorka je oko 1000 s).



Slika 5.10. Prikaz eksperimentalnog postava za PIXE tehniku u vakuumskoj komori u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova, IRB

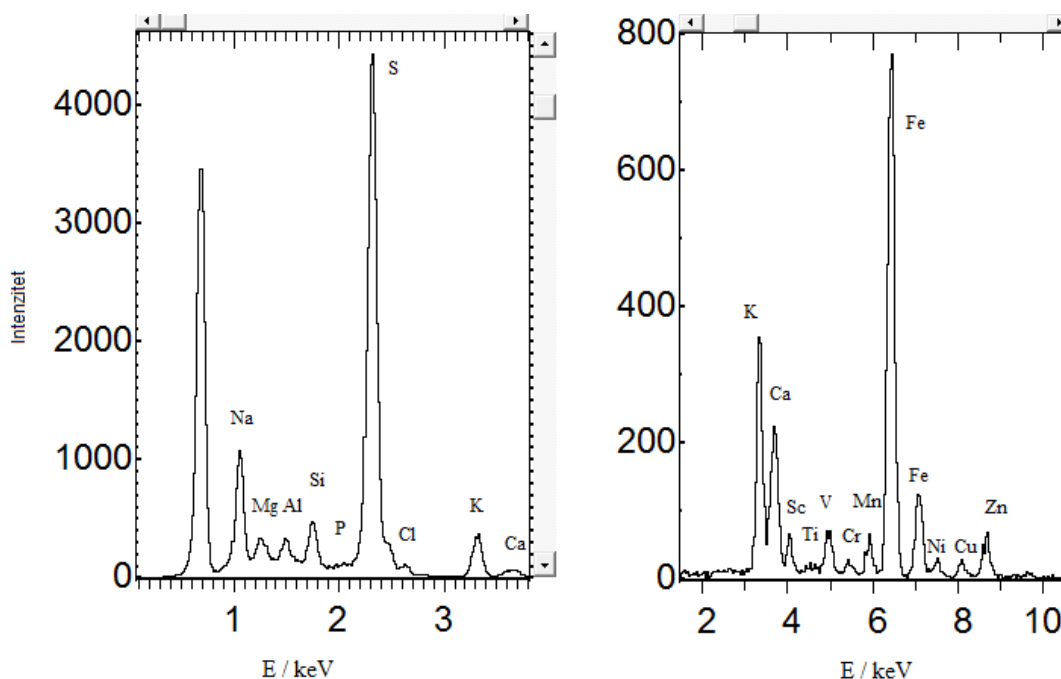
U PIXE tehnici pobudni snop pada na uzorak pod kutom 0° u odnosu na normalu na površinu uzorka. Detektori x-zraka, SDD detektor tip VITUS H20 proizvođača KETEK GmbH¹²³ i Si(Li) detektor model SSL80165 firme Canberra¹²⁴ smješteni su pod odgovarajućim kutovima u odnosu na normalu uzorka. Si(Li) detektor¹²⁵ ima veći prostorni kut te je osjetljiviji na više energije fotona x-zraka pa je postavljen pod kutom 45° . SDD detektor¹²⁶ je osjetljiviji na niže energije x-zraka pa je postavljen pod kutom 30° (Sl. 5.10). Simultanom uporabom ova dva detektora dobiva se veći broj elemenata što znači širi raspon kvalitativne analize.

¹²³ <http://www.ketek.net/products/vitus-sdd/vitus-h20/>

¹²⁴ <http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/SiLi-Det-for-X-ray-Spect-C40120.pdf>

¹²⁵ Si(Li) detektor model SSL80165 firme Canberra ima debljinu Be prozora $25 \mu\text{m}$ i površinu Si(Li) kristala 80 mm^2 . Izmjeren FWHM na energiji K α -linije Mn ($5,9 \text{ keV}$) iznosi $179,67 \text{ eV}$.

¹²⁶ SDD detektor je tip VITUS H20 firme KETEK GmbH ima debljinu Be prozora $8 \mu\text{m}$ i površinu Si kristala 30 mm^2 . Izmjeren FWHM na energiji K α -linije Mn ($5,9 \text{ keV}$) iznosi $120,52 \text{ eV}$.



Slika 5.11. PIXE spektri dobiveni pomoću SDD (lijevo) i Si(Li) detektora (desno) za uzorak prikupljen u „Luka Rijeka“ 5. veljače 2014. Spektri su prikazani pomoću programa SPECTOR.

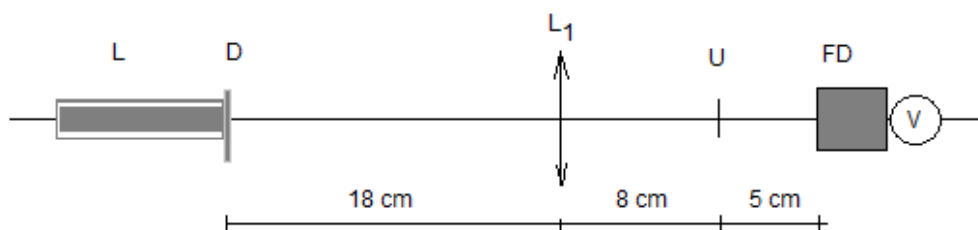
Na slici 5.11. prikazani su PIXE spektri dobiveni pomoću SDD i Si(Li) detektora za isti uzorak aerosola. Spektri su prikazani pomoću programa *Spector v2* razvijenog u Laboratoriju. SDD detektor korišten je za snimanje spektara karakterističnih x-zraka elementa od Na do K (Sl. 3.7), a Si(Li) za snimanje spektara elemenata od K do Pb. Na slici 5.10 vidljivo je da intenziteti $K\alpha$ -linija kalija nisu jednaki u oba spektra. Stoga je potrebno normirati sve spektralne linije u SDD spektru (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl) za faktor koji je prosjek omjera intenziteta linija K te omjera intenziteta linija Fe za ta dva detektora. PIXE spektri aerosola analizirani su programom *GUPIXWIN*.

Faradayeva čaša čini dio strujnog kruga u kojem se mjeri izlazna struja protona. Metal je oblikovan tako da primi svu energiju izlaznih protona koji su prošli kroz uzorak. Iz izmjerene struje određuje se količina naboja izražena u μC .

5.4. Određivanje koncentracija crnog ugljika apsorpcijskom metodom

Pored nuklearnih analitičkih tehnika kojima je određen multielementni sastav fine frakcije aerosola, korištena je optička metoda za određivanje koncentracija crnog ugljika. Crni ugljik (BC) je vrlo značajna komponenta fine frakcije aerosola u urbanim sredinama jer je zastupljen od 15% do 40% [29], [38], [82], [85], [101], itd. Stoga su podaci o koncentracijama BC u finoj frakciji izuzetno važni.

Koncentracije BC mogu se odrediti termičko-optičkim metodama na primjer metodom termičko-optičke refleksije, metodom termičko-optičke transmitacije, metodom termičke oksidacije MnO, itd.¹²⁷. Međutim, navedene metode su zahtjevne¹²⁸ i destruktivne prema uzorku. Koncentracije BC određene su u LEMA nedestruktivnom optičkom metodom. Eksperimentalni postav čine He-Ne laser snage 1 mW valne duljine 633 nm, difuzor na izlazu snopa, konveksna leća žarišne daljine 75 mm, nosač uzorka te fotodioda za mjerenje intenziteta propuštene svjetlosti (Sl. 5.12). Djelomična transmisija laserske svjetlosti nastaje zbog apsorpcije laserske zrake na česticama crnog ugljika.



Slika 5.12. Eksperimentalni postav za određivanje koncentracija BC pomoću apsorpcijske metode. Na slici su oznake: L – laser, D – difuzor, L₁ – izbočena leća, U – uzorak, FD – fotodioda i V – voltmeter.

¹²⁷ Kratak pregled metoda određivanja koncentracija ugljika dan je u publikaciji [43].

¹²⁸ Zahtjevnost termičko-optičkih metoda podrazumijeva pripremu uzorka, uporabu kemikalija, uporabu peći za osiguravanje visokih temperatura (250 °C - 850 °C) te uporabu različitih detektora.

Koncentracije *BC* iz prvog skupa uzoraka (Sl. 5.13) određene su u *Institute for Environmental Research* (ANSTO) optičkom metodom koja se temelji na apsorpciji laserske zrake pomoću integrirajuće ploče (Laser Integrating Plate Method, LIPM). Izmjerene koncentracije *BC* su korištene kao kalibracijski standardi s različitim koncentracijama pomoću kojih se kalibrirao opisani eksperimentalni postav (Sl. 5.12).



Slika 5.13. Fotografija teflonskog filtra i uzoraka aerosola prikupljenih u Trpimirovoj ulici od 24. 2. 2012. do 4. 3. 2012. godine. Prikazane su različite koncentracije crnog ugljika na teflonskim filtrima.

Volumna masena koncentracija crnog ugljika c izražava se pomoću omjera linearnog koeficijenta apsorpcije čestica čađi μ_a^* i specifičnog masenog koeficijenta apsorpcije μ_a :

$$c = \frac{\mu_a^*}{\mu_a} \quad (5.4.1)$$

Linearni koeficijent apsorpcije čestica čađi μ_a^* može se izraziti pomoću Lambert-Beerova zakona (3.3.3.1.)

$$\mu_a^* = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5.4.2)$$

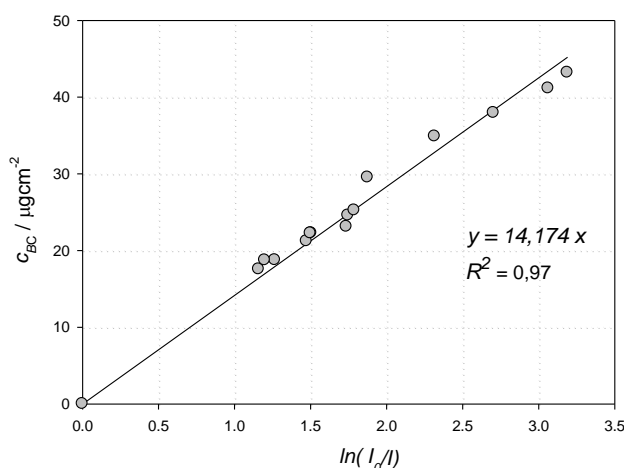
gdje su; x – debljina sloja čađe, I_0 - početni intenzitet i I – konačni intenzitet.

Uvrštavanjem (5.4.2) u izraz (5.4.1) volumna koncentracija BC se može izraziti pomoću

$$c = \frac{\frac{A}{V} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{\mu_a} \quad (5.4.3)$$

gdje su; A – površina uzorka i V – volumen zraka.

Na slici 5.14 prikazana je linearna ovisnost koncentracija BC ($ANSTO$) i izračunatih $\ln(I_0/I)$ ($LEMA$). Iz recipročne vrijednosti koeficijenta smjera izračunat je specifični koeficijent apsorpcije μ_a koji iznosi $7,05 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Slika 5.14. Dijagram raspršenja koncentracija BC i $\ln(I_0/I)$. Specifičan maseni apsorpcijski koeficijent jednak je recipročnoj vrijednosti koeficijenta smjera pravca $c = f(\ln(I_0/I))$

Specifični maseni koeficijent apsorpcije μ_a u literaturi ima različite vrijednosti, od 2 do $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [46]. Na različite vrijednosti μ_a utječe izbor metode, eksperimentalni postav, vrsta filtra na kojem je depozit te veličine čestica crnog ugljika. U *Institute for Environmental Research* provedeno je opsežno istraživanje prikladnog specifičnog masenog koeficijenta apsorpcije čestica crnog ugljika μ_a . Eksperimentalno i analitički je dokazano da je crni ugljik nastao nepotpunim izgaranjem fosilnih goriva, a kako je sadržan u finoj frakciji tad μ_a iznosi $7\text{m}^2\text{g}^{-1}$ [87].

6. REZULTATI I RASPRAVA

6.1. Kalibracija *XRF* sustava

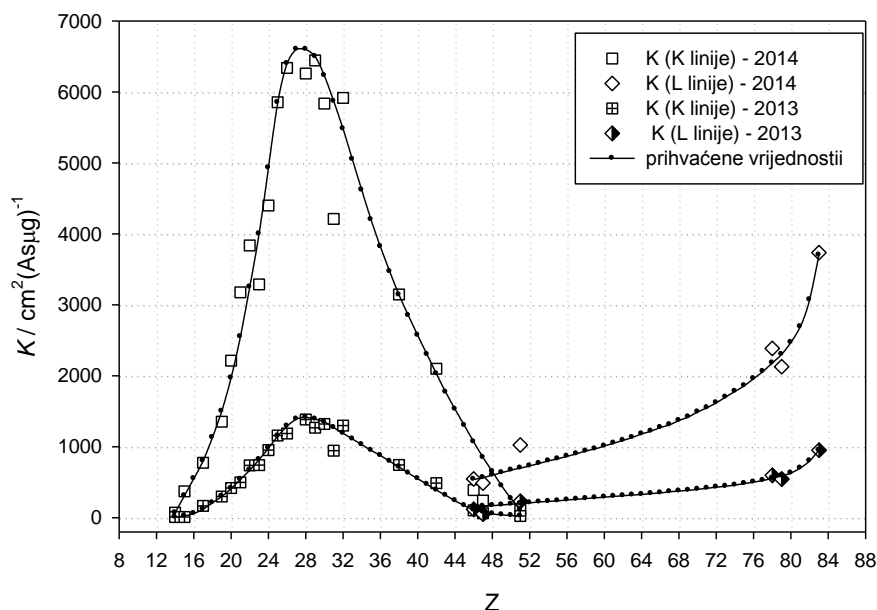
U eksperimentalnom radu s *XRF* tehnikom kalibracija sustava odvija se prije i tijekom snimanja uzoraka. Prije snimanja uzoraka provodi se kalibracija sustava pomoću skupa kalibracijskih tankih standarda. Također, na početku i na kraju snimanja serije uzoraka provodi se jednostavna kalibracija sustava i to, najčešće pomoću jednog ili dva multielementna standarda, a služi provjeri eksperimentalnog postava.

U analizi aerosola za elementnu kalibraciju sustava korišteni su „tanki“ standardi s koncentracijama elemenata od 15 μgcm^{-2} do 40 μgcm^{-2} . U LEMA postoje dva skupa tankih standarda na mylar i nukleopor folijama (proizvođač Micromatter). To su monoelementni SiO, CaF₂, V, Cr, Fe, Ni, ZnTe i GaP, te multielementni standardi NaCl, KCl, ScF₃, Ti, Mn, Cu, Ge, Pd, Ag, Sb, Pt, Au i Bi. Proizvođač je deklarirao pogrešku površinske gustoće do $\pm 5\%$.

Osjetljivost sustava K izračunata je iz izraza

$$K_i = \frac{N_i}{I \cdot t \cdot c_i} \quad (6.1.1)$$

Gdje su; N_i – intenzitet odgovarajuće K- ili L- linije, c_i – koncentracija i – tog elementa u standardu, I – električna struja rendgenske cijevi i t – vrijeme snimanja standarda.



Slika 6.1. Usporedba elementnih osjetljivosti XRF sustava za dva različita eksperimentalna postava za pobudu i detekciju K i L linija elemenata

Na slici 6.1 prikazane su elementne osjetljivosti sustava za K- i L-linije za dva različita eksperimentalna postava, 2013. i 2014. godine. Veće vrijednosti elementnih osjetljivosti postignute su povećanjem struje fotona. To je postignuto povećanjem promjera kolimatora s 1 mm na 2 mm. Mjerene elementne osjetljivosti za K-linije su označene kvadratima, a za L-linije rombovima. Prihvaćene vrijednosti su označene točkom na glatkoj krivulji. Osjetljivosti za S i Co su određene interpolacijom između dviju susjednih točaka glatke krivulje. Za elemente niže od rednog broja 18 osjetljivost brzo opada zbog prigušivanja odgovarajućih x-zraka u zraku i prozoru detektora. Za elemente iznad rednog broja 30 osjetljivost opada zbog relativno tankog aktivnog sloja SDD detektora.

Ukupna pogreška je zbroj pogreške u koncentraciji standarda i pogreške u interpolaciji eksperimentalno dobivene spektralne linije matematičkom krivuljom

6.2. Donje granice detekcije elemenata

6.2.1. Donje granice detekcije elemenata u XRF tehnici

Donje granice detekcije elemenata, MDL izražene u jedinicama volumne koncentracije za XRF tehniku dobivene su pomoću izraza

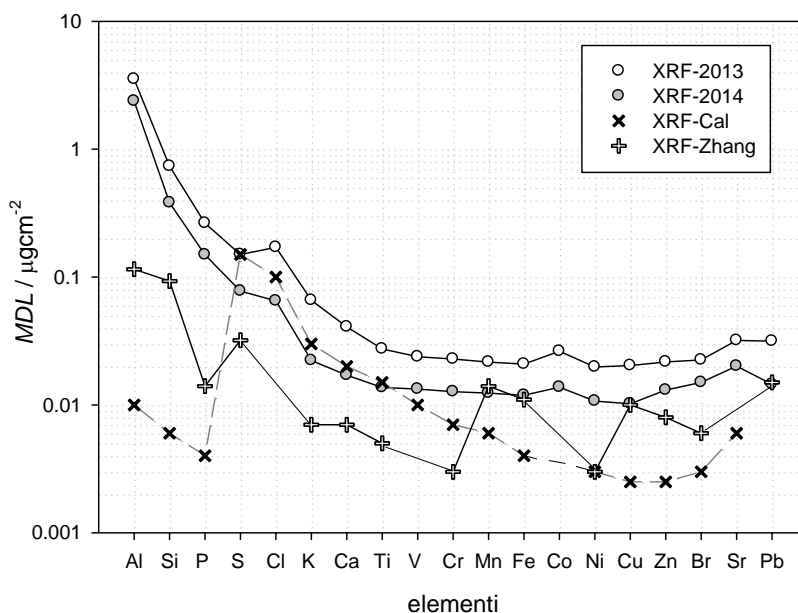
$$MDL = MDL_s \frac{S}{V} \quad (6.2.1.1)$$

Gdje su; MDL_s – donja granica detekcije izražena u jedinicama površinske koncentracije elemenata u depozitu ($[MDL_s] = \mu\text{gcm}^{-2}$), S – ukupna površina depozita i V – volumen zraka tijekom jednog perioda uzorkovanja. MDL_s izračunava se pomoću izraza (3.2.5).

Na slici 6.2 prikazane su prosječne donje granice detekcije elemenata od Al do Pb dobivene pomoću XRF tehnika u četiri laboratorija. Za XRF spektrometar u LEMA prikazane su dvije krivulje MDL-a XRF-2013 i XRF-2014. Snimajući uzorke s dvostruko većim promjerom kolimatora na pobudi MDL je prosječno smanjen za dva puta. Donje granice detekcije za Cl i Co odskoču od zamišljene glatke krivulje. Razlozi su ti što određivanje koncentracija Cl ometa blizina¹²⁹ L-linije Rh iz pobudnog snopa, a određivanje Co ometa intenzivna K β -linija Fe¹³⁰.

¹²⁹ Centroidi K-linije Cl i L-linije Rh udaljeni su svega 75 eV ($E(K\alpha\text{-Cl}) = 2,621 \text{ keV}$, $E(L\text{-Rh}) = 2,696 \text{ keV}$).

¹³⁰ Centroidi K-linije Co i K β -linije Fe udaljeni su 133 eV ($E(K\beta\text{-Fe}) = 7,057 \text{ keV}$, $E(K\alpha\text{-Co}) = 6,924 \text{ keV}$).



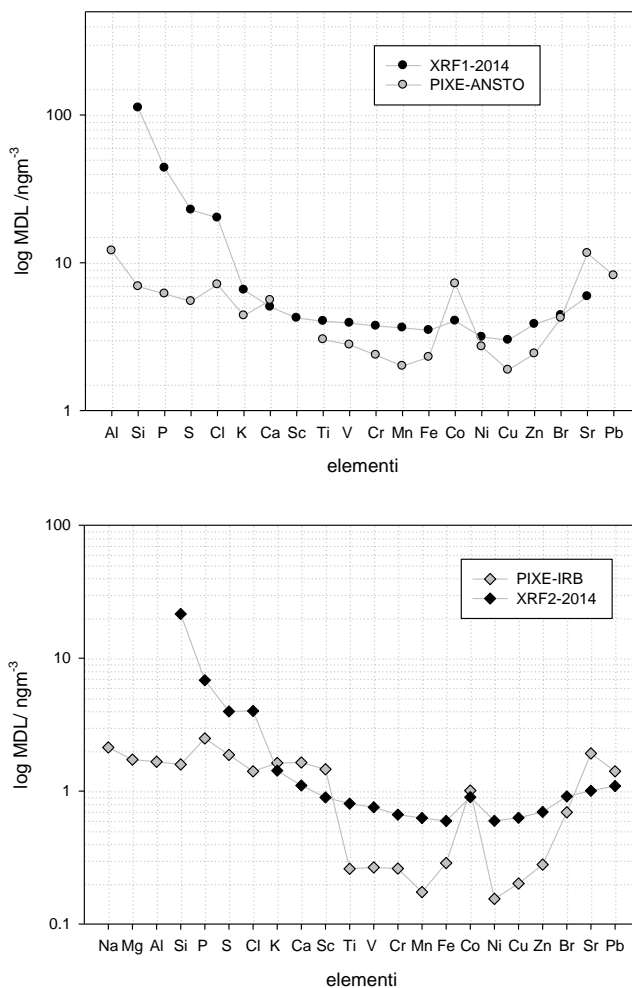
Slika 6.2. Usporedba prosječnih donjih granica detekcije (MDL) elemenata od Al do Pb na teflonskim filtrima dobivenih pomoću XRF tehnika u Rijeci (XRF-2013, XRF- 2014), Italiji (XRF-Cal) i Kini (XRF- Zang)

Krivulja označena XRF- Cal dobivena je pomoću XRF spektrometra u Genovi i Milanu [17]. XRF postav je u vakuumu. Korišteni su različiti eksperimentalni postavi pri snimanju elemenata niskog i pri snimanju elemenata srednjeg Z s ciljem dobivanja najnižih vrijednosti MDL-a. Donje granice detekcije elemenata od S do V su slične za XRF-Cal i XRF-2014, a za ostale elemente od Al do Sr su bolje za XRF- Cal.

Krivulja označena XRF-Zang dobivena je pomoću PANanalytical XRF spektrometra generacije Epsilon 5 [105]. Epsilon 5 XRF koristi 3-dimenzionalnu polarizirajući geometriju s 11 sekundarnih meta za snimanje uzoraka aerosola. Donje granice detekcije za Mn, Fe, Cu i Pb su slične za XRF- Zang i XRF- 2014, a za S (2,42x), Si (4x), K (3,18x) i Ca (2,44x) su bolje za XRF- Zang. Uzorci su snimani po 1800 s što je dvostruko kraće, nego pomoću XRF tehnike u Rijeci. Važno je istaknuti da je XRF spektrometar generacije Epsilon 5 puno skuplji, nego XRF spektrometar u LEMA.

6.2.2. Donje granice detekcije elemenata u PIXE tehnici

Na slici 6.3 uspoređene su prosječne donje granice detekcije pri XRF i PIXE analizi uzoraka aerosola.



Slika 6.3. Usporedba prosječnih donjih granica detekcije elemenata (MDL) u ngm⁻³ na različitom skupu uzoraka. Gore: PIXE-ANSTO i XRF1-2014 analiza aerosola uzorkovanih 2012. godine; Dolje: PIXE-IRB i XRF2-2014 analiza aerosola uzorkovanih 2013. i 2014. godine

Donje granice detekcije elemenata, MDL u PIXE analizi (IRB) izračunate su pomoću programa GUPIXWIN prema izrazu (3.2.6). Instrumentalna konstanta za pretvorbu intenziteta linija u površinsku koncentraciju H manja je za SDD detektor, nego za

Si(Li) detektor te za SDD iznosi 0,0011, a za Si(Li) detektor 0,0298. Prinos debele mete je veći na nižim energijama zbog samoapsorpcije karakterističnog zračenja i zbog različitog broja nastalih šupljina [64] te je u intervalu (934,2 – 2434) $\text{ppm}\mu\text{C}^{-1}$ (F), (437,1 – 1182) $\text{ppm}\mu\text{C}^{-1}$ (Na), (370,3 – 1057) $\text{ppm}\mu\text{C}^{-1}$ (Mg), itd. ovisno o debljini mete.

Vidljivo je da *PIXE* tehnika ima bolje *MDL*-ove za elemente nižeg *Z* u odnosu na *XRF* tehniku. Razlog tome je što se *PIXE* tehnika odvija u vakuumu, a *XRF* u zraku. Dodatni razlog je i taj što su udarni presjeci za ionizaciju K ljuski elemenata nižeg *Z* puno veći za *PIXE*, nego *XRF* tehniku zbog većih pobudnih energija. Kod obje tehnike *MDL* za Co je veći zbog izrazite $K\beta$ -linije Fe udaljene svega 133 eV od $K\alpha$ -linije Co.

6.3. Usporedba XRF, PIXE, PIGE, PESA i LIPM rezultata mjerenja fine frakcije aerosola u Trpimirovoj ulici

Kako bi se odredila točnost i preciznost *XRF* tehnike u *LEMA*, uspostavljena je suradnja s kolegama iz *Institute for Environmental Research* (ANSTO). ANSTO je vodeća institucija u IBA analizama finih i grubih frakcija aerosola koje se u tom laboratoriju provode već 20 godina [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30] itd.

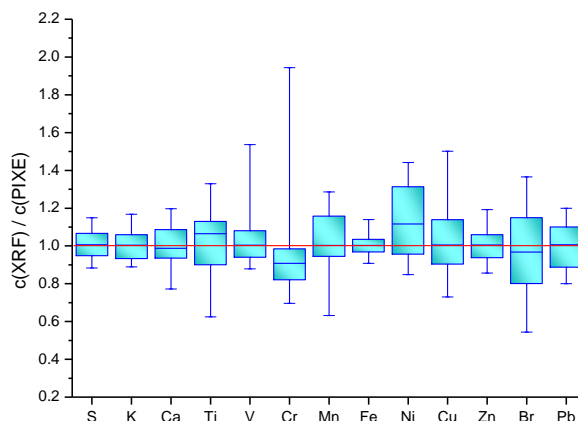
Uzorci su prvo izloženi x-zrakama nižih energija do 50 keV (*XRF* tehnika), a zatim su poslani u *Institute for Environmental Research* gdje su izloženi protonskom snopu energija 2,6 MeV (*PIXE* tehnika). Protonski snop uzrokuje krhkost uzorka koji se zbog toga često lome u transportu od Australije do Rijeke.

Tablica 6.1. Koncentracije elemenata u finoj frakciji aerosola uzorkovanih u Trpimirovoj ulici od 24. 2.2012. do 4. 3. 2012. godine dobivene pomoću PESA, PIXE, LIPM i XRF tehnika. Oznake: N – broj koncentracija većih od MDL-a, Q₁ – donji kvartil, MED – medijan, Q₃ – gornji kvartil, , MAX - najveća koncentracija.

c/ngm ⁻³	PESA+PIXE+LIPM					XRF					
	Element	N	Q ₁	MED	Q ₃	MAX	N	Q ₁	MED	Q ₃	MAX
H	18	753,4	1225,8	2024,3	3150,7						
Al	17	18,7	23,7	30,4	66,6						
Si	18	60,2	88,7	105,6	167	0	49	78,59	93,36	149,47	
P	17	7,7	10,6	14	94,8	0	9,7	13,47	16,21	55,72	
S	18	725,4	1262,4	1640,5	2194,9	18	745	1268,5	1623,2	2195,9	
Cl	2	0,7	1,7	3,2	11,7	0	0	1,5	3,4	9,7	
K	18	179	314,2	534	956,7	18	180,8	312	535	955,5	
Ca	18	100,5	118,4	161,5	239	18	100,6	115,7	161,8	233	
Ti	14	3,3	4,4	6,2	9,5	4	3,2	4,9	6,3	9	
V	14	3,8	8,3	13	25,9	11	3,7	8,8	12,4	26,9	
Cr	4	1	1,4	2	5,4	0	1,3	1,8	2,4	3,9	
Mn	17	4,8	13	16,8	23,8	13	5,3	12,7	18,6	24,9	
Fe	18	240,6	425,9	503,5	784,7	18	236,3	416,4	502,9	790,7	
Co	0	0,9	1,5	2,2	5,2	0	0	1,2	1,6	3,4	
Ni	9	1,5	2,7	4,3	10,6	4	1,8	2,8	5,3	10,8	
Cu	18	7,5	15,6	19,9	81,7	17	8,9	14	23,4	80,4	
Zn	18	22,8	41,8	60,5	104,4	18	21,2	42,5	62,52	105,8	
Br	12	4,8	6,1	9,6	20,3	7	4,2	5,8	7,75	14,2	
Sr	0	0	0	1,4	12,5	1	0	0	1	10	
Pb	8	4,6	9,4	17	57,2	10	3,8	10	18	55,4	
BC		6114	7973,3	11037,8	12162,6						

Prvi rezultati mjerenja elementnog sastava fine frakcije aerosola u Rijeci dobiveni pomoću četiri tehnike (XRF, PESA, PIXE i LIPM) za 18 uzoraka prikazani su u tablici 6.1. Prikazani su donji i gornji kvartili, medijani te maksimumi za svaki element i za svaku tehniku posebno. Prema broju koncentracija iznad MDL-a (N, stupci 2 i 7) vidljivo je da su sve koncentracije S, K, Ca, Fe i Zn iznad MDL za obje tehnike, dok su sve koncentracije Si i Cu veće od MDL za PIXE tehniku. Sve koncentracije Co i Sr su manje od pripadnih MDL-ova za PIXE tehniku, a sve koncentracije Si, P, Cl, Cr i Co su niže od pripadnih MDL-ova za XRF tehniku.

Na slici 6.4 prikazano je slaganje *XRF* i *PIXE* koncentracija pomoću box-whisker plotova omjera koncentracija. Pri računanju omjera *XRF* i *PIXE* koncentracija nisu uključene one koncentracije koje su ispod $\frac{1}{2}$ MDL za pripadnu tehniku.



Slika 6.4. Box-whisker plot omjera mjerenih *XRF* i *PIXE* koncentracija za uzorke prikupljene u Trpimirovoj ulici od 24. 2. 2012. do 4. 3. 2012. godine

Iz slike 6.4 vidljivo je da su medijani najbliži broju 1 i rasponi omjera koncentracija najmanji¹³¹ za S, K, Ca, Fe i Zn. To znači da su *XRF* i *PIXE* koncentracije S, K i Fe gotovo jednake, a Ca i Zn vrlo slične.

Medijani su uglavnom blizu 1 za omjere koncentracija V, Mn, Cu i Pb. Najveća odstupanja medijana od 1 su za omjere koncentracija Br, Ti, Cr i Ni. *XRF* koncentracije¹³² Ti i Ni su veće od pripadnih *PIXE* koncentracija, dok su *XRF* koncentracije Br i Cr niže. Stoga je interkvartilni raspon Ti, Ni i Br veći u odnosu na druge elemente.

¹³¹ Najmanji rasponi omjera koncentracija su za Fe (0,23), S (0,26), K (0,27), Zn (0,34) i Ca (0,43).

¹³² Za izračunavanje omjera *XRF* i *PIXE* koncentracija Ti, Cr, Ni i Br uključene su koncentracije iznad $\frac{1}{2}$ MDL-a.

Najveći raspon omjera *XRF* i *PIXE* koncentracija je za Cr (1,25). Od ukupno 14 koncentracija uključenih u račun¹³³, četiri *XRF* koncentracije su za 94% veće od pripadnih *PIXE* koncentracija, a pet su za 38% manje.

Iz ove analize *XRF* i *PIXE* koncentracija slijedi da se razlikuju dvije grupe elemenata:

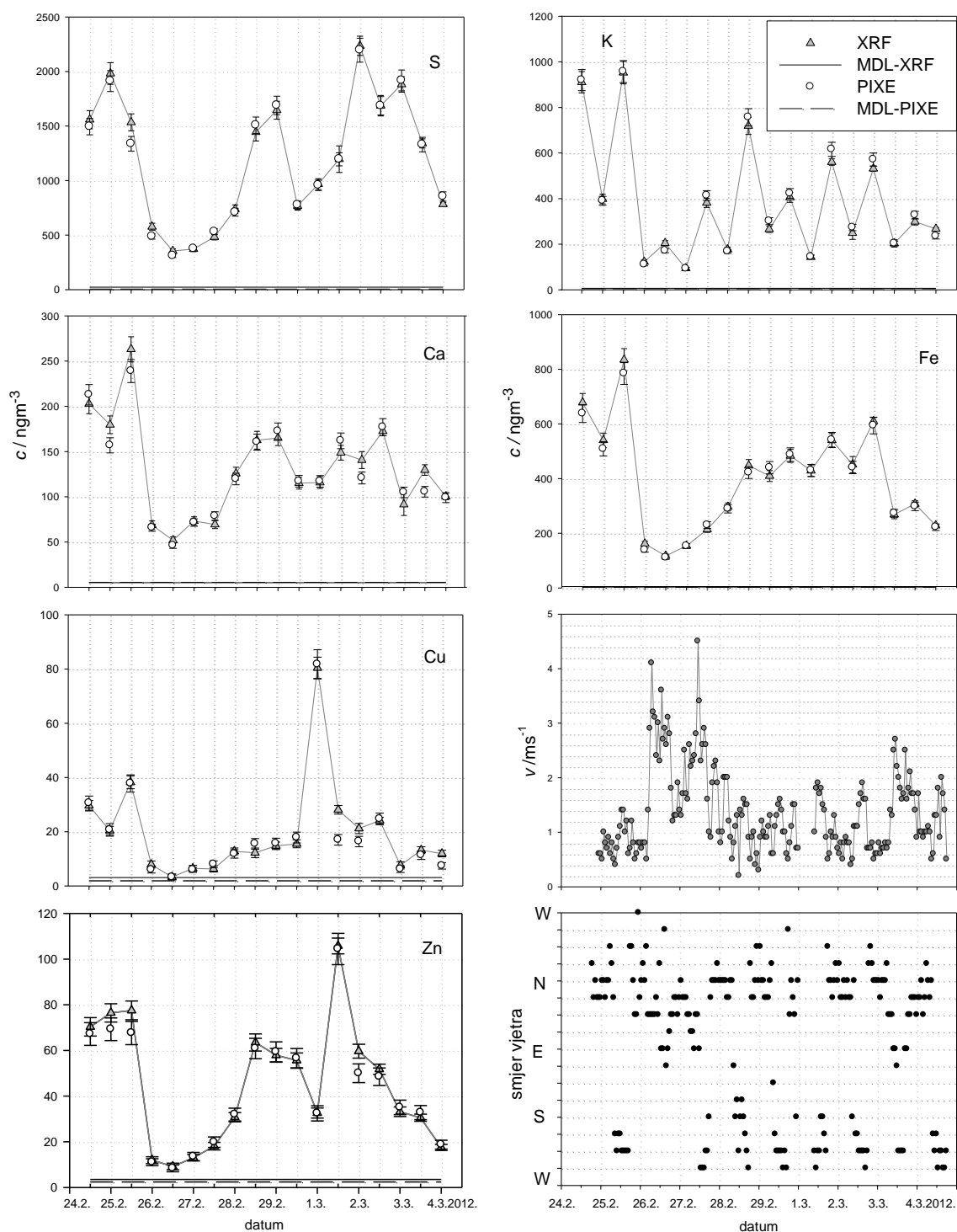
- 1) elementi s manjim interkvartilnim rasponom S, K, Ca, Fe i Zn kao „glavni elementi“ i,
- 2) elementi s većim interkvartilnim rasponom Ti, V, Mn, Ni, Cu i Br kao elementi u tragovima.

Na slikama 6.5 i 6.6 prikazani su trendovi promjena *XRF* i *PIXE* koncentracija s pripadnim pogreškama i MDL-ovima. Na slici 6.7 prikazani su trendovi promjena koncentracija elemenata dobivenih pomoću *PESA* i *LIPM*. Dodatno su prikazani trendovi promjena rekonstruirane masene koncentracije *RCFM*¹³⁴ i ukupne PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcije¹³⁵.

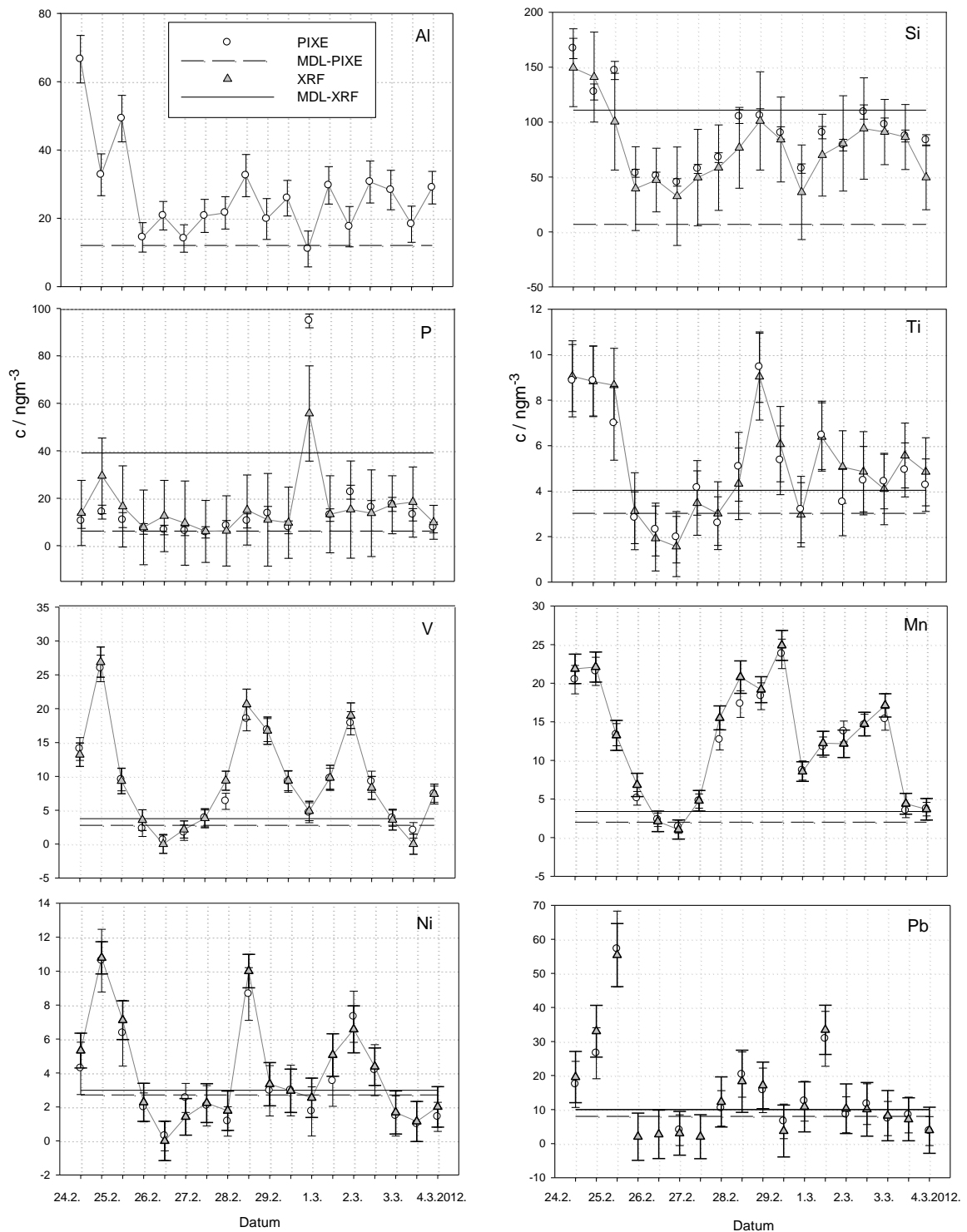
¹³³ Sve *XRF* koncentracije Cr uključene u račun su ispod MDL-a za *XRF* tehniku.

¹³⁴ *RCFM* je izračunata iz *PESA* i *PIXE* koncentracija, a ne iz *XRF* koncentracija zbog većeg raspona elemenata i to, od H do Pb.

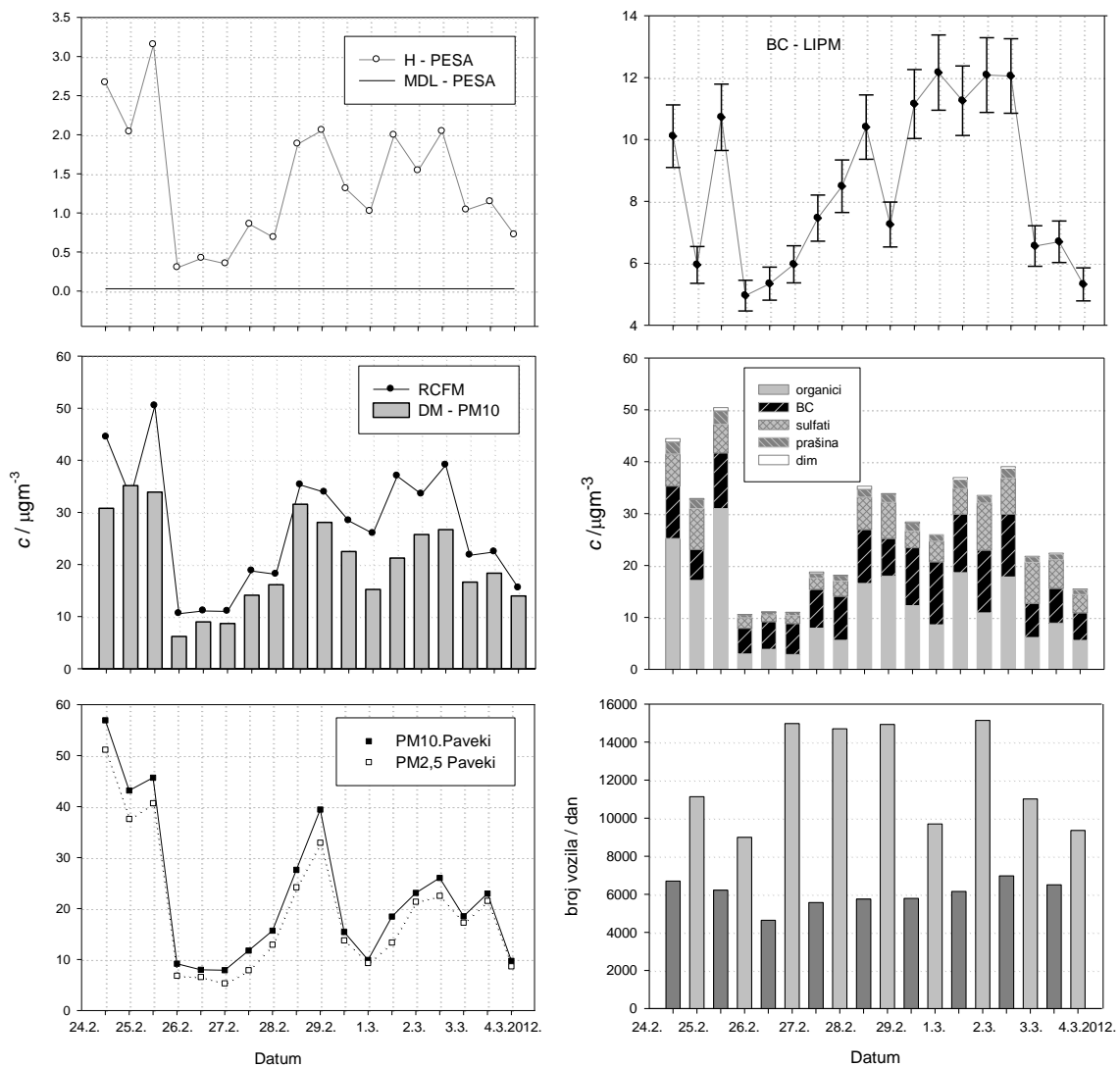
¹³⁵ Koncentracije PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija preuzete su od Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije (NZZJZPGŽ), a koncentracije PM_{10} od Državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka (DM) s mjerne postaje „Rijeka 1“.



Slika 6.5. Trend promjena XRF i PIXE koncentracija S, K, Ca, Fe, Cu i Zn te pripadni MDL-ovi za uzorke iz Trpimirove ulice. Dodatno su prikazani grafovi brzina i smjera vjetra.



Slika 6.6. Trend promjena XRF i PIXE koncentracija Al, Si, P, Ti, V, Mn, Ni i Pb te pripadni MDL-ovi za uzorke iz Trpimirove ulice



Slika 6.7. Trend promjena koncentracija H (PESA), BC (LIPM), rekonstruirane masene koncentracije (RCFM) i pripadnih komponenti fine frakcije aerosola. Dodatno su prikazane promjene koncentracija PM₁₀ i PM_{2,5} frakcija za lokaciju Paveki te promjene broja vozila kroz Trpimirovu ulicu tijekom 12 h.

Izmjerene koncentracije elemenata iznad MDL-a za XRF i PIXE tehnike vrlo su slične (Sl. 6.5). Međutim, koncentracije elemenata bliske pripadnom MDL-u za XRF tehniku (V, Mn, Ni, Pb) pokazuju odstupanja od koncentracija dobivenih pomoću PIXE tehnike (Sl. 6.6).

Ukupnu pogrešku u određivanju koncentracija čine deklarirane pogreške u koncentraciji standarda (do $\pm 5\%$), pogreške interpolacije spektralnih linija u analizi standarda, pogreške pri aproksimaciji mjerenih elementnih osjetljivosti glatkom krivuljom te pogreške pri interpolaciji spektralnih linija. Za elementne koncentracije puno veće od pripadnog *MDL*-a ukupnoj pogrešci najviše doprinosi pogreška u koncentraciji standarda. Za elementne koncentracije bliske ili ispod *MDL*-a ukupnoj pogrešci najviše doprinose pogreške u interpolaciji linija u spektru. U *XRF* analizi prosječne pogreške koncentracija glavnih elemenata iznose od 6,1% (Fe) do 9,9% (Zn), a prosječne pogreške koncentracija elemenata u tragovima od 13,5% (Cu) do 81,7% (Cr). U *PIXE* analizi prosječne pogreške su nešto niže te za koncentracije glavnih elemenata iznose od 5,9% (S) do 9,6% (Zn), a za koncentracije elemenata u tragovima od 6,9% (Si) do 80% (Cr). Stoga su ukupne pogreške koncentracija uočljive na grafovima s prikazanim koncentracijama elemenata u tragovima (Sl. 6.6).

Među prikazanim elementnim koncentracijama jedino koncentracije K slijede dnevno-noćni ritam. Noću su koncentracije K za 1,4 do 7,7 puta veće¹³⁶ što se može objasniti grijanjem domaćinstava na drva i porastom tlaka zraka.

Za koncentracije V i Ni određena je visoka pozitivna korelacija ($r = 0,88$). Omjer izmjerenih koncentracija $C_V/C_{Ni} = 2,23 \pm 0,68$ je tipičan za produkte izgaranja teškog plinskog ulja [66]. Također se ističu visoke pozitivne korelacije među koncentracijama Fe, Zn i Pb ($0,8 < r < 0,85$). Izvorima ovih elemenata smatra se uporabe cestovnih vozila [29].

Koncentracije H dobivene pomoću PESA tehnike (Sl.6.7) prate trend promjena većine koncentracija. Prosječna koncentracija H je za 1,2 puta veća od prosječne koncentracije S¹³⁷ dobivene pomoću PIXE tehnike. Iz koncentracija H izračunate su koncentracije „organske tvari“ pomoću izraza (2.6.5) jedne od dominantnijih komponenti fine frakcije antropogenog porijekla.

¹³⁶ Prosječna koncentracija K iznosi ($2,9 \pm 1,9$) ngm^{-3} .

¹³⁷ Koncentracije S su najveće izmjerene koncentracije dobivene pomoću PIXE tehnike.

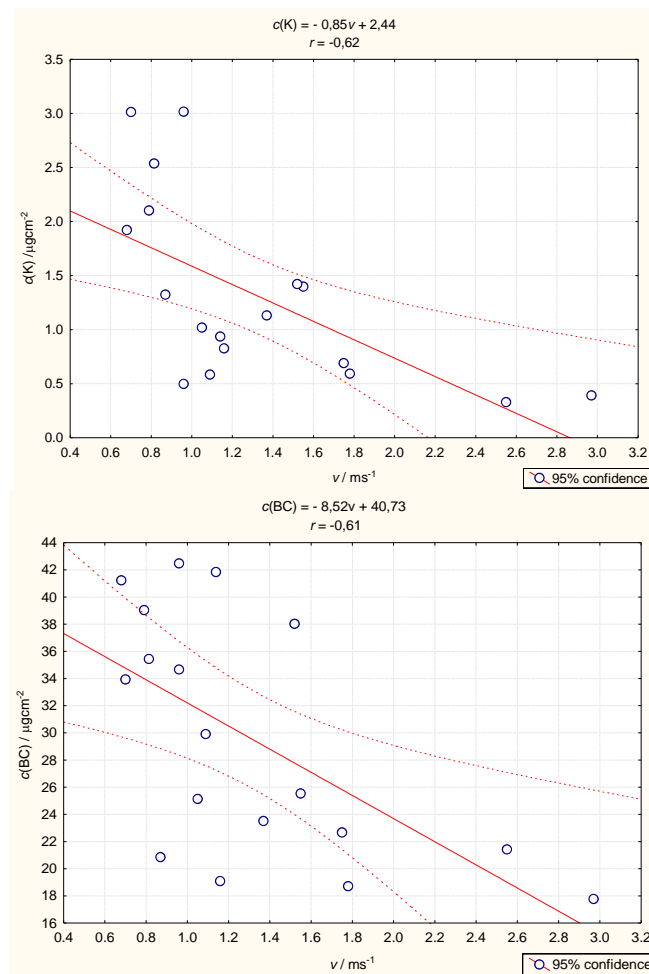
6.3.1. Trend promjena koncentracija uzrokovan promjenama brzine vjetra

Trend promjena elementnih koncentracija pokazuje da nakon tri perioda uzorkovanja sve koncentracije naglo padaju i zatim ponovno rastu. Kako bi se pronašli uzroci pada i rasta koncentracija, analizirani su podaci o radu industrijskih postrojenja, intenzitetu prometa te brzini i smjeru vjetra¹³⁸. TE Rijeka je zaustavila proizvodnju dva dana prije uzorkovanja. Rafinerija nafte je radila jednakim intenzitetom tijekom ciklusa uzorkovanja. Uspoređujući izmjerene koncentracije s brzinama vjetra (Sl. 6.5) dobivene su visoke negativne korelacije ($-0,6 < r < -0,8$). Na slici 6.8 vidljiva je negativna korelacija promjena koncentracija K i BC s promjenama brzine vjetra.

Za vrijeme četvrtog perioda uzorkovanja brzina vjetra se povećala za 3 do 4,3 puta (od $0,7 \text{ ms}^{-1}$ do 3 ms^{-1}) u odnosu na protekle periode. Smjer vjetra tijekom uzorkovanja je uglavnom sjeveroistočni što znači, s obzirom na položaj i reljef grada¹³⁹, da su elementi otpuhani prema moru. Smanjenjem brzina vjetra od 29. 2. do 3. 3. 2012. ($\bar{v} = 1,1 \text{ ms}^{-1}$) koncentracije se opet povećavaju. Tijekom uzorkovanja 3. 3. 2012. brzina vjetra se povećala ($\bar{v} = 2,1 \text{ ms}^{-1}$) i većina elementnih koncentracija se smanjila, osim koncentracija S i Mn. Niske brzine vjetra uzrokuju akumulaciju zagađenja emitiranog iz rafinerije nafte i prometa.

¹³⁸ Podaci o radu industrijskih postrojenja na Kostreni preuzeti su od TE Rijeka i INA rafinerija nafte. Podaci o broju vozila preuzeti su od Rijeka prometa za Trpimirovu ulicu, a podaci o brzini i smjeru vjetra od Državnog hidrometeorološkog Zavoda s najbliže mjerne postaje Kozala.

¹³⁹ Grad Rijeka smješten je sjeveroistočno na obali Kvarnerskog zaljeva. Gorsko područje (Učka, Gorski kotar) iznad grada čini svojevrsni štit koji se proteže od zapada do sjeveroistoka što je razlog akumulacije finih frakcija za vrijeme mirnih perioda, perioda s brzinama vjetra manjim od 1 ms^{-1} .



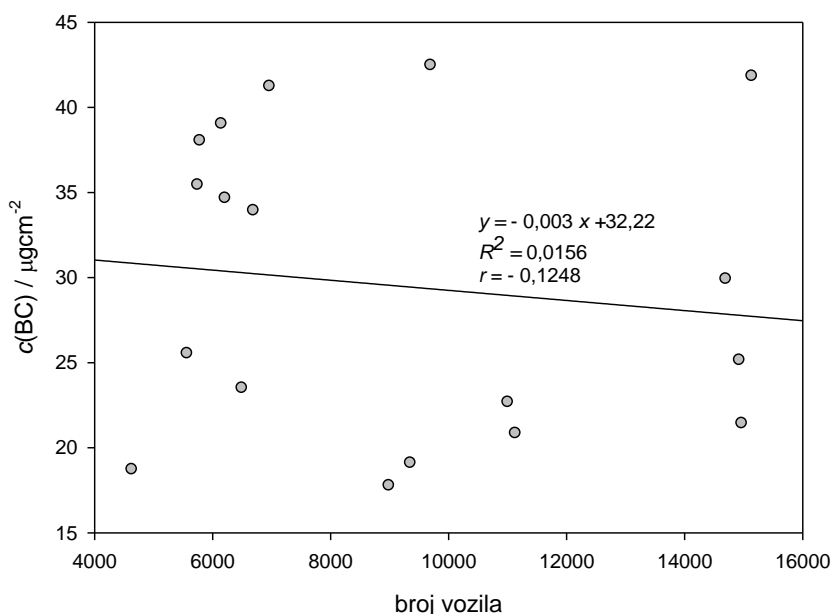
Slika 6.8. Dijagrami raspršenja izmjerenih koncentracija K i BC s brzinama vjetra

Dominacija sjevernih vjetrova uzrokovala je niske koncentracije Na koje pomoću *PIGE* tehnike (Sl. 3.19) nisu detektirane. Stoga nije bilo moguće izračunati koncentracije morskog aerosola, jedne od komponenti fine frakcije aerosola prirodnog porijekla.

6.3.2. Trend promjena koncentracija crnog ugljika

Upoređujući promjene koncentracija crnog ugljika s promjenama brzine vjetra vidi se sličan trend kao i za ostale elemente (Sl.6.5 i Sl. 6.7). Pogreške u određivanju koncentracija BC pomoću LIPM iznose od 5% do 15%.

Prema slici 6.7 uspoređujući trendove promjena koncentracija BC i promjena broja vozila tijekom 12h, vidljivo je da koncentracije BC ne prate trend rasta broja vozila. Vidljivo je da je Trpimirovom ulicom prolazio veći broj vozila danju, nego noću i veći broj vozila tijekom radnih dana u odnosu na vikend, a posebno nedjelju što nije slučaj s promjenama koncentracija BC.



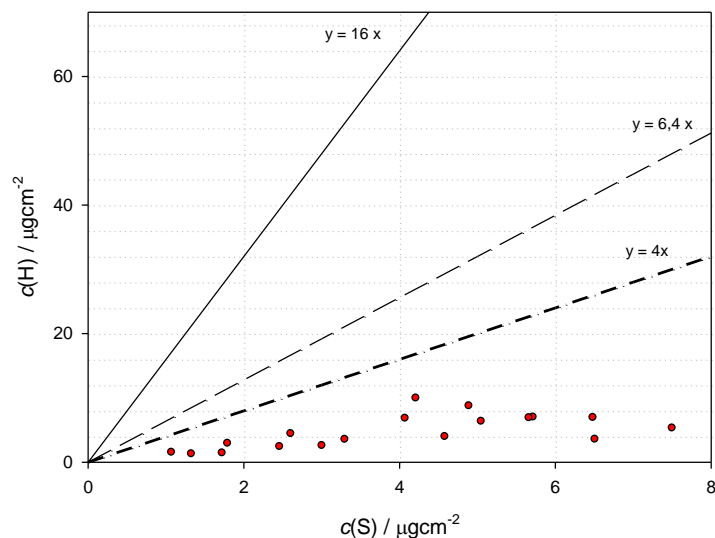
Slika 6.9. Dijagram raspršenja broja vozila i koncentracija crnog ugljika

Na slici 6.9 prikazan je dijagram raspršenja broja vozila i koncentracija BC iz kojeg je izračunat koeficijent korelacije $r = -0,12$. Iako mnogi autori navode jaku pozitivnu korelaciju koncentracija BC i intenziteta cestovnog prometa [51], [76], takva korelacija ovdje nije dokazana.

6.3.3. Sulfati, komponenta fine frakcije aerosola

Na slici 6.10 prikazana su tri pravca koji predstavljaju različite stupnjeve neutralizacije sulfata. Neutralizacija sulfata započinje sulfatnom kiselinom (H_2SO_4), nastavlja se stvaranjem soli amonij hidrogen sulfata (NH_4HSO_4), te završava nastajanjem soli amonij sulfata ($(NH_4)_2SO_4$). Pravac s najvećim koeficijentom smjera $c(S)=16 \cdot c(H)$

prikazuje početak neutralizacije sulfata, pravac $c(S) = 6,4 c(H)$ prikazuje nepotpunu neutralizaciju, a pravac $c(S) = 4 \cdot c(H)$ potpunu neutralizaciju sulfata¹⁴⁰.



Slika 6.10. Dijagram raspršenja koncentracija S i H. Dodatno su prikazani pravci koji predstavljaju neutralizaciju sulfata.

Ako se uzorci s koncentracijama $c(S)$ i $c(H)$ nalaze između dva pravca koji označavaju soli sulfata to znači da su prikupljeni nepotpuno neutralizirani sulfati, a ako se nalaze ispod pravca $c(S)=4 \cdot c(H)$, onda su uzorkovani potpuno neutralizirani sulfati. Prema slici 6.10 vidljivo je da su u depozitu potpuno neutralizirani sulfati. Stoga je za izračun koncentracija sulfata u *RCFM* (SI.6.7) korišten izraz za potpunu neutralizaciju sulfata (2.6.3).

6.3.4. Rekonstruirana masena koncentracija i komponente fine frakcije aerosola

Na slici 6.7 stupčasto su prikazane glavne komponente rekonstruirane masene koncentracije fine frakcije *RCFM*, i to organske tvari, BC, sulfati i dim antropogenog porijekla te zemljana prašina prirodnog porijekla. *RCFM* je izračunata iz *PIXE*, *PIGE* i

¹⁴⁰ Koeficijenti pravaca 16, 6,4 i 4 izračunati su iz omjera atomskih molarnih masa S i H u navedenim spojevima tj. $Ar(S)/Ar(H)=16$ za H_2SO_4 , $Ar(S)/Ar(H)=6,4$ za NH_4HSO_4 i $Ar(S)/Ar(H)=4$ za $(NH_4)_2SO_4$.

PESA koncentracija. Rezultati pokazuju da je 95,06% fine frakcije umjetnog porijekla, a samo 4,94% prirodnog. Najveći udio u antropogenim komponentama čine organske tvari ($44,7 \pm 29,2$)% i BC ($31,4 \pm 9,7$)%, a zatim slijede sulfati ($17,9 \pm 8,8$)% i dim ($0,9 \pm 0,7$)%. Jedina komponenta prirodnog porijekla je zemljana prašina. Izračunata *RCFM* ima procijenjenu pogrešku od 20% do 30% s uključenim pogreškama mjerenih elementnih koncentracija.

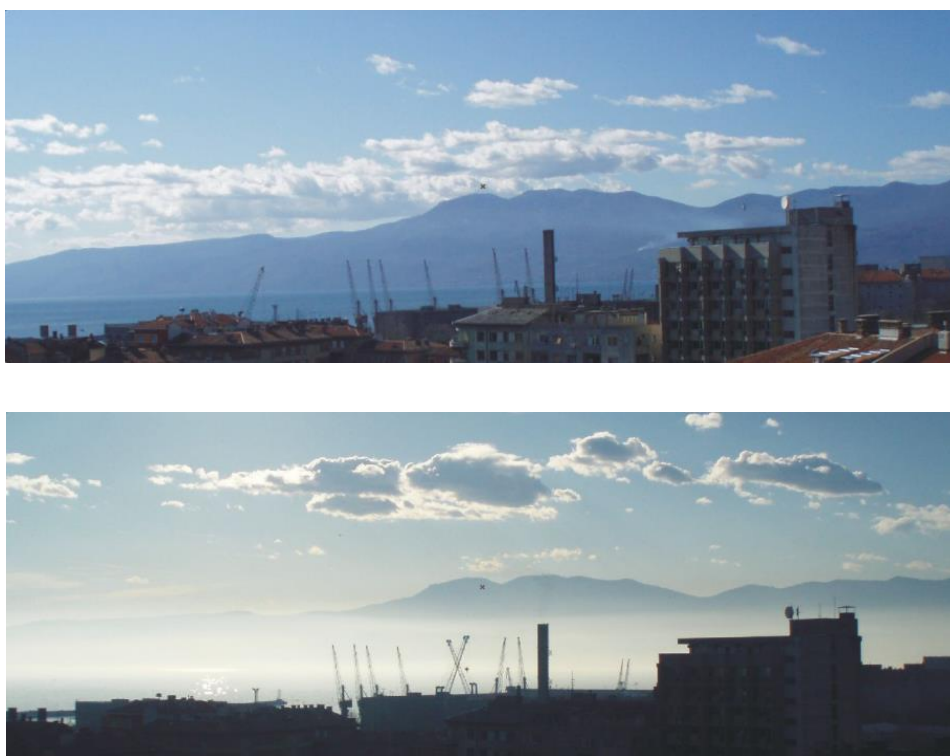
Uspoređujući *RCFM* s ukupnom PM_{10} frakcijom¹⁴¹ izmjerenom na najbližoj lokaciji (Ulica Žrtava fašizma), vidljiv je jednak trend promjena koncentracija. Važno je napomenuti da *RCFM* čini 75% ukupne fine frakcije (Sl. 2.8) te se u usporedbi s drugim frakcijama, mjestom uzorkovanja i metodama, može uzeti samo za kvalitativnu usporedbu trenda promjena koncentracija. Graf koji prikazuje dvije frakcije uzorkovane na istom mjestu i u isto vrijeme, prikazuje ukupne PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcije uzorkovane na Pavekima. PM_{10} frakcija je za 5,8 do 32,6% veća od $PM_{2,5}$ frakcije¹⁴².

6.3.5. Usporedba elementnih koncentracija tijekom vedrog i maglovitog dana

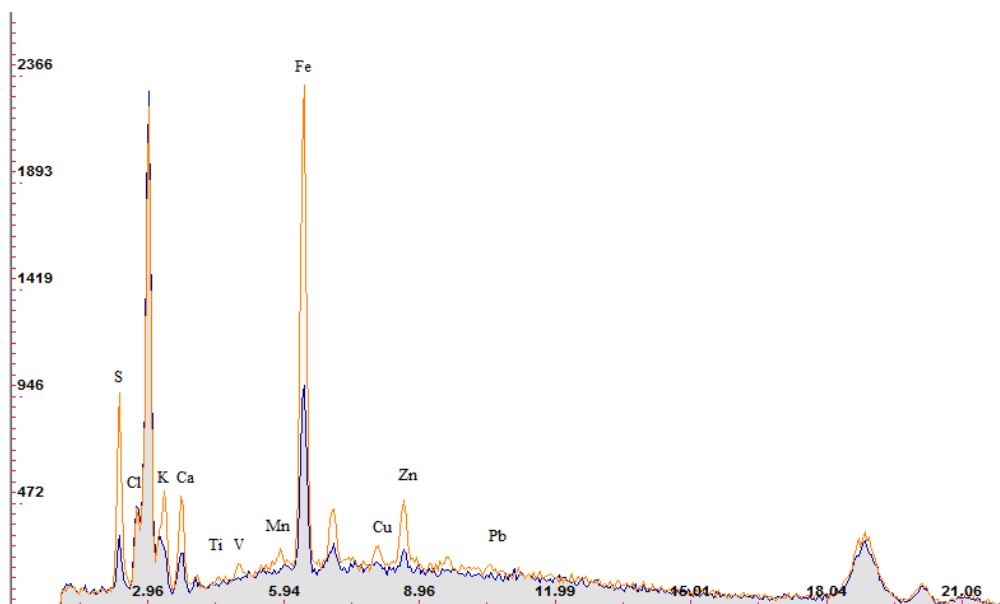
Tijekom uzorkovanja u veljači 2012. godine izmjerene su koncentracije elemenata u vedrim danima i u danima sa slabom vidljivošću (Sl. 6.11).

¹⁴¹ Podaci PM_{10} frakcije preuzeti su s weba Državne mreže za trajno praćenje kakvoće zraka s mjerne postaje „Rijeka 1“ udaljene oko 1 km od pozicije uzorkovanja. Ukupna PM_{10} frakcija se mjeri gravimetrijskom metodom. Preuzete satne koncentracije su prosječne na period uzorkovanja od 12h.

¹⁴² Satni podaci PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija su preuzeti od Nastavnog zavoda za javno zdravstvo PGŽ.



Slika 6.11. Pogled iz grada prema Učki; Gore: Vedar sunčani dan 27. 2. 2012., Dolje: Sunčan dan s niskim slojem izmaglice 29. 2. 2012. godine



Slika 6.12. Spektri aerosola dobiveni pomoću XRF tehnike. Spektar uzorka aerosola od 27. 2. 2012. godine prikazan je plavom bojom, a spektar uzorka aerosola od 29. 2. 2012. prikazan je narančastom bojom.

Na slici 6.12. prikazani su spektri uzoraka aerosola od 27. i 29. 2. 2012. godine. Za vrijeme izmaglice 29. 2. 2012. izmjerene su veće koncentracije S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn i Pb. Iz tablice 6.2. vidljivo je da su koncentracije S, K, Ca, Fe i Zn za 1,7 do 6,3 puta veće tijekom izmaglice, nego tijekom vedrog dana. Nisu prikazane promjene koncentracija V, Mn, Cu i Pb jer su koncentracije za vedrog dana bile ispod pripadnog MDL-a.

Tablica 6.2. Koncentracije S, K, Ca, Fe i Zn tijekom sunčanog vedrog dana (27. 2. 2012.) i sunčanog dana s izmaglicom (29. 2. 2012.). Dodatno je prikazana prosječna brzina i dominantan smjer vjetra. Oznake; NE – sjeveroistok, SW - jugozapad

c / ngm ⁻³	27. 2. 2012.	29. 2. 2012.	Omjer
S	353,9 ± 11,7	1645 ± 31	4,6
K	173,3 ± 9,9	295,5 ± 17,5	1,7
Ca	50,0 ± 7,5	175 ± 13	3,5
Fe	116,7 ± 9,0	409,4 ± 22,9	3,5
Zn	9,2 ± 2,6	57,9 ± 4,6	6,3
v / ms ⁻¹	2,6 (NE)	1 (SW)	
Broj vozila	14972	14930	

Iz tablice 6.2. vidljivo je da je prosječna brzina sjeveroistočnjaka tijekom vedrog dana bila 2,6 puta veća, nego tijekom izmaglice te je zagađenje otpuhano prema moru. Niska brzina vjetra tijekom izmaglice uzrokovala je akumulaciju zagađenja. Ako se uzme u obzir da TE Rijeka nije radila, a rafinerija nafte je radila kontinuirano i intenzitet prometa (Sl. 6.7) je sličan, onda se razlog povećanja koncentracija može potražiti u emisijama iz rafinerije i prometa. Izvori S su procesi izgaranja fosilnog goriva u rafineriji i industriji, izvor K su procesi izgaranja biomase (drva) [6], [8], [67], a izvor Zn je cestovni promet [28], [104].

6.3.6. Usporedba izmjerenih prosječnih koncentracija Fe, Ni, Cu i Zn u PM_{2,5} frakciji s pripadnim objavljenim podacima

Nastavni zavod za javno zdravstvo PGŽ mjeri koncentracije Ni, Cd i Pb u PM₁₀ frakciji referentnom metodom¹⁴³. U tablici 6.3 prikazana je usporedba prosječnih koncentracija metala u PM_{2,5} frakciji s prosječnim godišnjim koncentracijama metala u PM₁₀ frakciji [3], [33], [34], [35].

Tablica 6.3. Usporedba koncentracija (ngm⁻³) metala u PM_{2,5} i PM₁₀ frakcijama u Rijeci i bližoj okolini. Oznake: a - prosječna koncentracija za 2009. i 2010. godinu, () - broj uzoraka.

c / ngm ⁻³	PM _{2,5} (Trpimirova 6)	PM ₁₀ (Krešimirova 52a)	PM ₁₀ (Urinj)
Pb	5,1 ± 2,8 (18)	6 (60)	12 (365)
Ni	4,0 ± 2,9 (18)	/	13,9 (358)
Fe	391,5 ± 193,6 (18)	539,5 ± 54,4 (60+61) ^a	
Zn	44,3 ± 26,7 (18)	52,5 ± 5 (60+61) ^a	
Cu	19,0 ± 16,6 (18)	57,5 ± 10,6 (60+61) ^a	

Prosječne godišnje koncentracije Pb u 2012. godini na bliskim lokacijama (Trpimirova ulica i Krešimirova ulica) su bile vrlo slične, dok su na lokaciji Urinj oko dva puta veće od onih u gradu. S obzirom da nema izmjerenih koncentracija Fe, Zn i Cu u 2012. godini, preuzeti su dostupni podaci za 2009. i 2010. godinu¹⁴⁴. Prosječne koncentracije Fe i Zn tih godina slične su onima u Trpimirovoj, dok su prosječne koncentracije Cu oko tri puta veće.

S obzirom da nema izmjerenih koncentracija Ni u 2012. godini za najbližu lokaciju, prikazana je prosječna godišnja koncentracija Ni za lokaciju Urinj. Lokacija uzorkovanja je u sklopu industrijskog kompleksa pa se stoga i očekuje veća

¹⁴³ Referentna metoda u analizi metala u PM₁₀ frakciji je atomska apsorpcijska spektrometrija, AAS.

¹⁴⁴ U zagradi pored koncentracija nalazi se podatak o broju izmjerenih uzoraka. Kako su prikazane prosječne koncentracije Fe, Zn i Cu za Krešimirovu ulicu za dvije godine, u zagradi je naveden broj uzoraka za svaku.

prosječna koncentracija nego u gradu jer je Ni element karakterističan za produkte izgaranja teškog plinskog ulja.

Ako se usporede godišnje koncentracije Pb s graničnom vrijednosti od 500 ngm^{-3} i godišnje koncentracije Ni s ciljnom vrijednosti od 20 ngm^{-3} [94] vidljivo je da koncentracije ovih elemenata nisu prelazile dopuštene granice.

6.4. Usporedba *XRF* i *PIXE* rezultata mjerenja fine frakcije aerosola uzorkovane u „Luka Rijeka“

Treći skup uzoraka aerosola prikupljen je u zaštićenom području „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine. Kako se iz uzoraka iz Trpimirove ulice nije mogao izmjeriti Na, uzorkivač je premješten bliže moru. S obzirom da prethodno uzorkovanje u dnevno-noćnom režimu nije rezultiralo bitnim promjenama dnevno-noćnih koncentracija¹⁴⁵, odlučeno je uzorkovati s periodom od 24 h.

U tablici 6.4 prikazani su donji i gornji kvartili, medijani te maksimumi za svaki element i za svaku tehniku posebno. Oznaka N podrazumijeva broj uzoraka s koncentracijama većim od pripadnog *MDL*. Pomoću *XRF* tehnike dobivene su koncentracije 19 elemenata od Si do Pb od kojih su 6 iznad *MDL* (S, K, Ca, Fe, Cu i Zn), a pomoću *PIXE* koncentracije 22 elementa od Na do Pb od kojih su 12 iznad *MDL* (Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu i Zn) te pomoću *LIPM* dobivena je komponenta fine frakcije, crni ugljik (BC). Najveće su koncentracije S i K, dok su najmanje Ni, Br, Sr, i Pb. Vidljivo je vrlo dobro slaganje koncentracija glavnih elemenata, S, K, Ca, Fe, Cu i Zn.

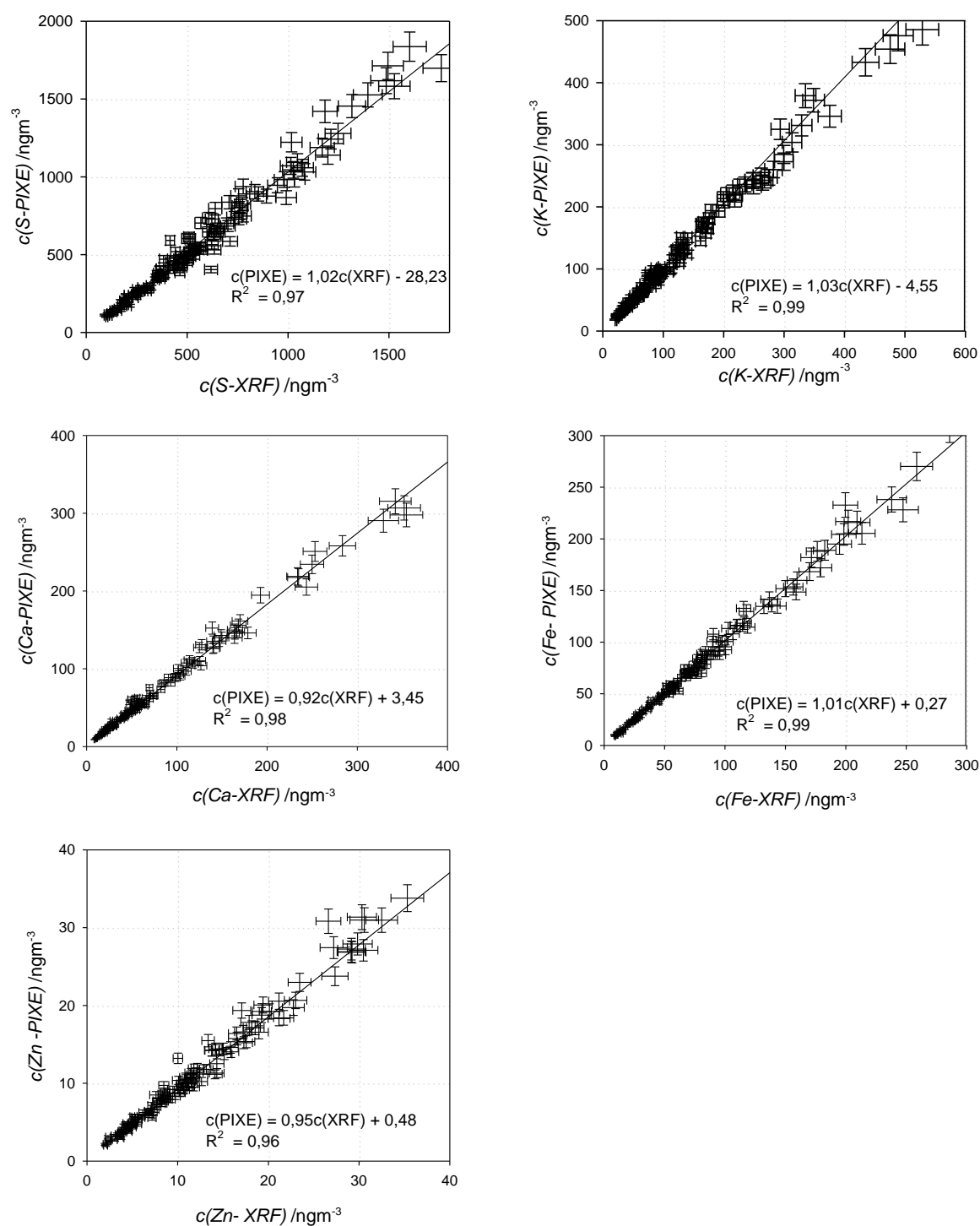
Radi usporedbe rezultata *XRF* i *PIXE* metoda, na slikama 6.13, 6.14 i 6.15 prikazane su koncentracije elemenata, mjerne pogreške i pripadne prosječne donje granice

¹⁴⁵ Tijekom uzorkovanja 2012. godine u dnevno-noćnom ciklusu samo su koncentracije K pokazale vidljive promjene tijekom dana i noći.

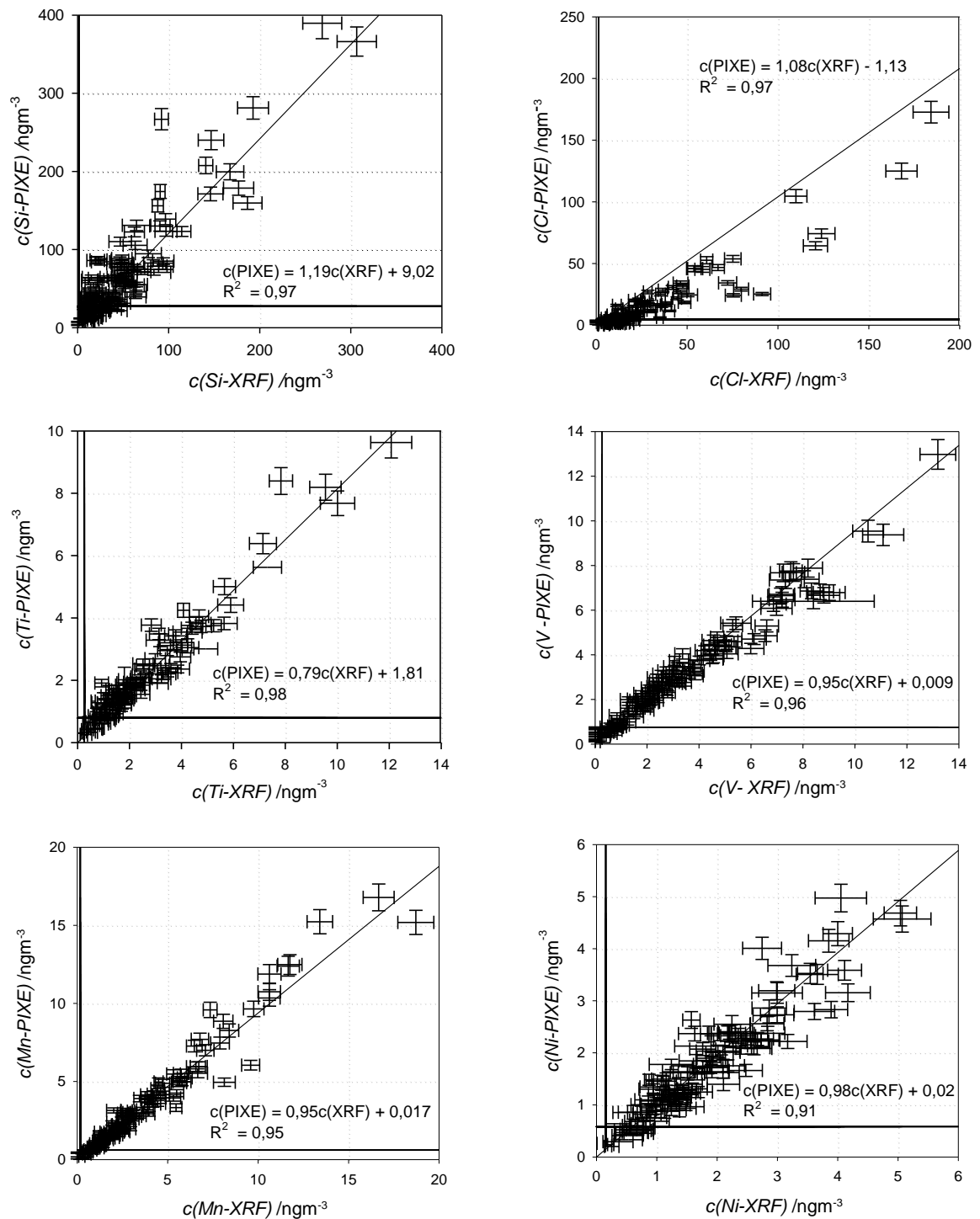
detekcije. Nisu prikazane izmjerene koncentracije iznad $+4\sigma$ (Sl. 4.3) jer grupiraju podatke na nižim koncentracijama pa grafovi gube preglednost. Vrlo dobro slaganje metoda vidljivo je za glavne elemente S, K, Ca, Fe i Zn.

Tablica 6.4. Medijani, donji (Q1) i gornji (Q3) kvartili te maksimumi koncentracija dobivenih pomoću PIXE i LIPM te XRF tehnika za 138 uzoraka iz „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine

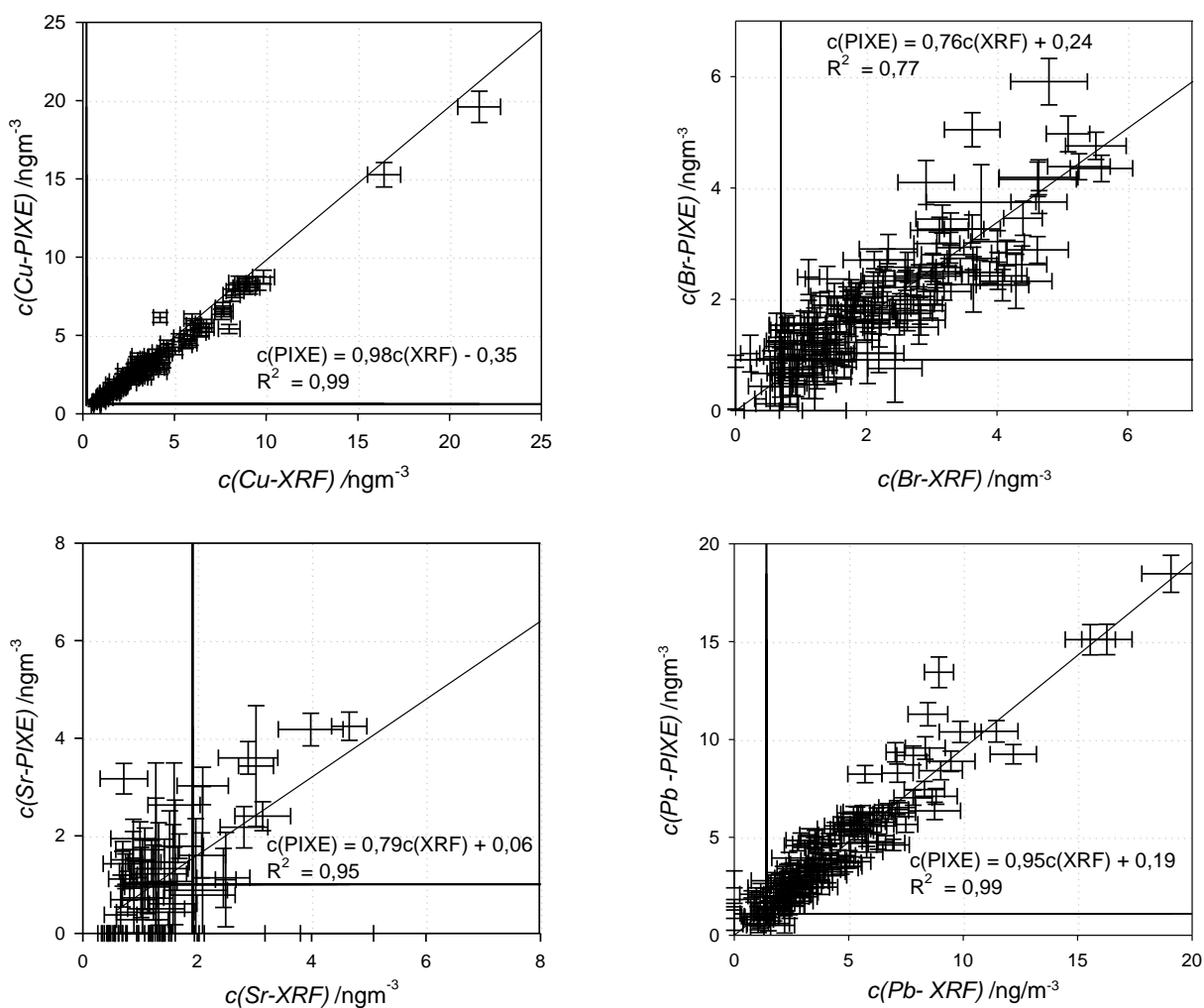
c/ ngm ⁻³	PIXE					XRF+LIPM				
	Element	N(138)	Q1	MED	Q3	MAX	N(138)	Q1	MED	Q3
Na	138	27,1	46,2	76,7	549,3					
Mg	138	6,5	10,3	17,6	140,1					
Al	138	10,48	18,69	32,48	560,1					
Si	138	21,7	41,9	78,8	1560,6	72	14,59	30,21	62,27	1349,98
P	35	0,00	0,63	2,47	28,75	53	2,78	5,92	8,57	18,16
S	138	286,31	495,80	787,39	2634,64	138	308,22	503,06	755,70	2627,58
Cl	127	2,85	6,70	19,02	784,35	126	9,37	16,79	35,77	771,20
K	138	57,41	89,08	171,05	2651,64	138	59,45	88,91	172,18	2537,37
Ca	138	26,76	51,44	99,90	590,38	138	27,81	53,16	109,49	643,41
Sc	4	0,00	0,10	0,43	3,10	62	0,00	0,74	1,36	3,58
Ti	135	0,84	1,57	2,47	29,26	107	0,92	1,72	3,21	38,33
V	133	0,97	2,54	4,27	34,89	112	0,92	2,41	4,59	38,68
Cr	101	0,25	0,46	0,70	2,61	95	0,52	0,87	1,30	3,78
Mn	138	1,17	2,12	4,16	40,05	129	1,32	2,45	4,50	43,28
Fe	138	39,57	69,20	106,11	385,85	138	37,83	68,38	101,32	394,20
Co	13	0,12	0,27	0,52	1,85	25	0,00	0,00	0,48	1,76
Ni	138	0,86	1,40	2,26	12,84	117	0,76	1,40	2,29	11,41
Cu	138	1,50	2,45	3,82	150,14	138	1,70	2,92	4,28	151,24
Zn	138	5,55	9,33	15,06	59,22	138	5,63	10,21	15,85	69,26
Br	119	1,07	1,80	2,48	7,22	114	1,18	2,00	3,06	8,26
Sr	15	0,00	0,00	1,25	40,56	41	0,00	0,68	1,13	48,63
Pb	120	2,15	3,43	5,58	403,72	130	2,21	3,44	5,55	423,42
BC							2288,8	2751,8	3182,8	7059,8



Slika 6.13. Usporedba XRF i PIXE koncentracija i pripadnih pogrešaka glavnih elemenata S, K, Ca, Fe i Zn za period uzorkovanja od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine



Slika 6.14. Usporedba XRF i PIXE koncentracija, pripadnih pogrešaka i donjih granica detekcije elemenata u tragovima Si, Cl, Ti, V, Mn i Ni za period uzorkovanja od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine

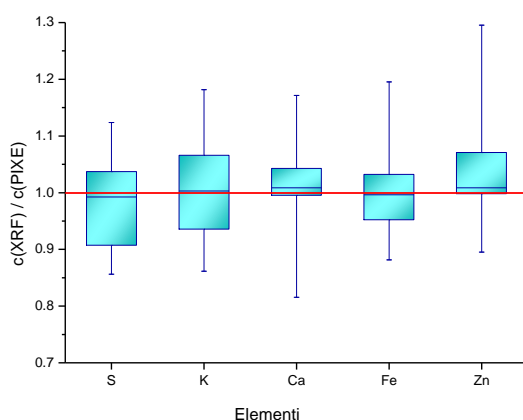


Slika 6.15. Usporedba XRF i PIXE koncentracija, pripadnih pogrešaka i donjih granica detekcije elemenata u tragovima Cu, Br, Sr i Pb za period uzorkovanja od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine

Iz koeficijenata pravaca regresije ovisnosti PIXE i XRF koncentracija glavnih elemenata¹⁴⁶ vidljivo je da su izmjerene XRF i PIXE koncentracije S, K i Fe u

¹⁴⁶ Iz koeficijenata pravaca regresije ovisnosti PIXE i XRF koncentracija glavnih elemenata za S (1,08), K (1,03) i Fe (1,01) slijedi da su izmjerene XRF i PIXE koncentracije u izvrsnom slaganju. Međutim, koeficijenti pravaca ovisnosti PIXE i XRF koncentracija za Ca (0,87) i Fe (0,91) pokazuju da su XRF koncentracije veće, negoli PIXE za isti uzorak.

izvrsnom slaganju, a Ca i Zn u vrlo dobrom¹⁴⁷. Relativne pogreške *XRF* koncentracija glavnih elemenata kreću od 6,2% (S) do 7,3% (Zn), a relativne pogreške *PIXE* koncentracija od 5,9% (S) do 5,95% (Zn). Relativne pogreške za glavne elemente niže su u *PIXE* analizi. Donje granice detekcije glavnih elemenata nisu prikazane na grafovima jer nisu uočljive¹⁴⁸.



Slika 6.16. Box-whisker plot omjera *XRF* i *PIXE* koncentracija glavnih elemenata za uzorke prikupljene u Luka Rijeka od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine

Dodatno su prikazani omjeri koncentracija glavnih elemenata kao box-whisker plotovi. Iz slike 6.16 slijedi da su medijani omjera koncentracija glavnih elemenata blizu 1, a rasponi omjera su u intervalu od 0,58 do 0,65¹⁴⁹.

Iz koeficijenta smjera pravaca ovisnosti *PIXE* i *XRF* koncentracija elemenata u tragovima (Sl. 6.14 i Sl. 6.15)¹⁵⁰ vidljivo je da su *PIXE* koncentracije veće za Si, a manje za Ti, V, Mn, Ni, Cu, Br, Sr i Pb za 2% do 13%. Relativne pogreške *XRF*

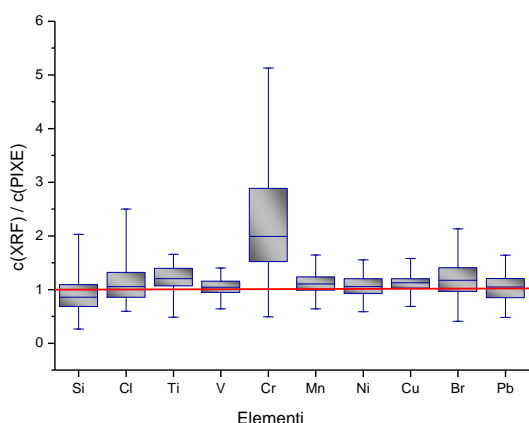
¹⁴⁷ Prosječne *XRF* koncentracije Ca veće su za 8%, a Zn za 5% prema prosječnim *PIXE* koncentracijama.

¹⁴⁸ MDL-*XRF*(S) = 4,4 ngm⁻³, c_{sr}(S) = 598,6 ngm⁻³ što znači da pravac MDL nije uočljiv na grafu.

¹⁴⁹ Najmanji rasponi podataka za omjere *XRF* i *PIXE* koncentracija su za S (0,65), K (0,58), Ca (0,6), Fe (0,6) i Zn (0,63).

¹⁵⁰ Iz koeficijenta smjera pravaca ovisnosti *PIXE* i *XRF* koncentracija elemenata u tragovima vidljivo je da su *PIXE* koncentracije veće za Si (1,19) i Cl (1,08), a manje za Ti (0,79), V (0,95), Mn (0,95), Ni (0,98), Cu (0,98), Br (0,76), Sr (0,79) i Pb (0,95).

koncentracija elemenata u tragovima kreću se od 12,6% (Cu) do 37,4% (P), a relativne pogreške *PIXE* koncentracija od 6,4% (Si) do 25,1% (Br). Većina koncentracija elemenata u tragovima je iznad MDL, osim koncentracija Sr (Sl.6.14 i Sl. 6.15). Donje granice detekcije prikazane su paralelno s pripadnim osima. MDL-ovi elemenata u tragovima za *PIXE* tehniku su uglavnom niži od pripadnih MDL-ova za *XRF* tehniku (osim za Pb).



Slika 6.17. Box-whisker plot omjera *XRF* i *PIXE* koncentracija elemenata u tragovima uzoraka prikupljenih u Luka Rijeka od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine

Na slici 6.17¹⁵¹ vidljivi su najmanji rasponi podataka za omjere koncentracija V, Mn, Ni, Cu, a najveći za Cr¹⁵². Najbliži medijani broju 1 su za omjere koncentracija Cl, V, Mn, Ni, Cu i Pb. Najveće odstupanje medijana od broja 1 su za omjere koncentracija Cr. To znači da su relativno dobra slaganja *XRF* i *PIXE* koncentracija V, Mn, Ni i Cu. *XRF* i *PIXE* koncentracije Cr se najviše razlikuju što je uzrokovano niskim koncentracijama¹⁵³.

¹⁵¹ Omjeri *XRF* i *PIXE* koncentracija izračunati su za koncentracije iznad ½ MDL. Nisu uzete u račun omjera koncentracije P, Sc i Co zbog velikih pogrešaka mjerenja.

¹⁵² Raspon podatka za Cr iznosi 4,64.

¹⁵³ Prosječna *XRF* koncentracija Cr iznosi $(1 \pm 0,7) \text{ ngm}^{-3}$ ($\text{MDL-XRF}(\text{Cr}) = 0,66 \text{ ngm}^{-3}$), a prosječna *PIXE* koncentracija Cr iznosi $(0,6 \pm 0,5) \text{ ngm}^{-3}$ ($\text{MDL-PIXE}(\text{Cr}) = 0,39 \text{ ngm}^{-3}$).

6.5. Okolišna analiza *XRF* i *PIXE* koncentracija fine frakcije aerosola uzorkovane u „Luka Rijeka“

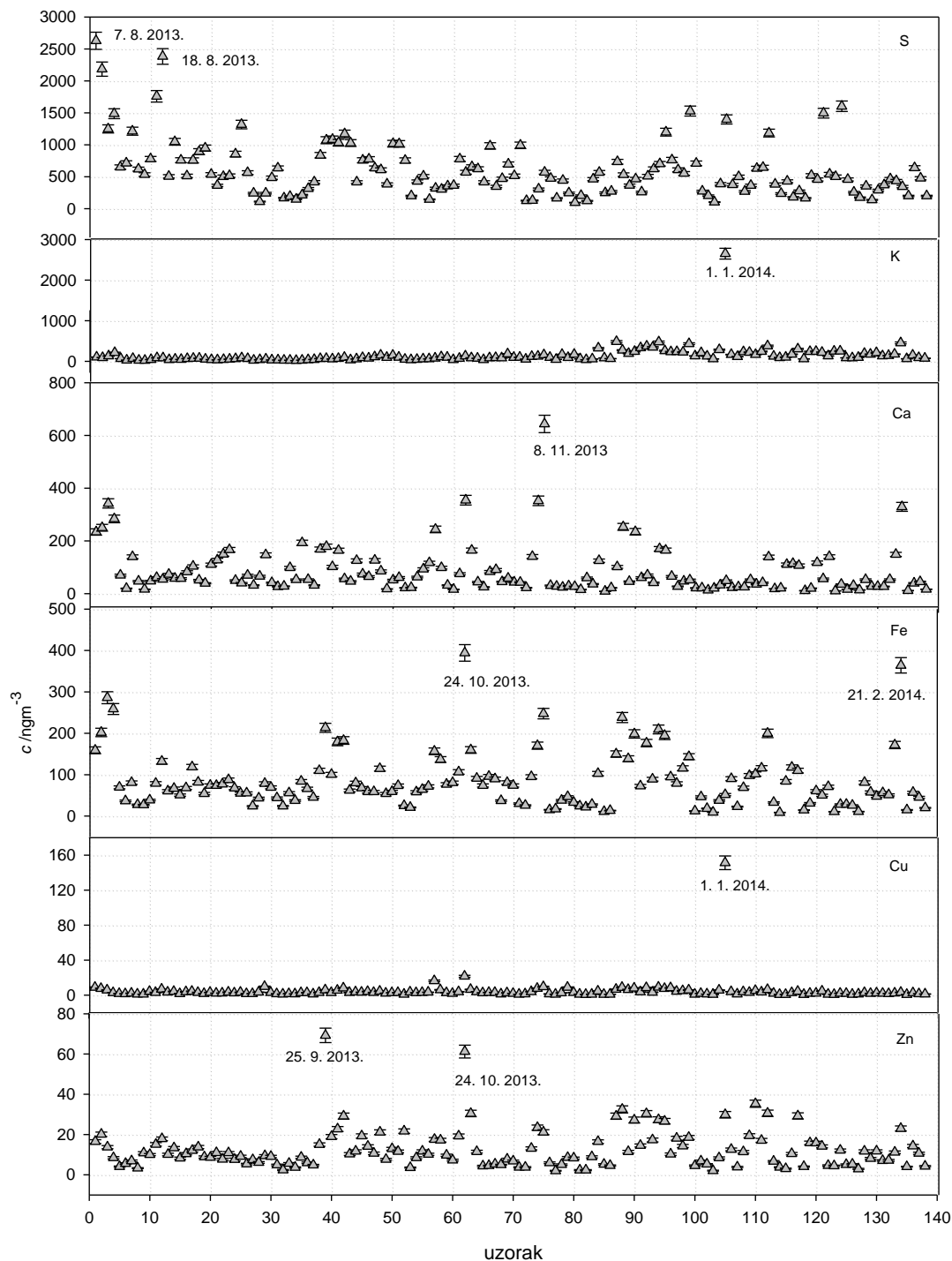
Okolišna analiza podrazumijeva povezivanje trenda kretanja izmjerenih koncentracija s urbanim i vremenskim uvjetima te identificiranje i kvantificiranje izvora elemenata u $PM_{2,5}$ frakciji.

Izuzetno je kompleksno istražiti uzroke promjena koncentracija u gradu na području „Luka Rijeka“ jer je puno različitih izvora zagađenja poput izgaranja fosilnih goriva za pogon brodova, kamiona i ostalih lučkih transportnih sredstva, zatim za pogon automobila, autobusa, motora te za pogon i proizvodnju u industrijskim postrojenjima u bližoj okolini (TE Rijeka i INA rafinerija nafte). Na promjene koncentracija uvelike utječu fizikalno–kemijski uvjeti poput brzine i smjera vjetra, temperature i vlažnosti. Stoga su za period uzorkovanja prikupljeni podaci o intenzitetu prometa¹⁵⁴, satni podaci o brzini i smjeru vjetra¹⁵⁵ kao i podaci o koncentracijama $PM_{2,5}$ i PM_{10} frakcija¹⁵⁶. Na slikama 6.18, 6.19 i 6.20 prikazani su trendovi promjena *XRF* koncentracija.

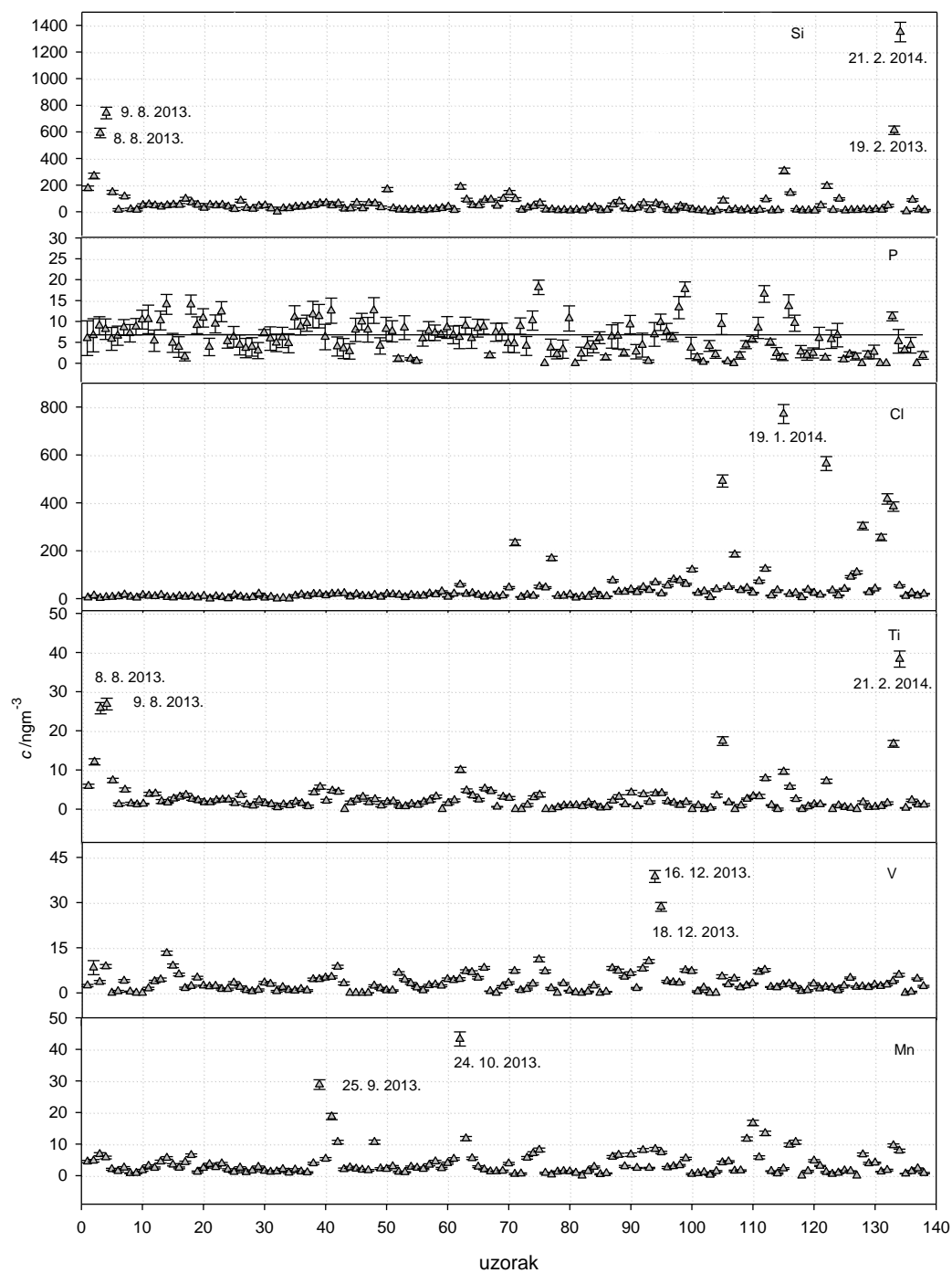
¹⁵⁴ Podaci o broju vozila preuzeti su od Rijeka prometa d.d.

¹⁵⁵ Podaci o brzini i smjeru vjetra preuzeti su od Državnog hidrometeorološkog zavoda.

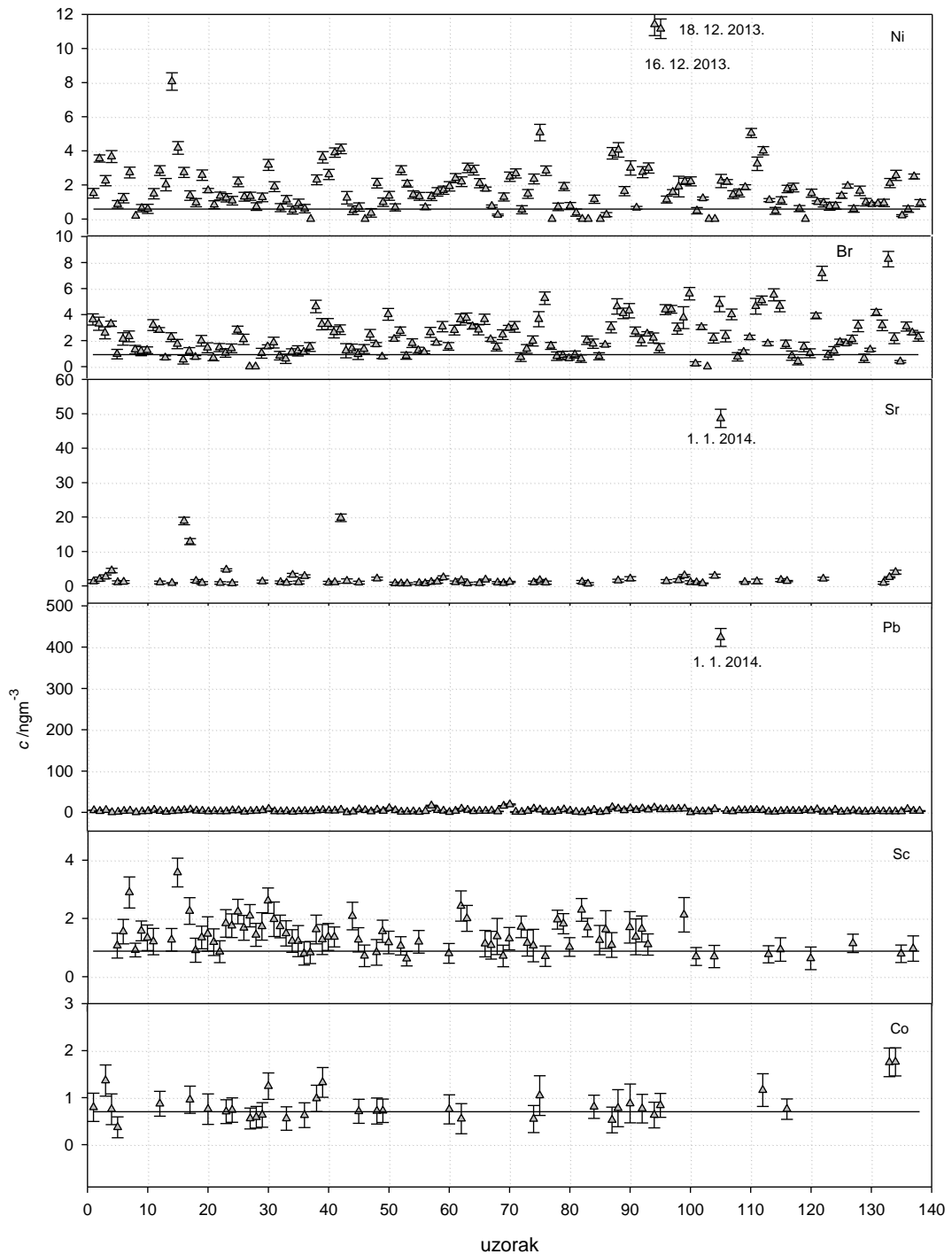
¹⁵⁶ Koncentracije PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija preuzete su od Nastavnog zavoda za javno zdravstvo PGŽ. Koncentracije PM_{10} frakcije preuzete su od Državne mreže za trajno praćenje kvalitete zraka s mjerne postaje „Rijeka 1“.



Slika 6.18. Trend promjena XRF koncentracija s ukupnim pogreškama u ngm⁻³ glavnih elemenata za uzorke prikupljene od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine



Slika 6.19. Trend promjena XRF koncentracija s ukupnim pogreškama i MDL u ngm⁻³ elemenata u tragovima uzoraka prikupljenih od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine

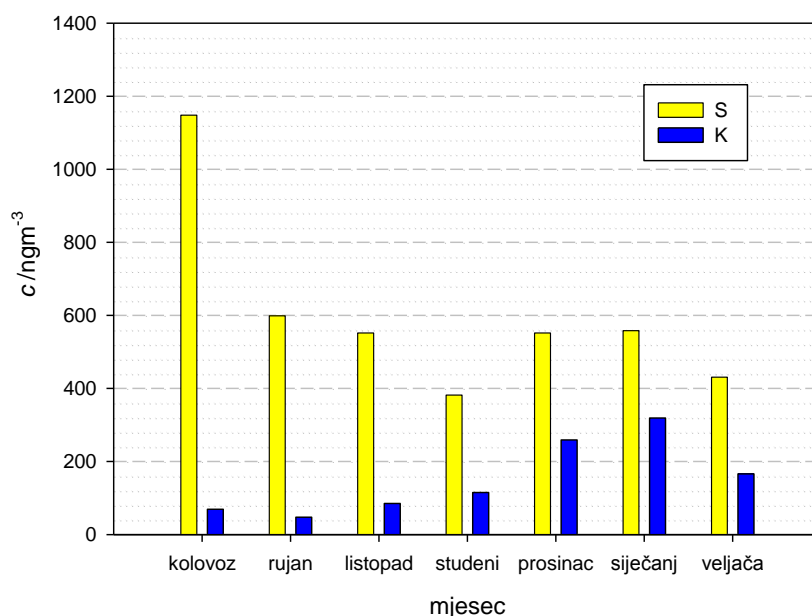


Slika 6.20. Trend promjena XRF koncentracija s ukupnim pogreškama i MDL-ovima u ngm^{-3} elemenata u tragovima za uzorke prikupljene od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine

Među izmjerenim koncentracijama, jedino koncentracije S i K pokazuju sezonske promjene. Izmjerene koncentracije sumpora su veće ljeti, nego zimi (Sl.6.21). Razlog

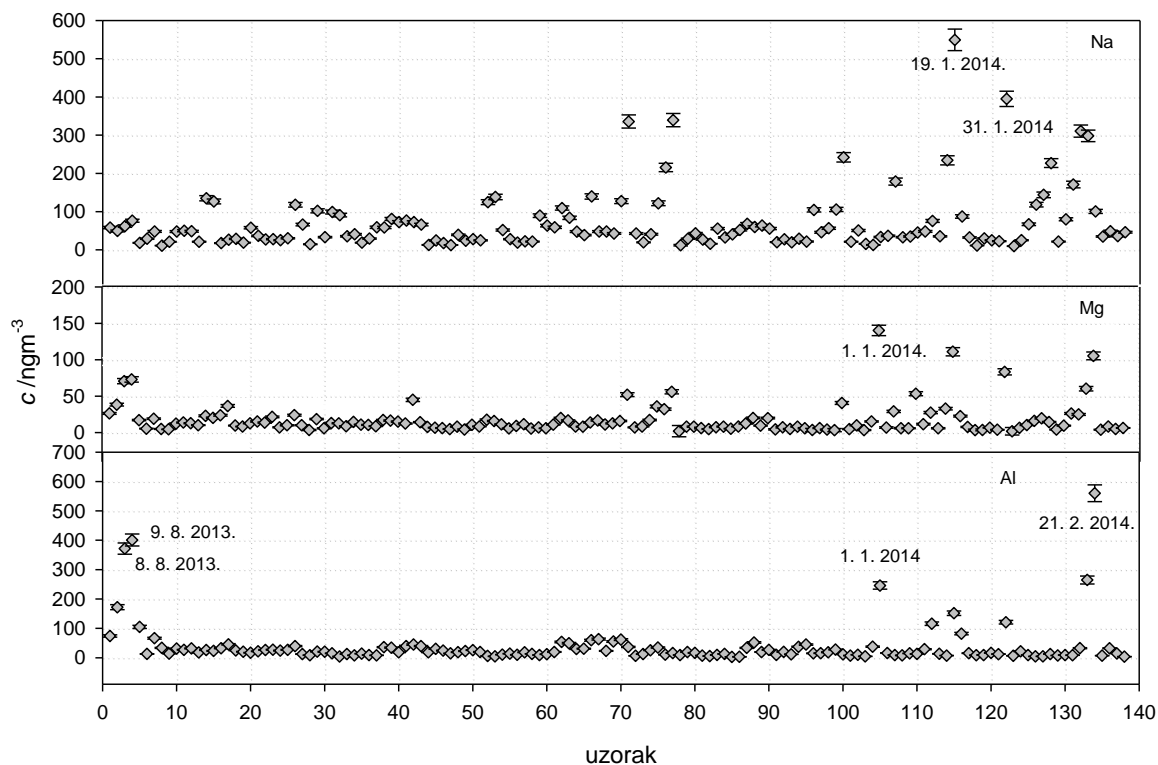
tome su veće temperature i jače sunčevo zračenje koje pogoduje fotokemijskim reakcijama pretvorbe SO_2 u sulfate. Prosječna mjesečna koncentracija S u kolovozu u odnosu na ostale mjeseci bila je za 1,9 do 3 puta veća. U studenom su izmjerene niže koncentracije S, a uzroci su neaktivnosti industrijskih kompleksa, TE Rijeka i INA rafinerija nafte.

Nasuprot tome, izmjerene koncentracije kalija su veće zimi, nego ljeti. Prosječna mjesečna koncentracija K u siječnju u odnosu na ostale mjeseci bila je za 1,2 do 6,7 puta veća. Razlog većih koncentracija K smatra se grijanje na drva u domaćinstvima.



Slika 6.21. Mjesečni prosjeci koncentracija sumpora i kalija u ngm^{-3}

Na slici 6.22 prikazani su trendovi promjena PIXE koncentracija Na, Mg i Al. Prema promjenama koncentracija ovih elemenata može se pratiti djelovanje vjetra koji ih podiže s morske površine (Na, Mg) i tla (Al).



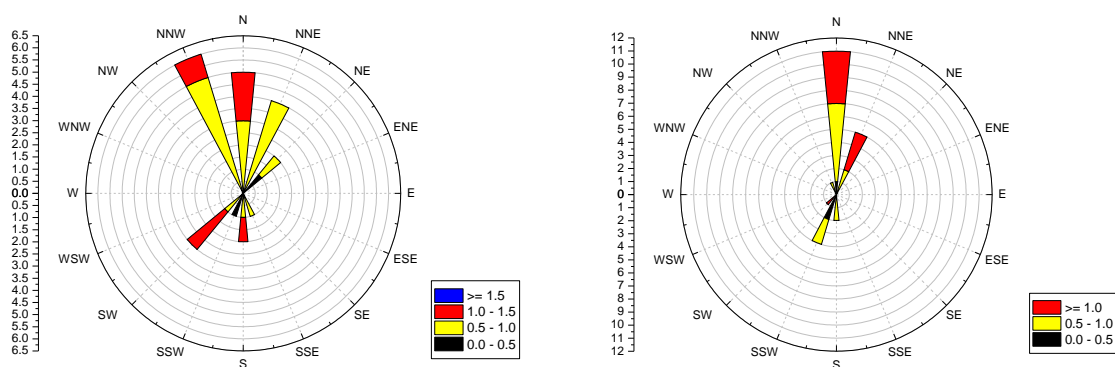
Slika 6.22. Trend promjena PIXE koncentracija Na, Mg i Al s ukupnim pogreškama

Na svakom pojedinačnom grafu označeni su datumi s gornjim ekstremima koncentracija:

- a) 6. 8. 2013. (S),
- b) 8. i 9. 8. 2013. (Al, Si, Ti),
- c) 18. 8. 2013. (S),
- d) 25. 9. 2013. (Mn, Zn),
- e) 24. 10. 2013. (Fe, Mn, Zn),
- f) 8. 11. 2013. (Ca, P),
- g) 16. i 18. 12. 2013. (V, Ni),
- h) 1. 1. 2014. (Mg, K, Cu, Sr, Pb),
- i) 19. 1. 2014. (Na, Cl),
- j) 21. 2. 2014. (Al, Si, Ti),
- k) 21. 2. 2014. (Al, Si, Ti, Fe).

Veliko povećanje koncentracija Mg (8,6x), Al (36,9x), Cl (18,9x), K (21x), Ti (6,5x), Cu (47,3x), i Pb (96x) u odnosu na pripadne prosječne koncentracije zabilježeno je 1. siječnja 2014. godine kao posljedica aktivnosti tijekom dočeka Nove godine, poput gradskog i lokalnih vatrometa, uporabe petardi i ostalih zapaljivih sredstava.

Omjer izmjerenih koncentracija V i Ni iznosi $1,87 \pm 0,78$ što dokazuje da su nastali tijekom izgaranja teškog plinskog ulja (industrija, brodovi, kamioni te druga teška transportna sredstva) [66]. Preduvjeti gornjim ekstremima V i Ni¹⁵⁷ (16. i 18. 12. 2013.) su niske brzine vjetra ($< 1 \text{ ms}^{-1}$).



Slika 6.23. Ruže smjera i brzine vjetrova za 16. i 18. 12. 2013. godine

Na slici 6.23 prikazana je učestalost satnih brzina u zadanim intervalima ($0 - 0,5 \text{ ms}^{-1}$; $0,5 - 1 \text{ ms}^{-1}$; $1 - 1,5 \text{ ms}^{-1}$; $>1,5 \text{ ms}^{-1}$) za određeni smjer vjetra. Vidljivo je da su satne brzine vjetra u intervalu od $0,5 \text{ ms}^{-1}$ do 1 ms^{-1} najučestalije pa su 16. 12. 2013. ponovljene 16 puta u 24h, a 18. 12. 2013. godine 13 puta. Vidljiva je dominacija sjevernih vjetrova. U prosincu je rafinerija nafte radila kontinuirano, lučki promet je bio približno konstantan, a TE Rijeka je radila osam dana od 11. do 14. 12. 2013. te od 16. do 19. 12. 2013. godine. Zbog nižih brzina vjetra emisije iz termoelektrane su se mogle više akumulirati u zraku 16. i 18. 12. 2013., nego preostale dane¹⁵⁸.

¹⁵⁷ Najveća izmjerena koncentracija V je za 10,8 puta, a najveća izmjerena koncentracija Ni je za 6,4 puta veća od pripadne prosječne koncentracije V odnosno Ni.

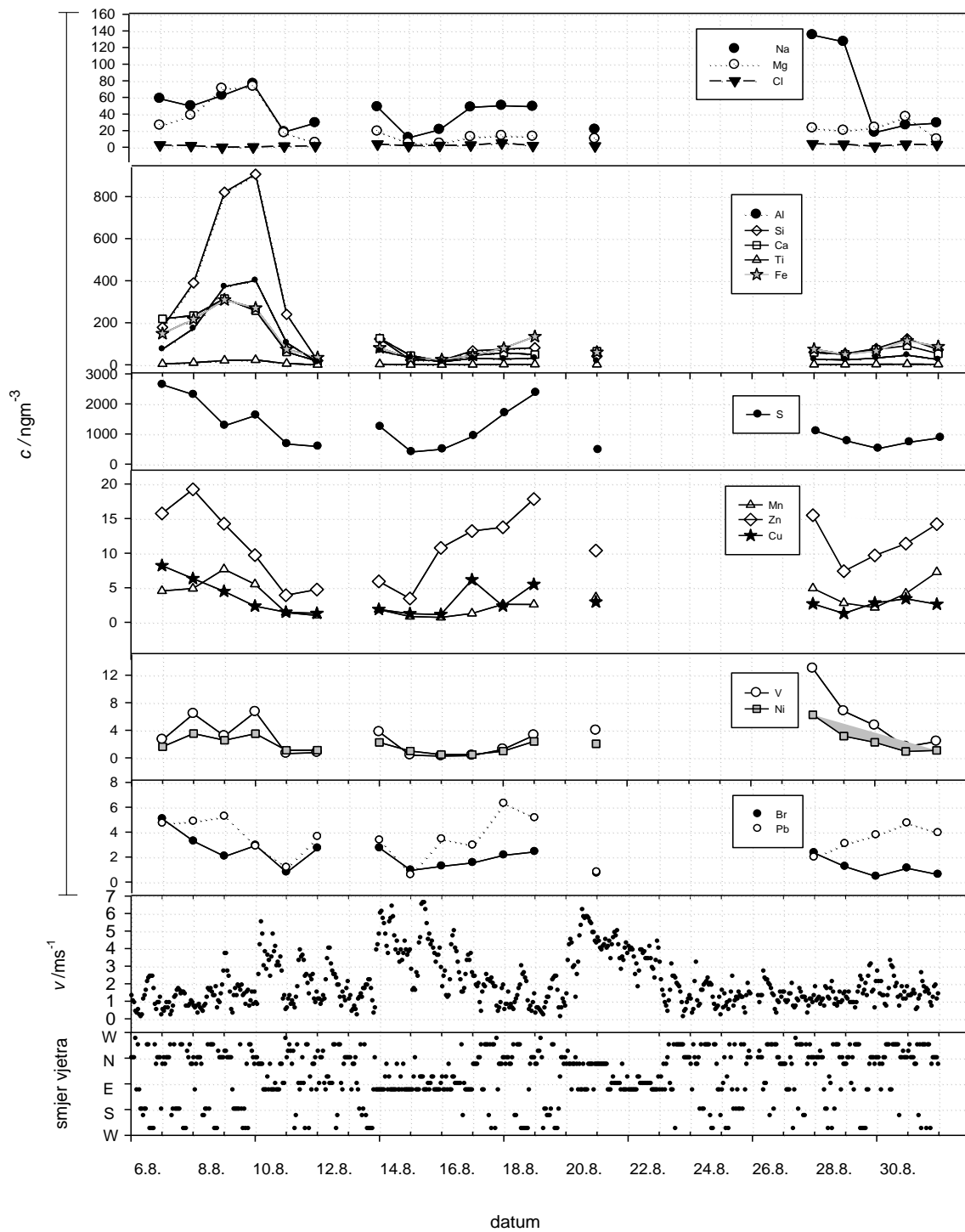
¹⁵⁸ Prosječne brzine vjetra su iznosile $1,4 \text{ ms}^{-1}$ (14. 12. 2013.), $0,7 \text{ ms}^{-1}$ (16. 12. 2013.) te $0,8 \text{ ms}^{-1}$ (18. 12. 2013.).

Za gornje ekstreme sumpora (6. i 18. 8. 2013.) termoelektrana nije odgovorna jer je radila u kolovožu samo od 19. do 23. 8. 2013. godine. S druge strane rafinerija nafte je radila kontinuirano, a lučki promet je bio manje-više stalan.

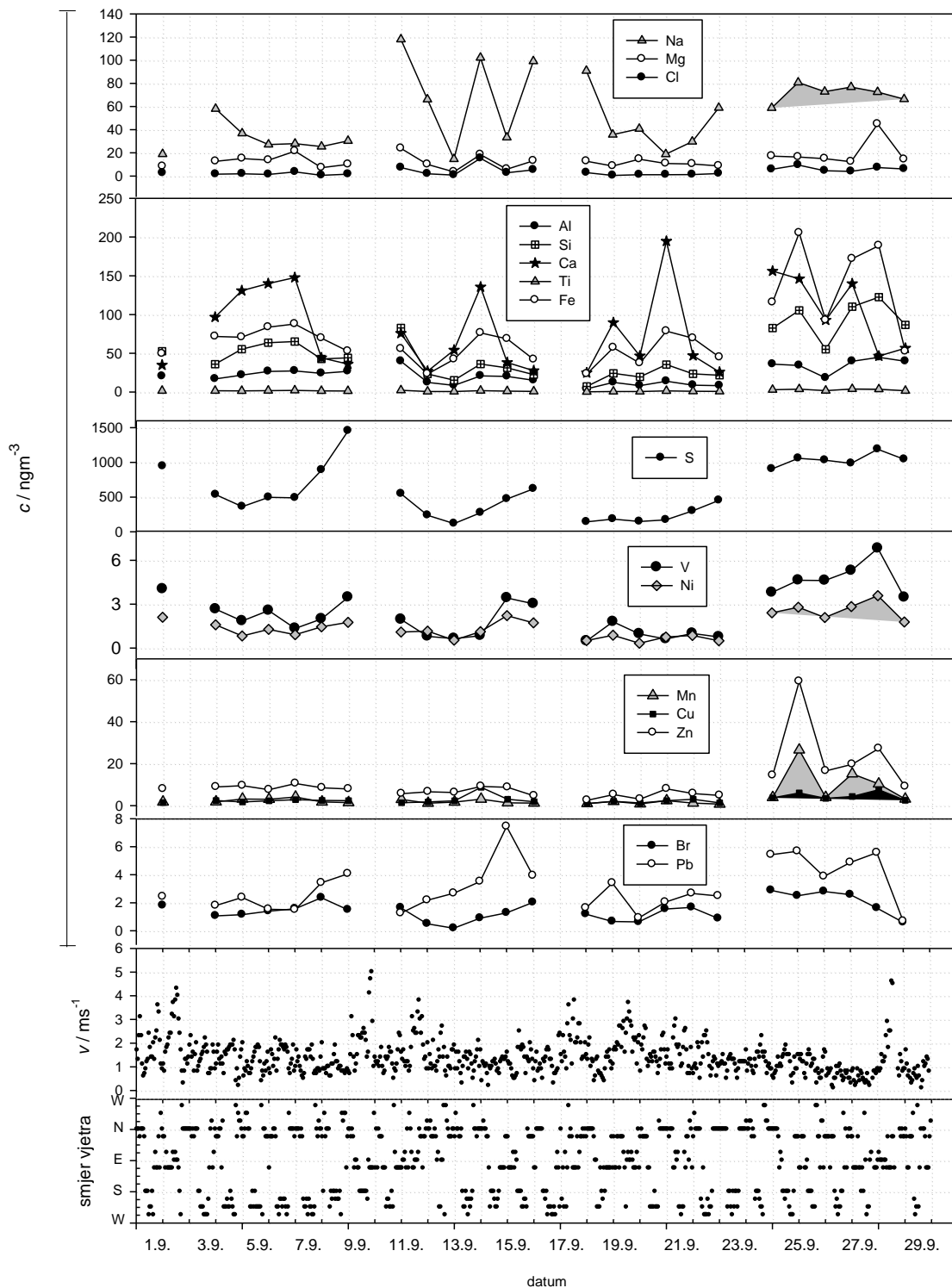
Radi pronalaženja odgovora na pitanja koji su uzroci povećanja koncentracija elemenata korištene su PIXE koncentracije¹⁵⁹ zbog većeg broja izmjerenih elemenata (od Na do Pb). Radi što preciznije okolišne analize, elementi su grupirani prema prirodnom ili antropogenom porijeklu te su odvojeni prema mjesecima. Dodani su grafovi satnih brzina i smjera vjetera, dnevnog broja vozila i koncentracija crnog ugljika (BC). S obzirom da je nekoliko dana u promatranom razdoblju zabilježena kiša, njezin utjecaj na smanjenje koncentracija je opisan u tekstu koji slijedi.

Tjedni ciklus uzorkovanja aerosola trajao je šest dana tjedno (od utorka do nedjelje) tijekom kolovoza, rujna i listopada. Na slici 6.24 vidljivi se dani (21. - 25. 8. 2013.) bez podataka. Razlog tomu su problemi u eksperimentalnom radu. Tijekom uzorkovanja, zamijenjena je pumpa i ispravljač, te je dva puta prekinut strujni krug zbog nestanka električne energije i obilne kiše. Do nestanka električne energije dolazilo je zbog nevremena i grmljavine. Problemi u eksperimentalnom radu, uzrokovali su prelazak na niži tjedni ciklus uzorkovanja, svaki drugi dan (ponedjeljak, srijeda, petak i nedjelja).

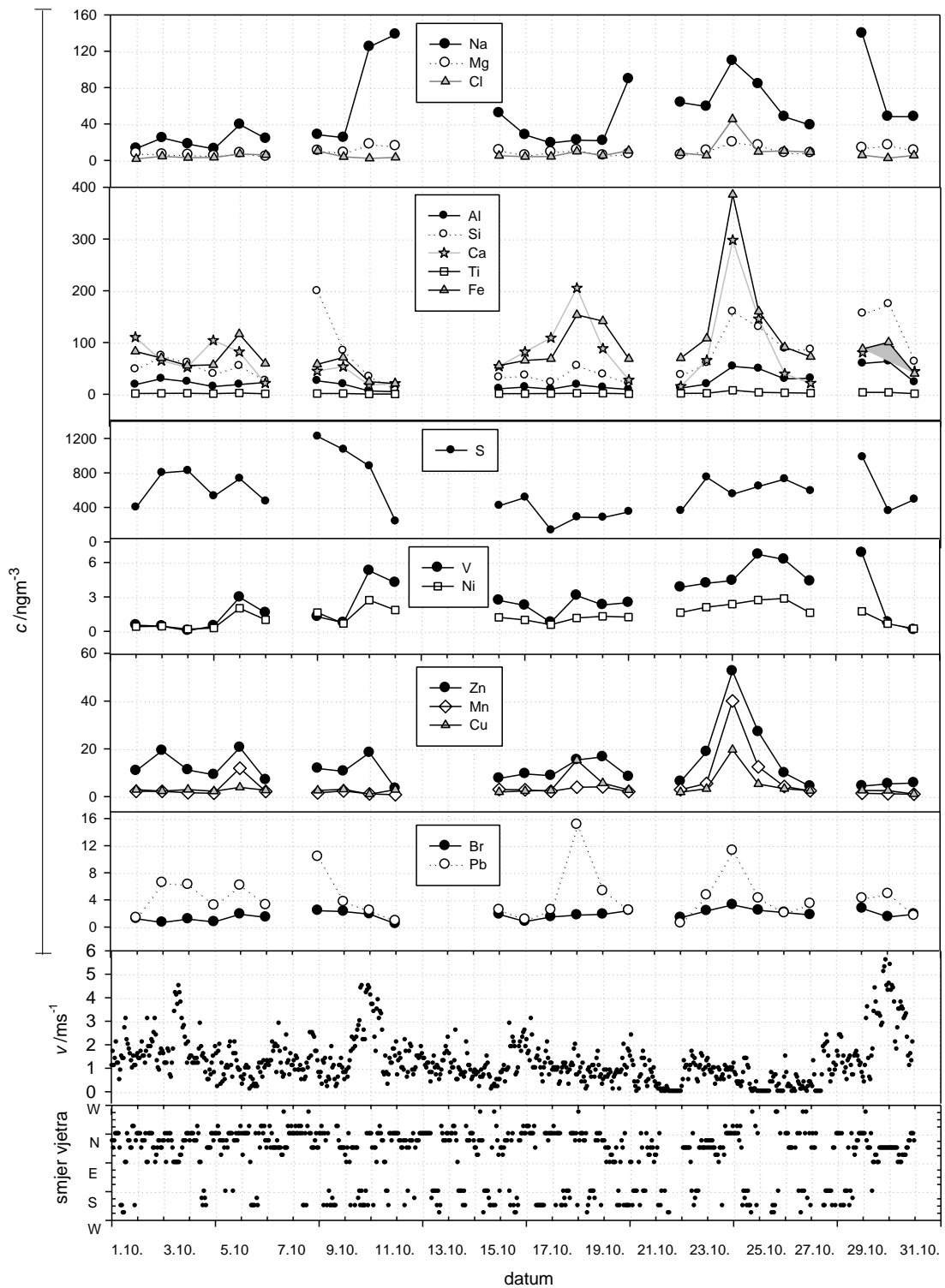
¹⁵⁹ XRF i PIXE koncentracije su u vrlo dobrom slaganju (Slike 6.13, 6.14 i 6.15).



Slika 6.24. Trend promjena elementnih koncentracija te brzina i smjera vjetrova u kolovozu 2013. godine

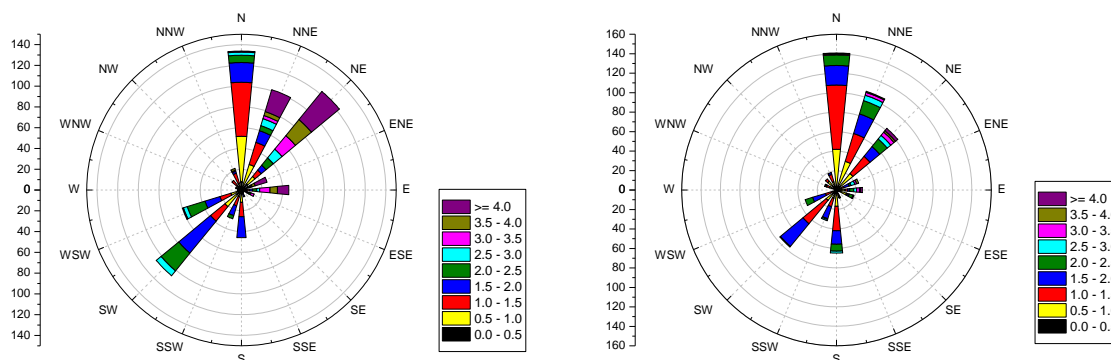


Slika 6.25. Trend promjena elementnih koncentracija te brzina i smjera vjetrova u rujnu 2013. godine



Slika 6.26. Trend promjena elementnih koncentracija te brzina i smjera vjetrova u listopadu 2013. godine

Na svim grafovima os smjera vjetra započinje i završava na zapadu (W). Razlog takvog prikazivanja je u najboljem prezentiranju smjera vjetrova na riječkom području zbog dominantnosti sjevernih i južnih vjetrova¹⁶⁰ (Sl. 6.27).



Slika 6.27. Primjeri ruža smjera i brzine vjetrova (lijevo) za kolovoz i (desno) za rujan 2013. godine

Na slikama 6.24, 6.25 i 6.26 elementi su grupirani u komponente fine frakcije pa su redom od gornjeg prema donjem grafu prikazani trendovi promjena elemenata u morskom aerosolu (Na, Mg i Cl), zemljanoj prašini (Al, Si, Ca, Ti i Fe), sulfatima (S), produktima trošenja guma i kočnica (Mn, Cu i Zn), produktima izgaranja teškog plinskog ulja (Ni, V) te produktima izgaranja goriva (Pb i Br). Pri uspoređivanju promjena elementnih koncentracija s brzinom i smjerom vjetra javljaju se problemi uzrokovani nestalnošću brzine i smjera vjetra na riječkom području. Puno je slučajeva promjena brzina i smjerova vjetra tijekom dana i noći što znači da uzorkivač tijekom 24 h prikuplja sav zrak te se dobiva uzorak sa elementima sadržanim u svim zračnim masama. Najveći problem u ovakvoj situaciji je određivanje otiska izvora u slučaju uprosječivanja brzina i smjerova vjetrova. Stoga su na grafovima prikazane satne brzine i smjerovi vjetra kako bi se moglo pratiti koji vjetrovi povećavaju koncentracije određenih elemenata.

¹⁶⁰ Na slici 6.27 (lijevo) vidljiva je učestalost satnih brzina u određenom intervalu pa su u kolovozu najučestalije brzine vjetra u intervalu od 1 do 1,5 ms⁻¹ (162/739), zatim od 0,5 do 1 ms⁻¹ (140/739) te od 1,5 do 2 ms⁻¹ (137/739).

Kad se usporede brzina i smjer vjetra s koncentracijama elemenata tijekom kolovoza 2013. godine (Sl. 6.24) slijedi:

- sjevernjak ($1 - 3 \text{ ms}^{-1}$) je povećao koncentracije Al, Si, Ca, Ti i Fe (6. - 9. 8., 15. - 18. 8., 29. i 30. 8.), a smanjio koncentracije S, Cu, Zn i Br (6. - 9. 8., 29. 8.), te V i Ni (29. 8.),
- sjevernjak ($\approx 6 \text{ ms}^{-1}$) je smanjio koncentracije svih elemenata, osim V i Ni (20. 8.),
Napomena: Od 19. do 24. 8. 2013. godine radila je TE Rijeka pa može biti uzrokom povećanih koncentracija V i Ni za vrijeme jakog sjevernjaka.
- jugozapadnjak ($2,5 - 3 \text{ ms}^{-1}$) je povećao koncentracije S i Cu (6. i 18. 8.), zatim povećao koncentracije Mn i Zn (31. 8.) a smanjio koncentracije Pb i Br (31. 8.),
- južnjak ($< 2 \text{ ms}^{-1}$) je povećao koncentracije Na i Mg (6. - 9. 8.),
- istočnjak ($< 2 \text{ ms}^{-1}$) je povećao koncentracije Na, V i Ni (27. - 28. 8.),
- istočnjak (6 ms^{-1}) je smanjio koncentracije svih elemenata (14. - 15. 8.)¹⁶¹.

U kolovozu 2013. godine slabi sjevernjak je povećao koncentracije Al, Si, Ca, Ti i Fe za 2 do 5 puta, a slabi južnjak je povećao koncentracije Na za 1,5 i Mg za 2,8 puta. S obzirom na položaj grada, sjeverni vjetrovi donose čestice zemljane prašine, a južni čestice morskog aerosola.

¹⁶¹ Usporedba brzina i smjer vjetra s promjenama elementarnih koncentracija u kolovozu 2013. godine:

- 6. 8. zabilježen je jugozapadnjak ($2,5 \text{ ms}^{-1}$) te su izmjerene najveće koncentracije S,
- od 6. do 9. 8. zabilježeni su sjeverni vjetrovi (N, NE) noću i južni vjetrovi danju (S, SSW); dnevni vjetrovi su bili jači (2 ms^{-1}); izmjerene su veće koncentracije Al, Si, Ca, Ti i Fe zbog sjevernih vjetrova te veće koncentracije Na i Mg zbog južnih vjetrova,
- od 10. do 13. 8. zabilježen je jak istočni vjetar ($4,8 \text{ ms}^{-1}$) što je uzrokovalo pad koncentracija,
- od 14. do 17. 8. smanjila se brzina vjetra od 6 ms^{-1} (E) do 1 ms^{-1} (N) što je uzrokovalo porast koncentracija,
- 18. 8. zabilježen je sjeverni vjetar ujutro i noću (1 ms^{-1}) što je uzrokovalo povećanje koncentracija Fe, Si i Ca; zabilježen je jugozapadnjak danju (3 ms^{-1}) što je uzrokovalo velike koncentracije S,
- 20. 8. zabilježen je dominantno sjeverni vjetar (6 ms^{-1}) što je uzrokovalo pad koncentracija ,
- od 27. do 28. 8. zabilježen je period sjevernih vjetrova ujutro i noću te istočnih danju; dnevni vjetrovi su bili jači te su izmjerene veće koncentracije Na, V, Ni te Zn;
- 29. 8. zabilježen je sjeverni vjetar (3 ms^{-1}) te su izmjerene veće koncentracije Al, Si, Ca, Ti i Fe te Mn, Zn i Pb, te niže koncentracije S, V i Ni,
- 30. 8. zabilježen je sjeverni vjetar noću (2 ms^{-1}) i sjeverozapadnjak (4 ms^{-1}) danju pa su izmjerene veće koncentracije Si, Ca, Fe te Mn, Zn, Pb i Br
- 31. 8. zabilježen je jugozapadnjak (3 ms^{-1}) pa su izmjerene veće koncentracije S, V, Ni, Mn i Zn, a niže Pb i Br.

Nadalje, jaki jugozapadnjak je povećao koncentracije S za 4,8 puta, Mn za 1,7 i Zn za 1,3 puta te spustio koncentracije Br za 1,8 i Pb za 1,3 puta. Jugozapadno od grada smještena je TE Plomin na udaljenosti od 50 km pa može biti uzrokom povećanja koncentracija S. Istočnjak je povećao koncentracije V za 1,91 i Ni za 1,97 puta. Istočno od grada nalaze se industrijski pogoni, a u to vrijeme bila je aktivna rafinerija nafte.

Vjetrovi većih brzina smanjuju koncentracije svih elemenata, sjevernjak (6 ms^{-1}) za 2 do 7 puta, a istočnjak (6 ms^{-1}) za 2 do 5 puta.

Kad se usporede brzina i smjer vjetra s elementnim koncentracijama tijekom rujna 2013. godine (Sl. 6.25) slijedi:

- jugozapadnjak ($1,5 \text{ ms}^{-1}$) je povećao koncentracije S, V i Ni (3. - 8. 9., 22. - 28. 9.), zatim povećao koncentracije Na, Mg i Cl (13. 9., 22. - 28. 9.),
- jugoistočnjak ($< 4,5 \text{ ms}^{-1}$) je povećao koncentracije Na (3. 9.) te Na, Mg i Cl (10., 12. i 16. 9.),
- istočnjak (5 ms^{-1}) je povećao koncentracije Na, Cl, Mg (10. - 11. 9., 17. 9.),
- istočnjak (3 ms^{-1}) i kiša¹⁶² smanjili su koncentracije svih elemenata (29. 9.),
- sjevernjak ($< 2,5 \text{ ms}^{-1}$) je povećao koncentracije Al, Si, Ca, Ti i Fe (3. - 8. 9., 13. i 19. 9., 22. - 28. 9.)¹⁶³.

¹⁶² Dana 29. 9. 2013. na mjernoj postaji Kozala (DHMZ) izmjereno je $248,9 \text{ (mm)m}^{-2}$ kiše.

¹⁶³ Usporedba brzina i smjera vjetra s promjenama elementnih koncentracija u rujnu 2013. godine:

- 2. 9. zabilježen je sjeverni vjetar noću (2 ms^{-1}) i jugoistočni vjetar danju ($4,5 \text{ ms}^{-1}$) te su izmjerene veće koncentracije Na,
- od 1. do 9. 9. zabilježeno je jače djelovanje sjevernog vjetra noću ($> 2,5 \text{ ms}^{-1}$), a slabije djelovanje jugozapadnog danju ($1,5 \text{ ms}^{-1}$) što je uzrokovalo veće koncentracije elemenata zemljane prašine (Ca, Fe, Si, Al i Ti) za djelovanja sjevernog vjetra i veće koncentracije S, V, Ni i Pb za djelovanja jugozapadnog vjetra,
- 9. i 11. 9. zabilježen je period povećanih istočnih vjetrova ($\approx 5 \text{ ms}^{-1}$) te su izmjerene veće koncentracije elemenata morskog aerosola (Na, Cl i Mg),
- od 13. 9. zabilježen je jugozapadnjak danju ($1,5 \text{ ms}^{-1}$) koji povećava koncentracije morskog aerosola, a sjevernjak noću (2 ms^{-1}) koji povećava koncentracije elemenata zemljane prašine,
- 17. 9. zabilježen je dominantno istočnjak (4 ms^{-1}) koji povećava koncentracije elemenata morskog aerosola,
- 19. 9. zabilježen je sjevernjak ujutro i noću (4 ms^{-1}) te istočnjak danju ($3,6 \text{ ms}^{-1}$) pa su izmjerene povećane koncentracije zemljane prašine,

U rujnu 2013. godine jugozapadnjak je povećao koncentracije S za 2,7 puta, a V i Ni za 1,3 puta. Jugozapadno od grada smještena je TE Plomin koja može biti izvor zagađenja (sulfati).

Jugoistočnjak i istočnjak povećali su koncentracije Na, Mg i Cl za 2 do 3 puta, a sjevernjak je povećao koncentracije Al, Si, Ca Ti i Fe za 1,2 do 3 puta. Kiša je uzrokovala prosječno 2 puta niže koncentracije svih elemenata. Nije bilo značajnijeg vjetra koji bi očistio zagađenje. U rujnu 2013. nisu bili aktivni industrijski pogoni na istočnom dijelu grada.

Kad se usporede brzina i smjer vjetra s elementnim koncentracijama tijekom listopada 2013. godine (Sl. 6.26) slijedi:

- *istočnjak (4,2 ms⁻¹) je povećao koncentracije S i Pb, a smanjio koncentracije Al, Si, Ca, Ti i Zn (3. 10.),*
- *sjevernjak je povećao koncentracije Al, Si, Ca, Ti, Fe i Cu (18. 10.),*
- *jugozapadnjak (2 - 4,5 ms⁻¹) je povećao koncentracije Na (10., 20. i 29. 10.), povećao koncentracije S i Pb (8. 10.), te S, V, Ni i Br (18. i 29. 10.),*
- *sjevernjak (5,6 ms⁻¹) je smanjio koncentracije svih elemenata (30. i 31. 10.),*
- *sjevernjak (0,5 ms⁻¹) i kiša smanjili su koncentracije svih elemenata (27. 10.)¹⁶⁴.*

- od 22. do 28. 9. zabilježen je period sjevernih vjetrova noću (1,5 ms⁻¹), jugozapadnjaka danju (2,5 ms⁻¹), što je uzrokovalo veće koncentracije elemenata zemljane prašine za djelovanja sjevernog vjetra i veće koncentracije Na, S, V, Ni, Mn, Cu i Pb za djelovanja jugozapadnog vjetra,

- 29. 9. zabilježen je istočni vjetar (3 ms⁻¹) i kiša što je uzrokovalo pad gotovo svih koncentracija, osim koncentracija Na i S.

¹⁶⁴ Usporedba brzine i smjera vjetra s promjenama elementnih koncentracija u listopadu 2013. godine:

- 3. 10. zabilježen je istočni vjetar (4,2 ms⁻¹) što je uzrokovalo niže koncentracije elemenata zemljane prašine (Al, Si, Ca, Ti i Fe), a veće koncentracije S,

- 5. 10. zabilježen je sjeverni vjetar (2 ms⁻¹) što je uzrokovalo porast koncentracija,

- 8. 10. zabilježen je sjevernjak (2,5 ms⁻¹) te su izmjerene veće koncentracije S, Zn i Pb,

- 10. 10. zabilježen je jugozapadnjak (4,5 ms⁻¹) što je uzrokovalo veće koncentracije Na, a manje koncentracije ostalih elemenata,

- 15. 10. zabilježen je jugozapadnjak noću (2 ms⁻¹) što je uzrokovalo veće izmjerene koncentracije Na,

- 18. 10. zabilježen je ujutro i noću sjevernjak (2,2 ms⁻¹) te su izmjerene veće koncentracije Cu, Zn, Pb te koncentracije elemenata zemljane prašine,

- 20. 10. zabilježen je i sjeveroistočni vjetar noću i jugozapadni vjetar danju (2,2 ms⁻¹) što je utjecalo na povećanje koncentracija Na i pad ostalih koncentracija,

U listopadu 2013. godine istočnjak je povećao koncentracije S za 2 puta i Pb za 4,6 puta, te smanjio koncentracije Al, Si i Ca za oko 2 puta. Jugozapadnjak je povećao koncentracije Na za 3,6 do 5 puta, te S, V, Ni, Pb i Br za oko 2 puta. Jugozapadno od grada smještena je TE Plomin koja može biti uzrokom zagađenja.

Manje brzine sjevernih vjetrova utjecali su na podizanje koncentracija zemljane prašine, a veće na čišćenje zraka. U to vrijeme velika industrijska postrojenja (TE Rijeka i INA rafinerija nafte) na istočnoj strani grada nisu bila u aktivnom pogonu pa je u gradu dominantan izvor čestica cestovni i pomorski promet.

Iz podataka DHMZ za 8. 11. 2013. godine, kad je izmjeren gornji ekstrem koncentracija Ca i P, vidljivo je da nije bilo značajnijeg vjetra. Prosječna brzina vjetra iznosila je $0,68 \text{ ms}^{-1}$. Zabilježen je veći broj vozila (19 546) u odnosu na prijašnje dane, koji bi mogli biti uzrokom podizanja prašine s asfalta u kojoj su sadržani Ca i P.

Iz podataka DHMZ za 19. 1. 2014. godine, kad su izmjereni gornji ekstremi Na ($549,33 \text{ ngm}^{-3}$) i Cl ($784,35 \text{ ngm}^{-3}$) te visoke koncentracije Mg ($110,97 \text{ ngm}^{-3}$), zabilježen je dominantan južni vjetar s brzinama do 5 ms^{-1} što je uzrok nošenja morskog aerosola.

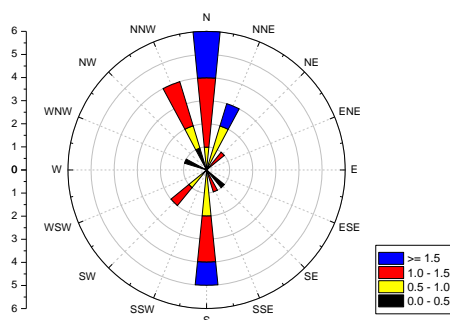
Iz podataka DHMZ za 21. 2. 2014. godine, kad su izmjereni gornji ekstremi Al ($560,14 \text{ ngm}^{-3}$), Si ($1560,58 \text{ ngm}^{-3}$) i Ti ($29,26 \text{ ngm}^{-3}$) te visoke koncentracije Ca ($290,41 \text{ ngm}^{-3}$) i Fe ($364,02 \text{ ngm}^{-3}$), određen je dominantan sjeverni vjetar s prosječnom brzinom $1,3 \text{ ms}^{-1}$ (Sl. 6.28). Ovo je primjer vjetrom nošene zemljane prašine.

- 24. 10. zabilježen je sjeverni vjetar noću (1 ms^{-1}) i sjeveroistočni danju ($1,5 \text{ ms}^{-1}$) što je uzrokovalo veće izmjerene koncentracije gotovo svih elemenata osim S; izmjereni su gornji ekstremi koncentracija Fe ($385,85 \text{ ngm}^{-3}$), Mn ($40,05 \text{ ngm}^{-3}$) i Zn ($52,48 \text{ ngm}^{-3}$)

- 27. 10. zabilježen je sjeverni vjetar ($0,5 \text{ ms}^{-1}$) i kiša što je uzrokovalo pad koncentracija,

- 29. 10. zabilježen je jugozapadnjak ($2,2 \text{ ms}^{-1}$) te su izmjerene veće koncentracije Na, S, Vi i Ni,

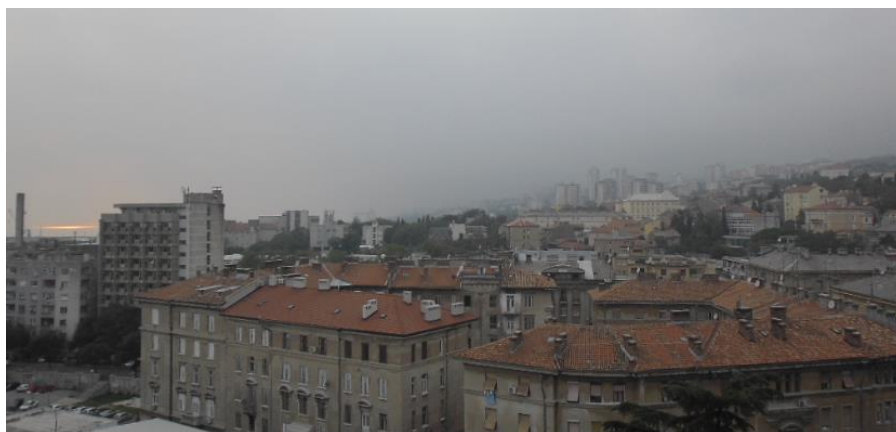
- 30. i 31. 10. zabilježen je dominantan sjeveroistočnjak ($5,6 \text{ ms}^{-1}$) što je uzrokovalo pad koncentracija.



Slika 6.28. Ruža smjera i brzina vjetrova za datum 21. veljače 2014. godine

6.5.1. Promjene koncentracija elemenata tijekom izmaglice

U Rijeci su vrlo česte pojave izmaglice. Ovdje je naveden primjer jednog maglovitog dana u tjednu od 23. do 29. 9. 2013. godine kad su zabilježena tri maglovita dana (Sl. 6.29).



Slika 6.29. Pogled iz grada prema Učki: Sloj izmaglice 25. 9. 2013. godine

Tablica 6.5. Primjer promjena koncentracija S, Mn, Fe, Cu i Zn za vrijeme vedrog (24. 9. 2013.) i maglovitog (25. 9. 2013) dana

c / ngm^{-3}	24. 9. 2013.	25. 9. 2013.	Omjer
S	835,92	1070,74	1,28
Mn	3,89	28,84	7,41
Fe	109,92	213,32	1,94
Cu	3,01	5,96	1,98
Zn	15,03	69,26	4,61
$v_{\text{sr}} / \text{ms}^{-1}$	1,2	1,1	

Dana 25. 9. 2013. nije bilo značajnije promjene brzine vjetra u odnosu na 24. 9. 2013. godine. Prosječne temperature zraka su bile vrlo slične, prvi dan je iznosila 21,9 °C, a drugi 22,2 °C. Relativna vlažnost zraka drugi dan je bila za 15% veća u odnosu na prvi dan te je iznosila 86%. Tlak zraka je drugi dan bio niži (1000,56 hPa), nego prvi (1001,46 hPa). Ako se analizira aktivnost industrijskih pogona u okolici grada, važno je napomenuti da je INA rafinerija nafte bila u pogonu, a TE Rijeka nije. Tijekom izmaglice izmjeren je gornji ekstrem koncentracija Mn i Zn te porast koncentracija Fe, Cu i S (Tbl. 6.5). Ovo je slučaj izmaglice koja se javlja zbog niskog tlaka zraka i malih brzina vjetra što uzrokuje akumulaciju čestica emitiranih iz cestovnog prometa i rafinerije nafte.

6.5.2. Usporedba izmjerenih koncentracija elemenata u $PM_{2,5}$ frakciji s pripadnim objavljenim podacima

U tablici 6.6 u stupcu 2 prikazane su prosječne koncentracije Pb i Ni u $PM_{2,5}$ frakciji , a u stupcima 3 i 4 prosječne godišnje koncentracije Pb i Ni u PM_{10} frakciji [35], [36].

Tablica 6.6. Koncentracije metala u $PM_{2,5}$ i PM_{10} frakcijama u Rijeci i bližoj okolici izražene u ngm^{-3} . Oznake: a - $GV(Pb) = 500 ngm^{-3}$, b - $TV(Ni) = 20 ngm^{-3}$, () – broj uzoraka.

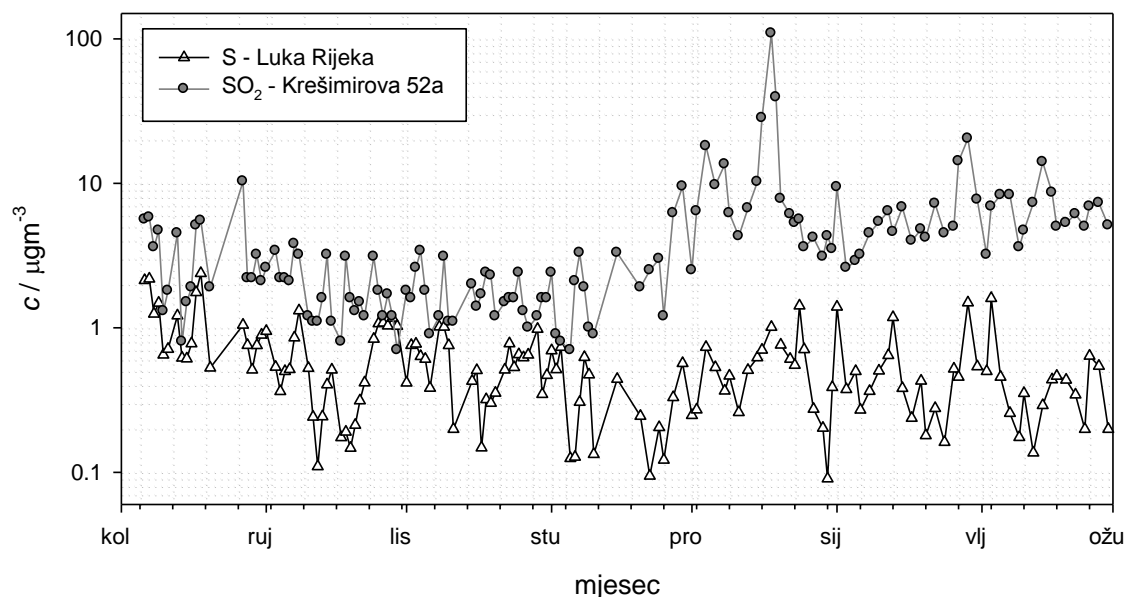
c / ngm^{-3}	$PM_{2,5}$ (Luka Rijeka)	PM_{10} (Krešimirova 52a)	PM_{10} (Urinj)
Pb ^a	4,9 ± 3,3 (138)	9 (61)	12 (365)
Ni ^b	1,9 ± 1,8 (138)	/	16,9 (363)

Kad se usporede koncentracije Pb za bliske lokacije, područje „Luka Rijeka“ i Krešimirova ulica, vidljivo je da su izmjerene koncentracije Pb na lokaciji „Luka Rijeka“ niže. Prosječne godišnje koncentracije Pb na lokaciji Urinj su za 1,33 puta veće, nego u gradu. Ako se usporede koncentracije Pb za 2012. i 2013. godinu (Tbl.6.3 i Tbl.6.6) vidljivo je povećanje prosječnih godišnjih koncentracija Pb u gradu za 1,5 puta i stagniranje koncentracija na Urinju.

S obzirom da nema podataka za prosječnu godišnju koncentraciju Ni za najbližu lokaciju, radi uporedbe prikazana je prosječna godišnja koncentracija Ni za lokaciju Urinj. Lokacija uzorkovanja je u sklopu industrijskog kompleksa te su očekivane veće koncentracije Ni, nego u gradu.

Na slici 6.30 prikazan je trend promjena koncentracija S uzorkovanih na području „Luka Rijeka“ i koncentracija SO_2 uzorkovanih u Krešimirovoj ulici¹⁶⁵. Koncentracije S su dobivene pomoću XRF metode, a koncentracije SO_2 acidimetrijskom metodom.

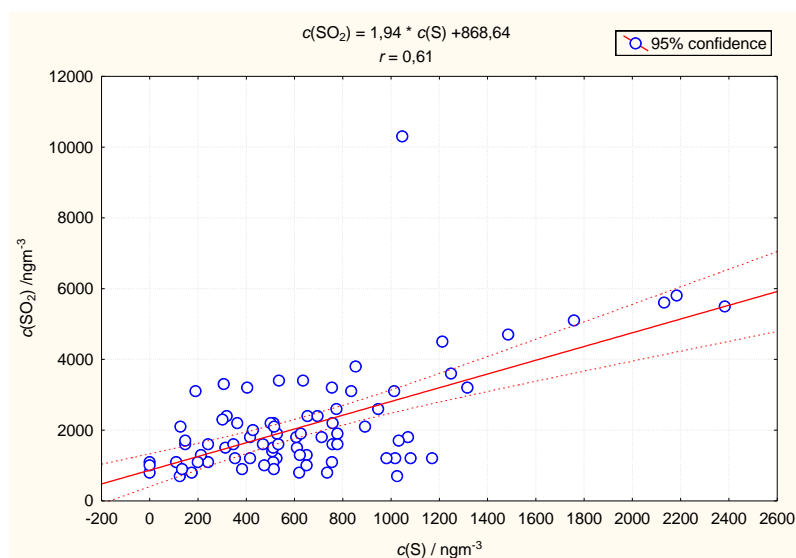
¹⁶⁵ Koncentracije SO_2 su preuzete od Nastavnog zavoda za javno zdravstvo PGŽ.



Slika 6.30. Trend promjena koncentracija S i SO₂ u gradu Rijeci od 6. 8. 2014. do 28. 2. 2014.

Nizom fotokemijskih procesa iz SO₂ nastaju sulfati. Ljeti je proces neutralizacije sulfata brži, nego zimi i traje svega nekoliko sati. Stoga se na grafu vidi manja razlika među koncentracijama S i SO₂ u toplijem periodu godine, nego u hladnijem. Koncentracije SO₂ su niže ljeti, nego zimi, a koncentracije S se podjednako mjenjaju.

Sličan zaključak je naveden u rezultatima istraživanju koncentracija sulfata i SO₂ na riječkom području. Alebić-Juretić, A. je uspoređujući koncentracije SO₂ i sulfata u PM₁₀ frakciji na postaji Krešimirova 52a tijekom 2007., 2008. i 2009. godine zaključila da su koncentracije SO₂ oko 10% veće u zimskom periodu, nego u ljetnom, dok su koncentracije sulfata uglavnom podjednake tijekom cijele godine [4].



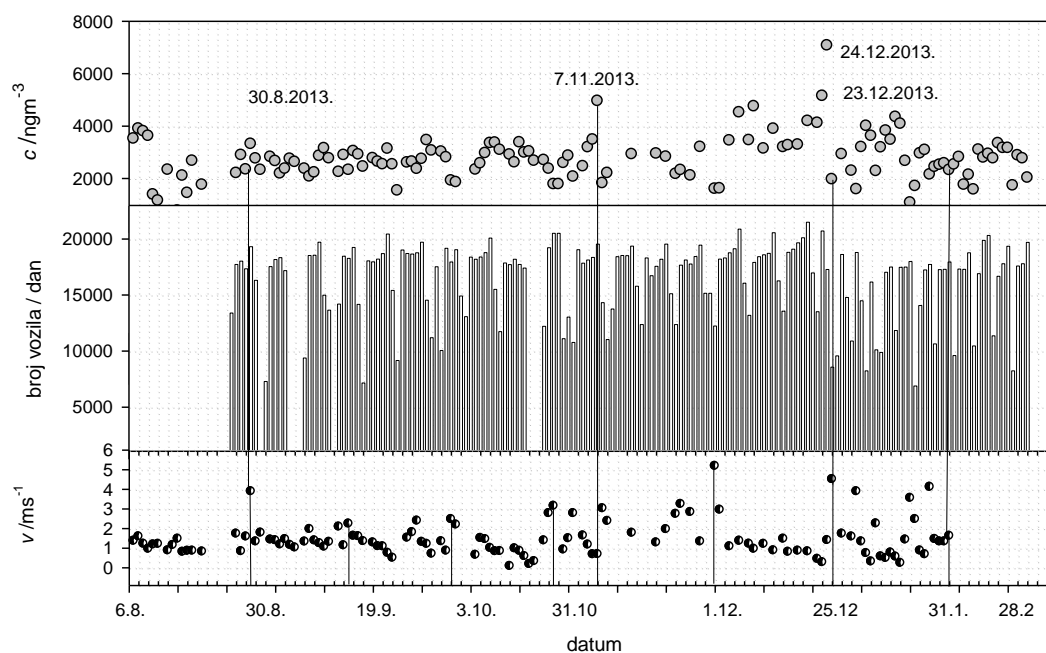
Slika 6.31. Dijagram raspršenja izmjerenih koncentracija S i SO_2 od kolovoza do studenog 2013. godine

Koeficijent korelacije između koncentracija S i SO_2 za vrijeme toplijeg perioda iznosi 0,61 (Sl. 6.31), dok za cijeli ciklus uzorkovanja iznosi 0,17. Prikazana pozitivna korelacija potvrđuje dnevnu neutralizaciju sulfata u toplijem periodu.

6.5.3. Usporedba koncentracija crnog ugljika s intenzitetom cestovnog prometa

Koncentracije crnog ugljika određene su apsorpcijskom metodom. Koncentracije su izračunate pomoću izraza (5.4.3). Na slici 6.32. prikazani su trend promjena koncentracije BC (gornji graf), dnevni broj vozila¹⁶⁶ (srednji graf) te srednja dnevna brzina vjetra (donji graf).

¹⁶⁶ Dnevni broj vozila izračunat je prema podacima Rijeka prometa d.d. za Krešimirovu ulicu smjer prema Ulici Riva. Na grafu postoje datumi bez podataka o broju vozila, a razlog je kvar na mjernom uređaju.



Slika 6.32. Usporedba dnevnih koncentracija crnog ugljika s intenzitetom prometa i prosječnim brzinama vjetra u centru grada

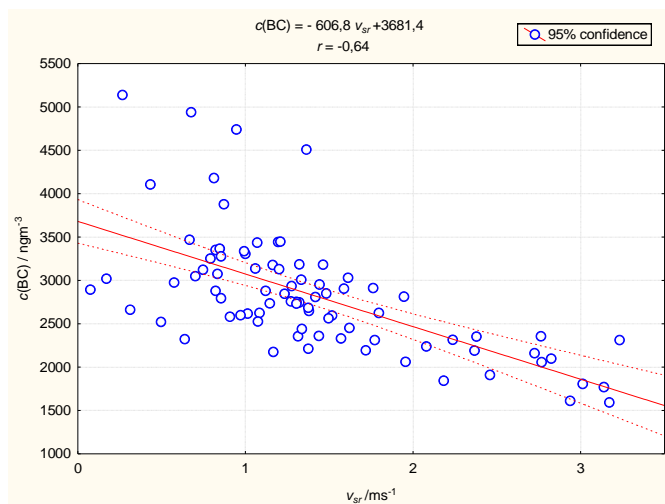
Ako se uspoređi izmjerena koncentracija BC s brzinom vjetra i brojem vozila 30. 8. 2013. godine, vidljivo je da je izmjerena koncentracija niža u odnosu na prethodne dane iako je zabilježen veći intenzitet prometa. Pad koncentracija BC može se objasniti većom brzinom vjetra (NE). (Sl. 6.24.- brzina i smjer vjetra tijekom kolovoza 2013. godine).

Ako se usporede izmjerene koncentracije BC s intenzitetom prometa za 5. 6. i 7. 11. 2013. godine, vidljivo je da su koncentracije BC najveće 7. 11. 2013. iako je broj vozila podjednak. Povećanje koncentracija BC može se objasniti padom brzine vjetra.

Ako se usporede izmjerene koncentracije BC s intenzitetom prometa 24. i 25. 12. 2013., vidljiv je manji broj vozila i pad koncentracije BC.

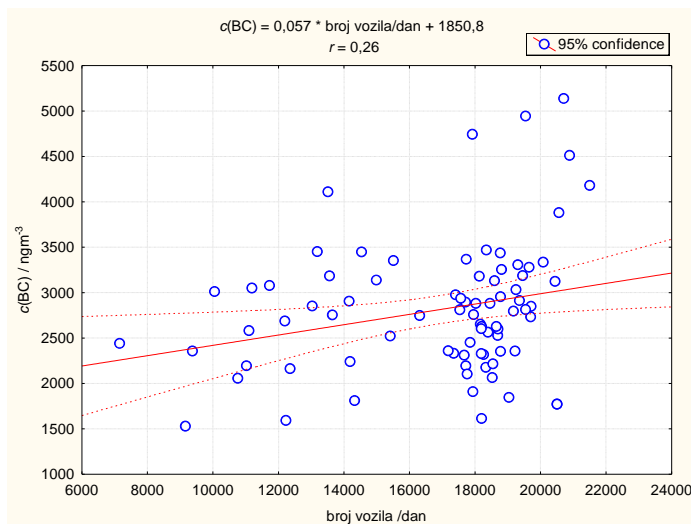
Analizajući korelaciju između koncentracija BC i prosječnih dnevnih brzina vjetra slijedi da su pri većim brzinama vjetra, manje koncentracije BC. Određena je

značajna negativna korelacija između koncentracija BC i brzine vjetra $r = -0,64$ (Sl. 6.33).



Slika 6.33. Dijagram raspršenja koncentracija crnog ugljika i prosječnih brzina vjetra

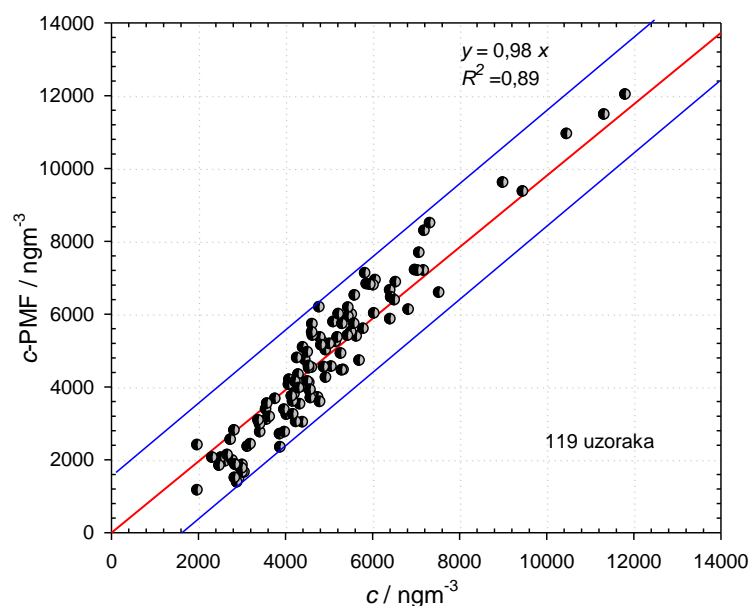
Iako se mogu pronaći situacije tijekom uzorkovanja koje bi upućivale na povezanost intenziteta prometa i koncentracija BC, nije određena značajna korelacija $r = 0,25$ (Sl. 6.34).



Slika 6.34. Dijagram raspršenja broja vozila i koncentracija crnog ugljika

6.5.4. Raspodjela elemenata u izvorima fine frakcije aerosola

Pozitivna matična faktorizacija (PMF) korištena je s ciljem identifikacije i karakterizacije izvora zagađenja te određivanja pripadnog doprinosa ukupnoj $PM_{2,5}$ frakciji. Ulaznu matricu u faktorskoj analizi čine 23 elementa i 138 uzoraka. Pored koncentracija elemenata u ulaznoj matrici nalaze se pripadne pogreške koncentracija i donje granice detekcije. Uporabom PMF2 programa (autor Cohen, D.D., *PMF2Batch-CohenGAS25Jul12.bat*) dobivena je ovisnost PMF koncentracija i izmjerenih koncentracija $PM_{2,5}$ frakcije. Svi uzorci s koncentracijama izvan granica tolerancije ($c > \pm 4\sigma$) izuzeti su iz faktorske analize. Dakle, iz ulazne matrice isključeni su uzorci koji predstavljaju dane sa sporadičnim ili rijetkim izvorima kao što su npr. dani rada TE Rijeka¹⁶⁷ i vatromet za doček Nove godine.

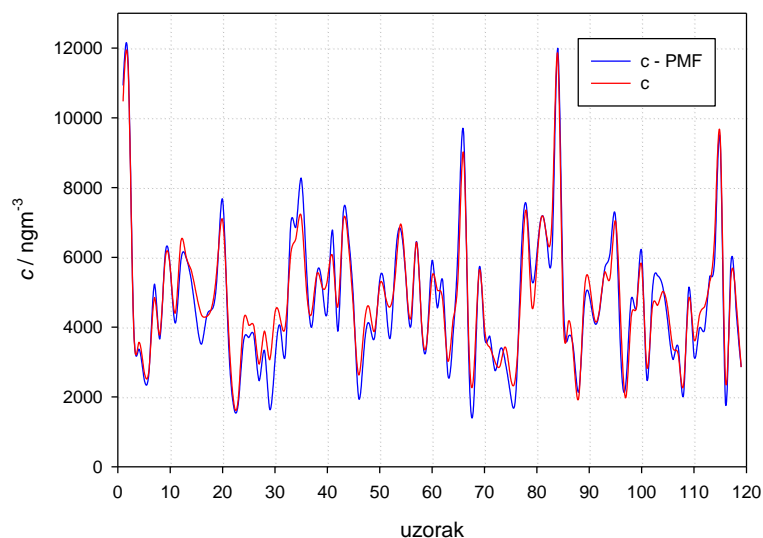


Slika 6.35. Dijagram raspršenja modelirane (PMF) i izmjerene koncentracije $PM_{2,5}$ frakcije

¹⁶⁷ Tijekom uzorkovanja od sedam mjeseci TE Rijeka je radila svega 13 dana. S obzirom na ciklus uzorkovanja prikupljeno je samo pet uzoraka za vrijeme rada termoelektreane.

Nakon isključivanja 19 uzoraka iz analize na slici 6.35 prikazano je puno manje raspršenje izmjerenih i izračunatih koncentracija u odnosu na raspršenje prikazano na slici 4.2. Koeficijent determinacije R^2 se povećao s 0,62 na 0,89 što je vrlo zadovoljavajuće.

Pomoću programa PMF2 istražena je raspodjela elemenata u šest, sedam i osam faktora. Svako rješenje je testirano uporabom parametra $FPEAK$ u intervalu od -0,2 do 0,2. Raspodjela elemenata u osam faktora nije moguća jer jedan faktor dobiva negativan udio u ukupnoj koncentraciji. Raspodjela elemenata u šest faktora nije dovoljno dobra jer se elementi iz dva različita faktora grupiraju u jedan. Stoga je odabrano rješenje sa sedam faktora. Za sedam faktora eksperimentalna Q vrijednost iznosi 0,9 od teorijske te nije potrebno daljnje modeliranje kao npr. djelomično ili potpuno izbacivanje elemenata iz određenih faktora.



Slika. 6.36. Usporedba izmjerenih i modeliranih koncentracija ukupne fine frakcije uzorkovane na području „Luka Rijeka“

Na sl. 6.36 prikazano je vrlo dobro slaganje izmjerenih i modeliranih masenih koncentracija ukupne $PM_{2,5}$ frakcije za svaki od 119 uzoraka. Određeno je sedam izvora zagađenja. Izvori prirodnog porijekla su raspršivanje morskih aerosola i prenošenje zemljane prašine, a izvori antropogenog porijekla su podizanje prašine s

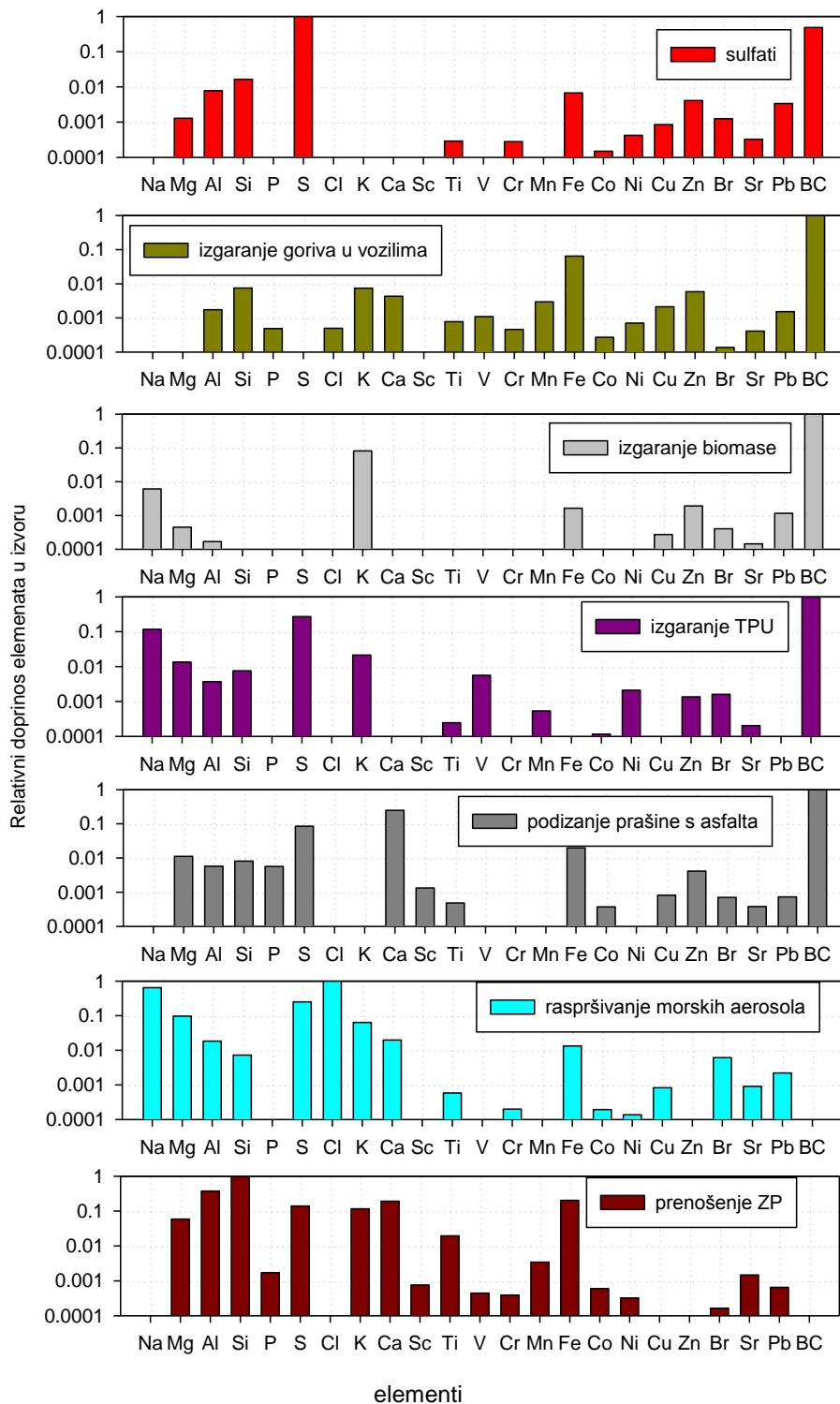
asfalta, sulfati, izgaranje teškog plinskog ulja, izgaranje biomase i izgaranje goriva u vozilima.

Tablica 6.7. Udio izvora u finoj frakciji aerosola uzorkovanoj na području „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine

Izvori fine frakcije	Udio izvora / %
Sulfati	34,55
izgaranje goriva u vozilima	20,98
izgaranje biomase	17,14
izgaranje teškog plinskog ulja	10,75
podizanje prašine s asfalta	7,28
raspršivanje morskih aerosola	5,17
prenošenje zemljane prašine	4,13
Σ	100,00

U tablici 6.7 prikazani su udjeli izvora u finoj frakciji aerosola. Izvori prirodnog porijekla čine 9,3%, a antropogenog porijekla 90,7% fine frakcije aerosola. Dominantne izvore antropogenog porijekla čine sulfati 34,5% i izgaranje goriva u vozilima 20,9%.

Na sl. 6.37. vidljiva je karakterizacija izvora fine frakcije aerosola uzorkovane u centru grada od 6. kolovoza 2013. do 28. veljače 2014. godine. Grafovi su poredani prema udjelu izvora u finoj frakciji pa je izvor s najvećim udjelom prvi (sulfati, tbl 6.7), itd. U svim izvorima antropogenog porijekla nalazi se crni ugljik (BC). Proječna koncentracija BC je za 2,2 puta veća od sume svih prosječnih koncentracija elemenata dobivenih pomoću PIXE tehnike. Stoga su u izvorima antropogenog porijekla koncentracije elemenata normirane prema koncentraciji BC, a koncentracije BC su normirane na vrijednost 1.



Slika 6.37. Identifikacija i karakterizacija izvora fine frakcije aerosola uzorkovane na području „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine. Oznake: TPU –teško plinsko ulje, ZP – zemljana prašina.

Prvi izvor zagađenja zraka nazvan je „sulfati“ s obzirom da se u ovom faktoru nalazi najveći udio sumpora 87%¹⁶⁸. Pored sumpora, izvor je okarakteriziran s 56,8% Pb¹⁶⁹ i 18,6% BC. Izvor je dobio naziv prema komponenti fine frakcije „sulfati“ jer se nije moglo točno odrediti njihovo porijeklo. Dakle, s obzirom na dalekometno kretanje sulfata u sastavu oblaka, treba biti oprezan u identifikaciji izvora sulfata. U ovoj PMF analizi isključeni su uzorci koji predstavljaju dane rada TE Rijeka stoga ovaj izvor ne predstavlja njezin elementni otisak. Glavnim izvorima S smatraju se aktivnosti u rafineriji nafte i elektrani [71]. Stoga se očekuju takvi izvori sumpora. Ovaj izvor čini 34,6% fine frakcije aerosola.

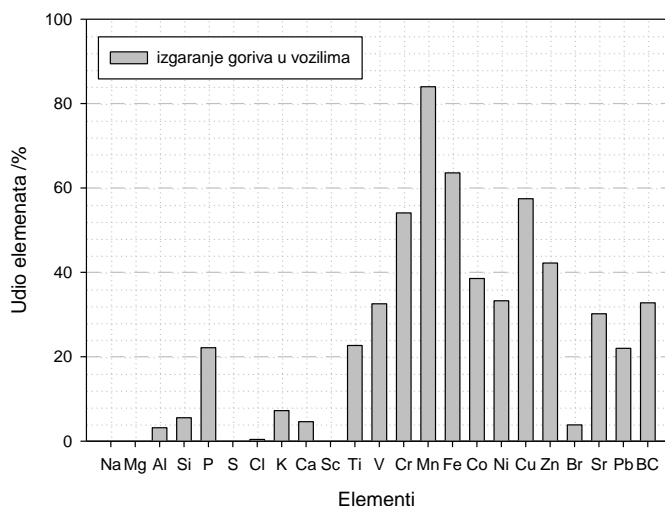
Drugi izvor zagađenja zraka nazvan je „izgaranje goriva u vozilima“ s obzirom da se u ovom izvoru nalazi 84% Mn, 63,6% Fe, 57,4% Cu, 54,1% Cr, 42,2% Zn, itd. (Sl. 6.38). Povezanost koncentracija Mn, Fe, Cu i Zn indikator je cestovnog prometa [15], [42]. Povezanost koncentracija Cu, Zn, Pb i Cr indikator je uporabe osobnih vozila [26]. Prisutnost Zn je posljedica dodavanja aditiva u pogonsko gorivo [9]. U blizini lokacije uzorkovanja su prometne gradske ulice sa značajnim brojem vozila, autobusa, kamiona, mopeda, itd. Oko 30% V i Ni nalazi se u ovom faktoru što pokazuje da je lokacija opterećena i prometom kamiona i lučkih transportnih sredstava. Dakle, ovaj izvor je mješavina procesa izgaranja različitih goriva. S obzirom na relativno mali broj uzoraka statističkom obradom nije bilo moguće razlikovati cestovna vozila prema vrsti motora i pogonskom gorivu. Za detaljniji otisak izvora trebalo bi kontrolirano uzorkovati „fine“ lebdeće čestice iz točno određenih motora. U nekontroliranim, gradskim uvjetima trebali bi imati nekoliko stotina uzoraka i intenzivniji cestovni promet [28], [29] da bi se statističkom analizom razlikovali pripadni izvori. U ovoj disertaciji prikazano je uzorkovanje finih frakcija do 28. 2. 2014. godine. Međutim, uzorkovanje finih frakcija aerosola još traje¹⁷⁰ s ciljem dobivanja boljih rezultata statističke obrade. S obzirom da su koncentracije BC puno

¹⁶⁸ Preostali dio S nalazi se u faktoru „izgaranje teškog plinskog ulja“ (8,7%) te u faktorima „prenošenje zemljane prašine“, „raspršivanje morskih aerosola“ i „podizanje prašine s asfalta“ (1% - 2%).

¹⁶⁹ Preostali dio Pb nalazi se u faktorima nazvanim „izgaranje goriva u vozilima“ (22%) i „izgaranje biomase“ (13,6%).

¹⁷⁰ Konačna verzija doktorske disertacija predana je 8. 12. 2014. godine.

veće od koncentracija navedenih elemenata, sve koncentracije su normirane prema koncentracijama BC. Ovaj izvor čini 21% fine frakcije aerosola.



Slika 6.38. Karakterizacija izvora „izgaranje goriva u vozilima“

Treći izvor zagađenja zraka nazvan je „izgaranje biomase“ zbog najvećeg udjela K 65,2%¹⁷¹ [7], [10], [11], [71]. Osim K, faktor je karakteriziran s 26,9% BC, 13,6% Pb, 11,2% Zn, itd. Ovaj faktor čini 17,14% fine frakcije aerosola. Dakle, rezultati PMF analize upućuju da se u domaćinstvima za grijanje prostora koriste drva.

Četvrti izvor zagađenja zraka nazvan je „izgaranje teškog plinskog ulja“ zbog najvećeg udjela vanadija 66,1%¹⁷² (Sl. 6.39). Osim V, faktor je karakteriziran s 38,8% Ni i 35,5% Na¹⁷³. Ako se uzme u obzir da omjer izmjerenih koncentracija V/Ni iznosi $1,87 \pm 0,78$ ¹⁷⁴, to znači da su emitirani tijekom izgaranja teškog plinskog ulja [66].

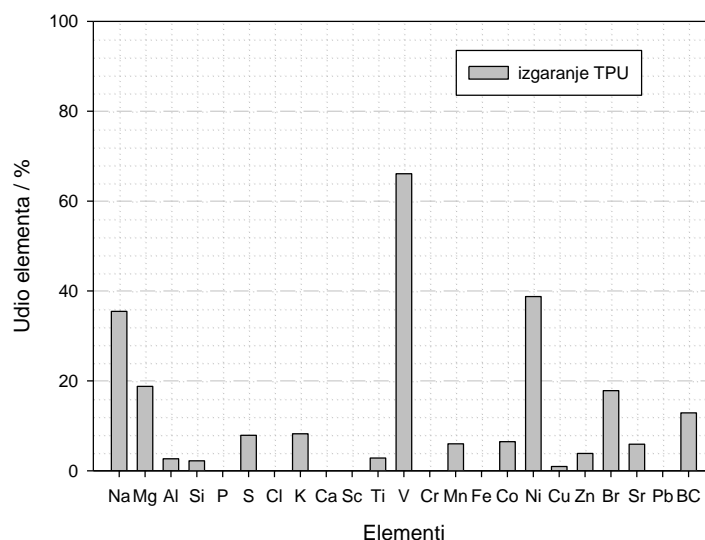
¹⁷¹ Preostali dio K nalazi se u faktorima nazvanim; „prenošenje zemljane prašine“ 11,7%, „izgaranje teškog plinskog ulja“ 8,2%, „raspršivanje morskih aerosola“ 7,7% i „izgaranje goriva u vozilima“ 7,2%.

¹⁷² Preostali manji dio V sadržan je u drugom faktoru nazvanom „izgaranje goriva u vozilima“.

¹⁷³ Preostali dio koncentracija Ni je u faktorima nazvanim „sulfati“ i „izgaranje goriva u vozilima“. Preostali veći dio Na je u već spomenutom faktoru „raspršivanje morskih aerosola“.

¹⁷⁴ Moreno, T i sur., su istražili omjer koncentracija V/Ni, koje se emitiraju u zrak tijekom izgaranja teškog plinskog ulja. Tipičan omjer koncentracija V/Ni koji ih povezuje u zajednički izvor „izgaranje teškog plinskog ulja“ kreće se u intervalu od 1 do 3.

Teško plinsko ulje koristi se u rafinerijama nafte, termoelektranama, zatim za pogon brodova, itd. Ovaj faktor čini 10,75% fine frakcije aerosola.



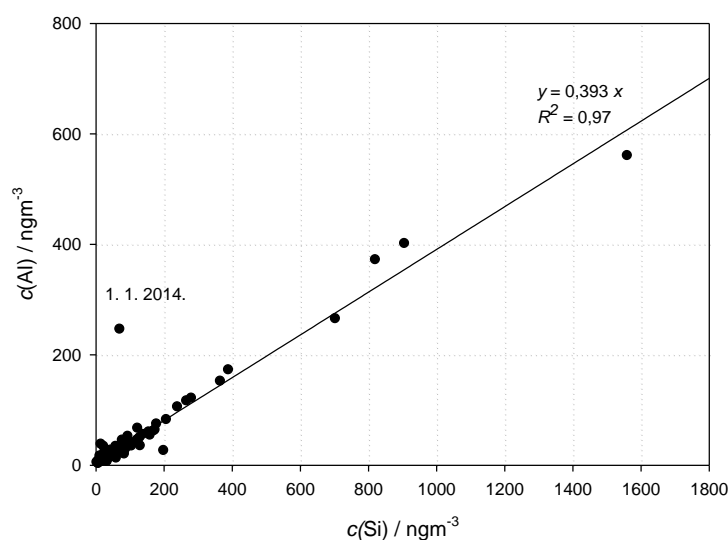
Slika 6.39. Karakterizacija izvor "izgaranje teškog plinskog ulja". Oznaka: TPU –teško plinsko ulje

Peti izvor zagađenja nazvan je „podizanje prašine s asfalta“ zbog visokog udjela Ca 71,9%, P 69,9% i Sc 67,2% [9]. U ovom izvoru sadržano je svega 8,9% BC. Faktor je karakteriziran i sa S, Fe, Mg, Al, Si i BC. Uz površinu prometnica nalaze se elementi prirodnog, Mg, Al, Si, Ca i Fe te elementi antropogenog porijekla (BC, S, P, Fe) [83]. Prisutnost Cu posljedica je trošenja guma i kočnica, dok je Zn posljedica trošenja ležajeva [9]. Ovaj faktor čini 7,28% fine frakcije aerosola.

Šesti izvor nazvan je „raspršivanje morskih aerosola“ zbog visokog udjela Cl 99,6% i Na 60,7%¹⁷⁵. PMF analizom Cl je normiran na vrijednost 1 s obzirom da se stalno pojavljuje u ovom faktoru, a Na na vrijednost 0,646. Omjer relativnih doprinosa Cl/Na iznosi 1,54 što znači da su prikupljeni svježiji morski aerosoli. Ovaj faktor čini 5,17% fine frakcije aerosola.

¹⁷⁵ Preostali dio Na nalazi se u faktoru nazvanom „izgaranje teškog plinskog ulja“ 35,6%.

Sedmi izvor nazvan je „prenošenje zemljane prašine“ zbog visokog udjela elemenata u sastavu stijena, 75,7% Si, 70% Al i 58,4% Ti te nešto manjeg udjela 20,8% Ca¹⁷⁶, 20,4% Fe i 11,7% K [29]. Koeficijent smjera pravca regresije između koncentracija Al i Si iznosi 0,39 (Sl. 6.40.) s izuzetno visokim koeficijentom determinacije $R^2 = 0,97$ što znači da su ti elementi sadržani u istom izvoru [26]. Ovaj izvor čini svega 4,13% fine frakcije aerosola. Na slici 6.40 označen je uzorak aerosola 1. 1. 2014. godine čiji omjer koncentracija Al/Si odstupa od omjera navedenih koncentracija ostalih uzoraka. Uzorak sadrži puno više Al, nego što bi bilo zastupljeno u zemljanoj prašini što znači da veći dio Al pripada drugom izvoru. Ovaj izvor čini 4,13% fine frakcije aerosola.



Slika 6.40. Dijagram raspršenja koncentracija Al i Si u finoj frakciji aerosola za lokaciju „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine

Crni ugljik sastavna je komponenta finih frakcija svih izvora antropogenog porijekla. Prema PMF analizi 32,8% BC nalazi se u izvoru nazvanom „izgaranje goriva u vozilima“, 26,9% BC u izvoru nazvanom „izgaranje biomase“, 18,6% BC u izvoru nazvanom „sulfati“, 12,9% BC u izvoru nazvanom „izgaranje teškog plinskog ulja“ te 8,8 % BC u izvoru nazvanom „prenošenje prašine s asfalta“. Dakle, izvor BC nije

¹⁷⁶ Najveći udio Ca nalazi se u faktoru „prašina s asfalta“. Najveći udio Fe nalazi se u faktoru „produkti uporabe vozila“.

samo cestovni promet, nego i izgaranje drva u malim ložištima, izgaranja teškog plinskog ulja, itd.

Pozitivnom matričnom faktorizacijom određeno je sedam izvora fine frakcije aerosola uzorkovane u centru grada Rijeke na području „Luka Rijeka“ od 6. kolovoza 2013. do 28. veljače 2014. godine. Najzastupljenije izvore čine izvori antropogenog porijekla, „sulfati“ s preko 34% te „izgaranje goriva u vozilima“ s 21%.

7. ZAKLJUČAK

Multielementni sastav fine frakcije aerosola u rasponu od 20 elemenata po prvi puta je određen u Rijeci za period uzorkovanja od sedam mjeseci. Fina frakcija aerosola uzorkovana je na nekoliko lokacija i to, u Sveučilišnom Kampusu od 3. do 12. listopada 2011. godine, u Trpimirovoj ulici (centar grada) od 24. 2. 2012. do 4. 3. 2012. godine te na području „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine. Uzorci su analizirani nuklearnim analitičkim tehnikama u tri laboratorija, i to u: *Laboratoriju za elementnu mikroanalizu (LEMA)* u Rijeci, *Laboratoriju za interakcije ionskih snopova (LIIS)* pri Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu te u *Institute for Environmental Research* pri *Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO)*. Razlog suradnje dva laboratorija, LEMA i ANSTO, je prvenstveno u provjeri pouzdanosti multielementne analize aerosola pomoću novo postavljenog sustava za *XRF* tehniku prema provjerenim analizama pomoću *IBA* tehnika u ANSTO. Nakon provjere *XRF* sustava uspostavljena je suradnja s LIIS radi povećanja raspona detektiranih elemenata uporabom akceleratorских tehnika.

Pomoću *XRF* tehnike (LEMA) primjenjene na oba skupa uzoraka dobivene su koncentracije 18 elemenata, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr i Pb. Pomoću *PESA*, *PIGE* i *PIXE* tehnike (ANSTO) primjenjene na prvi skup uzoraka određene su koncentracije 20 elemenata od H do Pb. Pomoću *PIXE* tehnike (LIIS) primjenjene na drugi skup uzoraka određene su koncentracije 22 elementa od Na do Pb. Dodatno su pomoću *LIPM* određene koncentracije crnog ugljika. Iz izmjerenih koncentracija elemenata određene su komponentne zagađenja zraka. Komponente zagađenja antropogenog porijekla su organske tvari, sulfati, crni ugljik i dim, a jedina komponenta prirodnog porijekla je zemljana prašina. Stoga je prva hipoteza da se *multielementnom analizom fine frakcije aerosola mogu odrediti komponente zagađenja zraka potvrđena*.

Usporedbom izmjerenih koncentracija dobivenih pomoću dviju analitičkih tehnika, *XRF* i *PIXE*, uočljivo je da se razlike u koncentracijama mogu opisati statističkim

varijacijama. Npr. izmjerene XRF i PIXE koncentracije glavnih elemenata S, K, Ca, Fe i Zn te elemenata u tragovima V, Mn, Ni, Cu i Pb odstupaju do 5%. Stoga je treća hipoteza da se *pomoću jednostavnijije i puno jeftinije XRF tehnike u odnosu na PIXE tehniku mogu dobiti vrlo dobri rezultati u multielementnoj analizi fine frakcije aerosola potvrđena.*

Među izmjerenim koncentracijama elemenata jedino koncentracije S i K pokazuju sezonske promjene. Izmjerene koncentracije S su do 3 puta veće u toplijem periodu godine što dokazuje brže procese neutralizacije sulfata u zraku. S druge strane, izmjerene koncentracije K su do 6,7 puta veće u hladnijem periodu godine što ukazuje na korištenje drva za grijanje.

Uspoređen je trend promjena koncentracija s brzinom i smjerom vjetrova, padalinama, tlakom zraka, intenzitetom prometa te radom industrijskih postrojenja u okolici. Općenito, vjetrovi većih brzina ($4 - 6 \text{ ms}^{-1}$) i kiša smanjuju koncentracije svih elemenata, dok vjetrovi manjih brzina ($< 1 \text{ ms}^{-1}$) omogućuju akumulaciju zagađenja što se očituje pojavom izmaglice. Za vrijeme izmaglica izmjerene su veće koncentracije S (4x), K (2x), Mn (7x), Fe (3x), Cu (2x) i Zn (6x). To znači da su izmaglice okarakterizirane većim koncentracijama sulfata i dima.

Kako su vjetrovi na riječkom području nestalnih smjerova i tijekom dana se izmjenjuju, analizirane su promjene uzastopnih dnevnih koncentracija. Temeljem analize promjena koncentracija tijekom kolovoza, rujna i listopada 2013. godine, zaključeno je da sjeverni vjetrovi ($< 2 \text{ ms}^{-1}$) povećavaju koncentracije Al, Si, Ca, Ti i Fe do 5 puta, a južni ($< 2 \text{ ms}^{-1}$) povećavaju koncentracije Na za 1,5 i Mg za 2,8 puta. S obzirom na položaj grada, sjeverni vjetrovi donose čestice zemljane prašine, a južni čestice morskih aerosola. Istočnjak ($< 2 \text{ ms}^{-1}$) je u kolovozu povećao koncentracije V i Ni za 2 puta. U to vrijeme rafinerija nafte je radila te može biti uzrokom zagađenja. Jugozapadnjak ($2,5 - 3 \text{ ms}^{-1}$) je u kolovozu i rujnu povećao koncentracije S do 4,8 puta, a u listopadu je povećao koncentracije S, V, Ni, Pb i Br za 2 puta. U to vrijeme industrijski pogoni u bližoj okolici nisu bili aktivni. Stoga za povećanje koncentracije V i Ni može biti uzrok lučki promet, a za povećanje koncentracija S proizvodnja u Termoelektrani Plomin (50 km jugozapadno od grada).

Radi identifikacije i karakterizacije izvora te određivanja pripadnog relativnog doprinosa ukupnoj finoj frakciji aerosola korištena je jedna od statističkih metoda, pozitivna matična faktorizacija (PMF). Pomoću PMF analize primjenjene na 138 uzoraka i 23 elementa određeno je sedam izvora zagađenja. Izvori prirodnog porijekla poput prenošenja zemljane prašine i raspršivanja morskih aerosola čine svega 9,3% ukupne fine frakcije. Ostatak čine izvori antropogenog porijekla i to sulfati 34,6%, zatim izgaranje goriva u vozilima 21%, izgaranje biomase 17,1%, izgaranje teškog plinskog ulja 10,8% te prenošenje prašine s asfalta 7,8%. Nadalje, pomoću PMF analize okarakterizirani su izvori pa su dominantni elementi *sulfata S, Pb i BC produkata izgaranja goriva u vozilima Mn, Fe, Cu, Zn i BC, produkata izgaranja biomase K i BC, produkata izgaranja teškog plinskog ulja V, Ni, Na i BC, prašine s asfalta Ca, P i BC, zemljane prašine Al, Si i Ti, te morskih aerosola Na i Cl*. Stoga je druga postavljena hipoteza da se *pomoću statističkih metoda primjenjenih na rezultate multielementne analize mogu identificirati i okarakterizirati pojedini izvori zagađenja kao i pripadni relativni doprinosi finoj frakciji aerosola potvrđena*.

U svim izvorima antropogenog porijekla pojavljuje se komponenta zagađenja, crni ugljik. Iz rezultata PMF analize slijedi da se 32,8% BC nalazi u izvoru „izgaranja goriva u vozilima“, 26,9% BC u izvoru „izgaranje biomase“, 18,6% BC u izvoru „sulfati“, 12,9% BC u izvoru „izgaranje teškog plinskog ulja“ te 8,8 % BC u izvoru „prenošenje prašine s asfalta“. Unatoč zasebnom istraživanju utjecaja intenziteta prometa na promjene koncentracija BC (Trpimirova, 2012.) nije pronađena značajna korelacija upravo zato što cestovni promet čini samo jedan od izvora BC. Zastupljenost BC u svim izvorima antropogenog porijekla dokazuje sveprisutnost nepotpunog izgaranja u industrijskim pogonima, cestovnom i lučkom prometu i u malim ložištima.

Literatura

- [1] Agranovski, I., *Aerosols-science and technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [2] Alebić-Juretić, A., Matković, N., *Airborne metal concentrations in shipyard environment*, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, Vol 51, 2000, 249 – 256.
- [3] Alebić, Juretić, A., Zubak, V., *Kvaliteta zraka na području Primorsko-goranske županije –objedinjeni izvještaj za razdoblje od 1. 1. 2009. - 31. 12. 2009.*, *Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije Zdravstveno-ekološki odjel, Rijeka, 2010.*
- [4] Alebić-Juretić, A., *Sadržaj sumporovih i dušikovih spojeva u PM10 s područja riječkog zaljeva*, *Sedmi hrvatski znanstveno-stručni skup Zaštita zraka 2011, poster*, *Hrvatsko udruženje za zaštitu zraka, Šibenik, 2011, 72. – 73.*
- [5] Anttila, P., Paatero, P., Tapper, U., Järvinen, O., *Application of Positive Matrix Factorization to Source Apportionment: Results of a Study of Bulk Deposition Chemistry in Finland*, *Atmospheric Environment* 29, 1995, 1705 – 1718.
- [6] Beckhoff, B., Kanngiesser, B., Langhoff, N., Wedell R. Wolff H., *Handbook of Practical X-Ray Florescence Analysis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
- [7] Begum, B. A., Kim, E., Biswas, S. K., Hopke, P. K., *Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh*, *Atmospheric Environment* 38, 2004, 3025 – 3038.
- [8] Begum B. A., Biswas, S. K., Hopke, P. K., Cohen, D.D., *Multi-element Analysis and Characterization of Atmospheric Particulate Pollution in Dhaka*, *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 6, No. 4, 2006, 334 – 359.
- [9] Begum, B. A., Biswas, S. K., Hopke, P. K., *Source Apportionment of Air Particulate Matter by Chemical Mass Balance (CMB) and Comparison with Positive Matrix Factorization (PMF) Model*, *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 7, No. 4, 2007, 446 – 468.
- [10] Begum, B. A., Paul, S. K., Hossain, M. D., Biswas, S. K., Hopke, P. K., *Indoor air pollution from particulate matter emissions in different households in rural areas of Bangladesh*, *Building and Environment* 44, 2009, 898 – 903.
- [11] Begum, B. A., Biswas, S. K., Pandit G. G., Saradhi I. V., Waheed, S., Siddique N., Seneviratne M. C. S., Cohen D. D, Markwitz A., Hopke P. K., *Long-range transport of soil dust and smoke pollution in the South Asian region*, *Atmospheric Pollution Research*, 2, 2011, 151 – 157.
- [12] Bešlić, I., *Koncentracije frakcija lebdećih čestica PM10 i PM2,5 u atmosferi iznad Zagreba i njihova ovisnost o meteorološkim parametrima*, *Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, magistarski rad, 2003.*
- [13] Biswas, S. K., Tarafdar S. A., Islam A., Khaliquzzaman M., Tervahattu H., Kupiainen K., *Impact of Unleaded Gasoline Introduction on the Concentration of*

- Lead in Air of Dhaka, Bangladesh, Journal of Air & Waste Management Association* 53, 2003, 1355 – 1362.
- [14] Bogovac, M., Bogdanović, I., Fazinić, S., Jakšić, M., Kukec, L., Wilhelm W., *Data acquisition and scan control system for nuclear microprobe and other multiparameter experiments, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B* 89, 1994, 219 – 222.
- [15] Cadle, S. H., Mulawa P., Hunsanger, E. C., Nelson, K., Ragazzi, R. A., *Measurement of exhaust particulate matter emissions from in-use-light-duty-motor vehicles in the Denver, CO Area, Northern Front Range Air Quality Study, Coordinating Research Council Final report*, 1998, 79 – 84.
- [16] Cahill, T. A., Eldred, R. A., Feeney, P. J., *Particulate monitoring and data analysis for the National Park Service 1982 – 1985, University of California, Davis*, 1986.
- [17] Calzolari, G., Chiari, M., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Prati, P., Valli G., Vecchi, R., *PIXE and XRF analysis of particulate matter samples: an inter-laboratory comparison, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266, 2008, 2401 – 2404.
- [18] Chakrabarty, R. K., Moosmüller H., Arnot W. P., Garro, M. A., Tian G., Slowik, J. G., Cross E. S., Han J. H., Davidovits P., Onasch T. B., Worsnop D. R., *Low Fractal Dimension Cluster-Dilute Soot Aggregates from a Premixed Flame, Physical Review Letters* Vol. 102, No. 23, 2009, 5504-1 – 5504-4.
- [19] Churg, A., Brauer, M., Avila-Casado, M. C., Fortoul, T. I., Wright, J. L., *Chronic exposure to High level of PAP and small airway remodeling, Environmental Health Respective, Vol. 111, No. 5, 2003, 714 – 718.*
- [20] Cohen D. D., Bailey G.M., Kondepudi, R., *Elemental analysis by PIXE and other IBA techniques and their application to source fingerprinting of atmospheric fine particle pollution, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 109, 1996, 218 – 226.
- [21] Cohen D. D. *Characterisation of atmospheric fine particles using IBA techniques, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 136, 1998, 14 – 22.
- [22] Cohen, D. D., Siegele, R., Orlic, I., Stelcer, E., *Long-term accuracy and precision of PIXE and PIGE measurements for thin and thick sample analyses, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189, 2002, 81 – 85.
- [23] Cohen, D. D., Stelcer, E., Garton, D., *Ion beam methods to determine trace heavy metals concentrations and sources in urban airsheds, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 190, 2002, 466 – 470.
- [24] Cohen D. D., Garton, D., Stelcer E., Hawas O., *Accelerator based studies of atmospheric pollution processes, Radiation Physics and Chemistry* 71(3-4), 2004, 759 – 767.

- [25] Cohen D. D., Stelcer E., Hawas O., Garton D., *Iba methods for characterisation of fine particulate atmospheric pollution: A local, regional and global research problem. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 219, 2004, 145 – 152.
- [26] Cohen D. D., Garton, D., Stelcer, E., Hawas, O., Wang, T., Poon, S., Kim, J., Cheol Choi, B., Oh, S. N., Shin, H. J., Mi Young Ko, M. Y., Uematsu, M., *Multielemental analysis and characterization of fine aerosols at several key ACE-Asia sites, Journal of Geophysical Research Vol* 109, 2004, D19S12. 1 – 18.
- [27] Cohen, D. D., Stelcer, E., Santos, F. L., Prior, M., Thompson, C., Pabroa P. C. B., *Fingerprinting and source apportionment of fine particle pollution in Manila by IBA and PMF techniques: A 7-year study, X-Ray Spectrometry*, 38, 2009, 18-25.
- [28] Cohen, D. D., Crawford, J., Stelcer, E., Bac, V.T., *Characterisation and source apportionment of fine particulate sources at Hanoi from 2001 to 2008, Atmospheric Environment* 44, 2010, 320 – 328.
- [29] Cohen, D. D., Stelcer, E., Garton, D., Crawford, J., *Fine particle characterisation, source apportionment and long range dust transport into the Sydney Basin: a long term study between 1998 and 2009, Atmospheric Pollution Research* 2, 2011, 182 – 189.
- [30] Cohen D. D., Stelcer, E., Crawford, J., Atanacio A., Doherty, G., Lapicki, G., *Comparison of proton and helium induced M subshell X-Ray production cross sections with the ECUSAR theory, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 318, 2014, 11 – 14.
- [31] Colbeck, I., *Physical and Chemical Properties of Aerosols. Blackie Academic & Professional, 1st. edition, 1998.*
- [32] Colls, J., *Air pollution, second edition, Spon Press Taylor & Francis Group, London and New York, 2002.*
- [33] Crvelin, G., Zubak, V., *Kvaliteta zraka na području Primorsko-goranske županije – objedinjeni izvještaj za razdoblje od 1. 1. 2010. - 31. 12. 2010., Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije Zdravstveno-ekološki odjel, Rijeka, 2011.*
- [34] Crvelin, G., Zubak, V., *Kvaliteta zraka na području Primorsko-goranske županije – objedinjeni izvještaj za razdoblje od 1. 1. 2011. - 31. 12. 2011., Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije Zdravstveno-ekološki odjel, Rijeka, 2012.*
- [35] Crvelin, G., Zubak, V., *Kvaliteta zraka na području Primorsko-goranske županije – objedinjeni izvještaj za razdoblje od 1. 1. 2012. - 31. 12. 2012., Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije Zdravstveno-ekološki odjel, Rijeka, 2013.*
- [36] Crvelin, G., Zubak, V., *Kvaliteta zraka na području Primorsko-goranske županije – objedinjeni izvještaj za razdoblje od 1. 1. 2013. - 31. 12. 2013.,*

- Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije Zdravstveno-ekološki odjel, Rijeka, 2014.*
- [37] Čačković, M., Šega, K., Vađić, V., Hršak, J., Bešlić, I., Šoljić, Z., Olovo, mangan, kadmij, kloridi, nitrati, sulfati u PM_{2,5} frakciji lebdećih čestica u zraku Zagreba, *Gospodarstvo i okoliš*, Vol.12, No.65, 2004, 583 – 586.
- [38] Davy P. K., Gunchin G., Markwitz A., Trompeter W. J., Barry B. J., Shagjjamba D, Lodoysamba S., *Air particulate matter pollution in Ulaanbaatar, Mongolia: determination of composition, source contributions and source locations*, *Atmospheric Pollution Research* 2, 2011, 126 – 137.
- [39] Dzubay, T. G., Stevens R. K., *Ambient Air Analysis with Dichotomous Sampler and X-Ray Fluorescence Spectrometer*, *Environment Science and Technology* 9, 1975, 663 – 667.
- [40] Eldred, R. A., Cahill, T. A., Wilkinson, L. K., Feeney, P. J., Chow, J. C., Malm, W. C., *Measurement of fine particles and their chemical components in the IMPROVE/NPS networks*, In *Visibility and Fine Particles*, (Editor C.V. Mathai), A&WMA, Pittsburgh PA, 1990, 187 – 196.
- [41] Flocchini, R. G., Cahill, T. A., *Monitoring California's Aerosols by Size and Elemental Composition*, *Environmental Science and Technology*, Vol. 10, 1976, 76 – 82.
- [42] Gilles, J. A., Gertler, A. W., *Comparison and evaluation of chemically speciated mobile source PM_{2.5} particulate matter profiles*. *Journal of the Air and Waste Management Association* 50, 2000, 1459 – 1480.
- [43] Godec, R., *Ugljik u lebdećim česticama u zraku*, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* Vol. 59, 2008, 209 – 218.
- [44] *Godišnji izvještaj Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada, u.Brčić Karačonji I., Zagreb, 2013.*
- [45] Hidy, G. M., *Aerosols: An industrial and environmental science*, Academic press INC, London, 1984.
- [46] Horvath, H., *Atmospheric Light Absorption – A Review*, *Atmospheric Environment* 27A, 1993, 293 – 317.
- [47] Hršak, J., Šega, K., Balagović, I., *Lead, manganese and cadmium content in PM₁₀ and PM_{2.5} particulate fractions-a pilot study*, *Institut of Medical Research and Occupational Health, Zagreb, 2000.*
- [48] *Izvešće o proračunu emisija onečišćujućih tvari u zrak na području Republike Hrvatske za 2012. godinu*, Agencija za zaštitu okoliša, 2014.
- [49] Jakšić, M., Bogdanović Radović, I., Bogovac, M., Desnica, V., Fazinić, S., Karlušić, M., Medunić, Z., Muto, H., Pastuović, Ž, Siketić, Z., Skukan, N., Tadić, T., *New capabilities of the Zagreb ion microbeam system*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 260, 2007, 114 – 118.
- [50] Jing, M., Marr L.C., Dunlea E.J., Herndon S.C., Jayne J.T., Kobl, C.E., Knighton W.B., Rogers, T.M., Zavala, M., Molina, L.T., Molina, M.J., *Vehicle fleet*

- emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City, Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 5, 2005, 3377 – 3387.
- [51] Johansson, S. A. E., Campbell, J. L., Malmqvist, K. G., *Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*, JOHN WILEY & SONS, INC., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Sigapore, 1999.
- [52] Johansson, T. B., Akselsson, R., Johansson, S. A. E., *X-Ray analysis: elemental trace analysis at the 10-12g level, Nuclear Instruments and Methods* 84, 1970, 141 – 143.
- [53] Johansson, T. B., Akselsson, R., Johansson, S. A. E., *Proton induced X-Ray emission spectroscopy in elemental trace analysis, Advances in X-Ray Analysis*, 1972, 373 – 387.
- [54] Kennedy, I. M., *The health effects of combustion-generated aerosols, Proceedings of the Combustion Institute* 31, 2007, 2757 – 2770.
- [55] Kim E., Hopke P. K., *Source Apportionment of Fine Particle in Washington, DC, Utilizing Temperature - Resolved Carbon Fractions, Journal of Air & Waste Management*, 54, 2004, 773 – 785.
- [56] Kim, Y. J., Kim, K. W., Kim, S. D., Lee, B. K., Han, J. S., *Fine particulate matter characteristics and of its impacts on visibility impairment at two urban sites in Korea; Seoul and Incheon, Atmospheric Environment*, Vol. 40, sup. 2, 2006, 593 – 605.
- [57] Kothai, P., Saradhi, I. V., Prathibha P., Hopke, P. K., Pandit, G. G., Puranik, V. D., *Source Apportionment of Coarse and Fine Particulate Matter at Navi Mumbai, India, Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 8, No. 4, 2008, 423 – 436.
- [58] Kothai, P., Saradhi, I. V., Pandit, G. G., Markwitz, A., Puranik V. D., *Chemical Characterization and Source Identification of Particulate Matter at an Urban Site of Navi Mumbai, India, Aerosol and Air Quality Research*, Vol.11, 2011, 560 – 569.
- [59] Lagzi, I., Mészáros, R., Gelybó, G., Leelőssy, A., *Atmospheric Chemistry, Eötvös Lorán University*, 2013.
- [60] Lundgren, D. A., *An Aerosol Sampler for Determination of Particle Concentration as a function of Size and Time, Journal of the Air Pollution Control Association*, 17:4,1967, 225 – 229.
- [61] Maenhout, W., Karnieli A., Andreae, M. O., *Ten-year study of fine aerosol at Sde Bokerm Istraël, using PIXE: Time trends, seasonal variation, correlations, and source areas fro anthropogenic elements, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 318, 2014, 119 – 124.
- [62] Malm, W. C., Sisler, J. F., Huffman, D., Eldred R. A., Cahill, T. A., *Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States, Journal od Geophysical Research*, 99, 1994, 1347 – 1370.

- [63] *Manhatan, S. E., Fundamentals of Environmental Chemistry, second edition, CRC Press LLC, 2001.*
- [64] *Mandić, L., Kemijski učinci u K β spektrima rendgenskog zračenja pobuđenog protonskim snopom u 3d elementima i njihovim spojevima, doktorski rad, Prirodoslovno- matematički fakultet, Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2011.*
- [65] *McDonald, K., Shepherd, M., Characterization of visibility impacts related to fine particulate matter in Canada, Journal of the Air & Waste management Association, Vol. 54, No. 9, 2004, 1061 – 1068.*
- [66] *Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A. M., Minguillon, M. C., Pandolfi, M., Gonzales-Castanedo, Y., Monfort, E., Gibbons, W., Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air, Science of The Total Environment, 408(20), 2010, 4569 – 4579.*
- [67] *Nejedlý, Z., Campbell, J. L. Teesdale, W. J. Dlouhy, J. F. Dann, T. F., Hoff, R. M., Brook, J. R., Wiebe, H. A., Inter-Laboratory Comparison of Air Particulate Monitoring Data, Journal of the Air & Waste Management Association, 48, 1998, 386 – 397.*
- [68] *Orlić I., Fizikalni aspekti u kvantitativnoj analizi spektroskopijom karakterističnih x-zraka, magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1983.*
- [69] *Orlić, I., Loh, K. K., Sow C. H., Tang S. M., Thong P., Parametrization of the total photon mass attenuation coefficients in the energy range 0.1 -1000 keV, Nuclear Instruments and Method in Physics Reaserch B74, 1993, 352 – 361.*
- [70] *Orlić, I., Zhou, S., Sanchez, J. L., Watt F., Tang, S. M., Virtual PIXE and RBS laboratory, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 150, 1999, 83 – 89.*
- [71] *Orlić, I., Wen, X., Ng, T. H., Tang, S. M., Two years of aerosol pollution monitoring in Singapore: a rewiev, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 150, 1999, 457-464.*
- [72] *Orlić, I., Chiam, S. Y., Sanchez, J. L., Tang, S. M., Quantitative analysis of cascade impactor sampes – revised, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 150, 1999, 465-469.*
- [73] *Paatero, P., Tapper, U., Positive Matrix Factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, Environmetrics 5, 1994, 111 – 126.*
- [74] *Paatero P., Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 37, 1997, 23 – 35.*
- [75] *Paatero P., Hopke, P. K., Song, X. H., Ramadan, Z., Understanding and controlling rotations in factor analytic models, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 60, 2002, 253 – 264.*

- [76] Pavese, G., Calvello, M., Esposito, F., *Black carbon and Organic Components in the Atmosphere of Southern Italy: Comparing Emissions from Different Sources and Production Processes of Carbonaceous Particles*, *Aerosol and Air Quality Research* 12, 2012, 1146 – 1156.
- [77] Pope, C. A., *Epidemiology of Fine Particulate Air Pollution and Human Health*, *Environmental Health Respective*, Vol. 108, No. 4, 2000, 713 – 723.
- [78] Pope, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G. D., *Lung cancer, Cardiopulmonary Mortality and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution*, *The Journal of the American Medical Association*, Vol. 287. No. 9, 2002, 1132-1141.
- [79] *Pravilnik o praćenju kakvoće zraka*, *Narodne novine br. 155*, 2005.
- [80] *Pravilnik o praćenju kvalitete zraka*, *Narodne novine br. 3*, 2013.
- [81] *Program postupnog smanjivanja emisija za određene onečišćujuće tvari u Republici Hrvatskoj za razdoblje do kraja 2010. godine, s projekcijama emisija za razdoblje od 2010. do 2020. godine*, *Narodne novine br. 152*, 2009.
- [82] Rahman, S. A., Hamzah, M. S., Wood, A. K., Elias M. S., Salim, N. A. A., Sanuri, E., *Sources apportionment of fine and coarse aerosol in Klang Valley, Kuala Lumpur using positive matrix factorization*, *Atmospheric Pollution Research* 2, 2011, 197 – 206.
- [83] Santoso, M., Lestiani, D. D., Mukhtar, R., Hamonangan E., Syafrul, H., Markwitz, A., Hopke, P.K., *Preliminary study of the sources of ambient air pollution in Serpong, Indonesia*, *Atmospheric Pollution Research* 2, 2011, 190 – 196.
- [84] Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., *Atmospheric chemistry and physics, From air pollution to climate change, second edition*, John Wiley & sons, INC., New Jersey, 2006.
- [85] Seneviratne, M. C. S., Waduge, V. A., Hadagiripathira, L., Sanjeewani, S, Attanayake, T., Jayaratne, N., Hopke, P. K., *Characterization and source apportionment of particulate pollution in Colombo, Sri Lanka*, *Atmospheric Pollution Research* 2, 2011, 207 – 212.
- [86] Slowik, J. G., Stainken, K., Davidovits, P., Williams, L. R., Jayne, J.T., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Rudich, Y., DeCarlo, P. F., Jimenez, J. L., *Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 2: Application to Combustion-Generated Soot Aerosols as a Function of Fuel Equivalence Ratio*, *Aerosol Science and Technology*, 38, 2004, 1206 – 1222.
- [87] Taha, G., Box, G. P., Cohen, D. D., Stelcer, E., *Black Carbon Measurement using Laser Integrating Plate Method*, *Aerosol Science and Technology*, 41, 2007, 266-276.

- [88] Tang, I. N., Tridico, A. C., Fung, K. H., *Thermodynamic and optical properties of sea salt aerosols*, *Journal of Geophysical Research* 102, 1997, 23269 – 232975.
- [89] Tang, P., Chan, H., Raper, J. A., *A Method to Calculate Aerodynamic Diameter of Particles with Fractal Surface*, *Spring Meeting & 2nd Global Congress on Process Safety, Particle technology World congress; 5TH, Particle technology; 233b American Institute of Chemical Engineers, New York, 2006.*
- [90] Tardiff, R. G., Goldstein B. D., *Methods for assessing exposure of human and non-human biota*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [91] Tomić, S., Valković, V., Budnar, M., Starc, V., Smit, Ž., *Comparison of XRF and PIXE on aerosol samples*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B24/25 1987, 609 – 612.
- [92] *Uredba o emisijskim kvotama za određene onečišćujuće tvari u Republici Hrvatskoj*, *Narodne novine br. 141*, 2008.
- [93] *Uredba o kakvoći tekućih naftnih goriva*, *Narodne novine br. 33*, 2011.
- [94] *Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku* *Narodne novine br. 117*, 2012.
- [95] *Uredba o emisijskim kvotama za određene onečišćujuće tvari u zraku u Republici Hrvatskoj*, *Narodne novine br. 108*, 2013.
- [96] Vađić, V., Žužul, S., Rinkovec, J., Pehnc, G., *Metali u sitnim česticama u zraku Zagreba*, *Sigurnost* 55(1), 2013, 9 – 17.
- [97] Van Grieken R. E., Markowicz, A. A., *Handbook of X-Ray spectrometry*, Marcel Dekker, INC., New York- Basel, 2002.
- [98] Verma, H. R., *Atomic and nuclear analytical methods*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [99] *Version II IMPROVE, Sampler Operating Procedures Manual for use in the IMPROVE Monitoring Network*, Crocker Nuclear Laboratory, 2001.
- [100] Volten, H., Muñoz, O., de Haan, J. F., Vassen, W., Hovenier, J. W., *Scattering matrices of mineral aerosol particles at 441.6 nm and 632.8 nm*. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 106(D15):17, 2001, 375 – 401.
- [101] Wimolwattanapun, W., Hopke, P. K., Pongkiatkul, P., *Source apportionment and potential source locations of PM_{2.5} and PM_{2.5-10} at residential sites in metropolitan Bangkok*, *Atmospheric Pollution Research* 2, 2011, 172 – 181.
- [102] *Zakon o zaštiti zraka*, *Narodne Novine br. 130*, 2011.
- [103] *Zakon o zaštiti zraka*, *Narodne Novine br. 47*, 2014.
- [104] Zereini, F., Wiseman C. L. S., *Urban Airborne Particulate Matter*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [105] Zhang, N., Cao, J., Ho, K., He, Y., *Chemical characterization of aerosol collected at Mt. Yulong in wintertime on the southeastern Tibetan Plateau*, *Atmospheric Research* 107, 2012, 76 – 85.

Popis elektroničkih adresa

http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=16296 (Izveštaj IMI 2006)

<http://www.hr/hrvatska/geografija/geologija>

http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_04_47_874.html

http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2011_11_130_2601.html

<http://science24.com/paper/11618> Marijan Gotić, Svetozar Musić Synthesis of nanocrystalline iron oxide particles by the esterification reaction in the iron(III)/acetate/alcohol system

http://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=7

<http://struna.ihji.hr>

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/e3/Cyclone_separator.svg/200px-Cyclone_separator.svg.png

<http://www.4.nau.edu/microanalysis/microproba/EDS-Detector.html>

<http://www.amptek.com/x123sdd.html>

http://www.ansto.gov.au/research/institute_of_environmental_research

[http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-](http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Bruker_Tracer_and_Artax_XRF_Raw_Spectrum_Analysis_User_Guide_dr_aft.pdf)

[rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-](http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Bruker_Tracer_and_Artax_XRF_Raw_Spectrum_Analysis_User_Guide_dr_aft.pdf)

[XRF/Misc/Bruker Tracer and Artax XRF Raw Spectrum Analysis User Guide dr aft.pdf](http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Bruker_Tracer_and_Artax_XRF_Raw_Spectrum_Analysis_User_Guide_dr_aft.pdf)

<http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/SiLi-Det-for-X-ray-Spect-C40120.pdf>

<http://www.centralclubs.com/topic-t42902.html>

[http://www.google.hr/search?q=auger+electron&hl=hr&tbm=isch&tbo=u&source=univ](http://www.google.hr/search?q=auger+electron&hl=hr&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=RvUyUdP5NsjLswbe6oGICQ&ved=0CDsQsAQ&biw=1366&bih=588#imgrec=T_SlyWcJNp-6qM%3A%3BN3zaLBNFEdLuxM%3Bhttp%253A%252F%252Fwiki.utep.edu%252Fd)
[6qM%3A%3BN3zaLBNFEdLuxM%3Bhttp%253A%252F%252Fwiki.utep.edu%252Fd](http://www.google.hr/search?q=auger+electron&hl=hr&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=RvUyUdP5NsjLswbe6oGICQ&ved=0CDsQsAQ&biw=1366&bih=588#imgrec=T_SlyWcJNp-6qM%3A%3BN3zaLBNFEdLuxM%3Bhttp%253A%252F%252Fwiki.utep.edu%252Fd)
[ownload%252Fattachments%252F39194437%252Fauger%252520process.jpg%3Bh](http://www.google.hr/search?q=auger+electron&hl=hr&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=RvUyUdP5NsjLswbe6oGICQ&ved=0CDsQsAQ&biw=1366&bih=588#imgrec=T_SlyWcJNp-6qM%3A%3BN3zaLBNFEdLuxM%3Bhttp%253A%252F%252Fwiki.utep.edu%252Fd)
[ttp%253A%252F%252Fwiki.utep.edu%252Fdisplay%252F~ckroy%252FAuger%252](http://www.google.hr/search?q=auger+electron&hl=hr&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=RvUyUdP5NsjLswbe6oGICQ&ved=0CDsQsAQ&biw=1366&bih=588#imgrec=T_SlyWcJNp-6qM%3A%3BN3zaLBNFEdLuxM%3Bhttp%253A%252F%252Fwiki.utep.edu%252Fd)

[BElectron%252BSpectroscopy%252B\(AES\)%3B976%3B411](http://www.google.hr/search?q=auger+electron&hl=hr&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=RvUyUdP5NsjLswbe6oGICQ&ved=0CDsQsAQ&biw=1366&bih=588#imgrec=T_SlyWcJNp-6qM%3A%3BN3zaLBNFEdLuxM%3Bhttp%253A%252F%252Fwiki.utep.edu%252Fd) preuzeto 1. 3. 2013.

<http://www.greencarcongress.com/2011/03/v2o5-20110328.html>

<http://www.ketek.net/products/vitus-sdd/vitus-h20/>

<http://www.nsf.gov/pubs/2002/nsf01168/nsf01168m.htm>

http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures%20and%20thumbs/OI_AppNote_SDD_Explained.pdf

<http://www.sepscience.com/Sectors/Enviro/Articles/493-/Preconcentration-of-Heavy-Metals-Using-Chemically-Modified-Submicron-Nanoparticles>

<http://www.specialtyminerals.com/paper/pcc-pigments/> Foster, J. C., Doli, J. M., The Effect of Calcium Carbonate Particle Size and Shape on the Properties and Performance of Calcium Carbonate Granulations, Specialty Minerals Inc

<http://www.xos.com/wp-content/uploads/x-beam.pdf>

http://www.xplora.org/downloads/Knoppix/ESPERE/ESPEREdez05/ESPEREde/www.atmosphere.mpg.de/enid/1_What_happens_in_clouds_-_Cloud_chemistry_td.html

http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/IAEA-CMS-21_CD_web/PDF/CMS_21.pdf

http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/IAEA-CMS-21_CD_web/PDF/CMS_21.pdf preuzeto 10.5. 2014

<http://www.med.harvard.edu/jpnm/physics/refs/xrayemis.html>

<http://zrak.mzoip.hr/default.aspx?id=21>

DODACI

Popis tablica

<i>Tablica 1.1. Postaje u gradu i okolici koje mjere koncentracije $PM_{2,5}$ i PM_{10} frakcija, Pb i Ni u PM_{10} frakciji te SO_2 i NO_2.....</i>	<i>- 3 -</i>
<i>Tablica 2.1. Godišnje emisije CO, SO_2, NO_x, NH_3, NMHOS, PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakcija u kilotonama na području Republike Hrvatske [48].</i>	<i>- 24 -</i>
<i>Tablica 2.2. Godišnje emisije Pb, Ni Cu, Zn i Cr u tonama na području Republike Hrvatske od 2001. do 2012. godine [48]</i>	<i>- 28 -</i>
<i>Tablica 3.1. Efikasnost apsorpcije energija karakterističnih x-zraka elemenata nižih rednih brojeva prolaskom kroz Be prozor za detektore u vakuumu</i>	<i>- 45 -</i>
<i>Tablica 6.1. Koncentracije elemenata u finoj frakciji aerosola uzorkovanih u Trpimirovoj ulici od 24. 2.2012. do 4. 3. 2012. godine dobivene pomoću PESA, PIXE, LIPM i XRF tehnika. Oznake: N – broj koncentracija većih od MDL-a, Q_1 – donji kvartil, MED – medijan, Q_3 –gornji kvartil, , MAX - najveća koncentracija.....</i>	<i>- 99 -</i>
<i>Tablica 6.2. Koncentracije S, K, Ca, Fe i Zn tijekom sunčanog vedrog dana (27. 2. 2012.) i sunčanog dana s izmaglicom (29. 2. 2012.). Dodatno je prikazana prosječna brzina i dominantan smjer vjetrova. Oznake; NE – sjeveroistok, SW - jugozapad.....</i>	<i>- 112 -</i>
<i>Tablica 6.3. Usporedba koncentracija (ngm^{-3}) metala u $PM_{2,5}$ i PM_{10} frakcijama u Rijeci i bližoj okolici. Oznake: a - prosječna koncentracija za 2009. i 2010. godinu, () –broj uzoraka.....</i>	<i>- 113 -</i>
<i>Tablica 6.4. Medijani, donji (Q_1) i gornji (Q_3) kvantili te maksimumi koncentracija dobivenih pomoću PIXE i LIPM te XRF tehnika za 138 uzoraka iz „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine -</i>	<i>- 115 -</i>
<i>Tablica 6.5. Primjer promjena koncentracija S, Mn, Fe, Cu i Zn za vrijeme vedrog (24. 9. 2013.) i maglovitog (25. 9. 2013) dana</i>	<i>- 138 -</i>
<i>Tablica 6.6. Koncentracije metala u $PM_{2,5}$ i PM_{10} frakcijama u Rijeci i bližoj okolici izražene u ngm^{-3}. Oznake: a - $GV(Pb) = 500 ngm^{-3}$, b – $TV(Ni) = 20 ngm^{-3}$, () – broj uzoraka.....</i>	<i>- 139 -</i>
<i>Tablica 6.7. Udio izvora u finoj frakciji aerosola uzorkovanoj na području „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine.....</i>	<i>- 146 -</i>

Popis slika

Slika 2.1. SEM fotografije a) magnetit (Fe_3O_4), b) vanadij pentoksid (V_2O_5), c) silicij dioksid (SiO_2). Na slikama od a) do c) veličina strelica iznosi $1 \mu m$	- 16 -
Slika 2.2. SEM fotografije a) aluminij oksid Al_2O_3 , b) čađa [18], c) kalcij karbonat $CaCO_3$ i d) cink oksid ZnO . Na svim slikama od a) do d) veličina priložene strelice iznosi $1 \mu m$	- 17 -
Slika 2.3. Prikaz modeliranja promjera čestice nepravilnog oblika. Nepravilna čestica (a), ekvivalentna sfera promjera d_e (b) i ekvivalentna sfera promjera d_a (c). Oznake: d_e – promjer ekvivalentne sfere i d_a – aerodinamički promjer.	- 17 -
Slika 2.4. Frakcije aerosola prikazane prema veličinama aerodinamičkog promjera.....	- 19 -
Slika 2.5. Aerosoli prirodnog i umjetnog porijekla prikazani prema aerodinamičkom promjeru	- 20 -
Slika 2.6. Brojevna, površinska i volumna normalna – log distribucija aerosola u urbanoj sredini prikazana prema veličini aerodinamičkih promjera [59].....	- 21 -
Slika 2.7. Prosječne koncentracije Si, S, K i Fe u ngm^{-3} prikazane prema veličinama aerodinamičkih promjera [71]	- 25 -
Slika 2.8. Dijagram raspršenja izmjerene i rekonstruirane masene koncentracije fine frakcije aerosola uzorkovane u Hanoi od 2001. do 2008. godine [28]	- 34 -
Slika 3.1. RBS spektar teflonskog filtera snimljen u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova pri Institutu Ruđer Bošković.....	- 37 -
Slika 3.2. Shema X-123SDD detektora.....	- 41 -
Slika 3.3. Konstrukcija i rad detektora x-zraka.....	- 41 -
Slika 3.4. Efikasnost X-123SDD detektora za energijsko područje karakterističnih x-zraka od 1eV do 20 keV za XRF postav u zraku.....	- 43 -
Slika 3.5. Efikasnosti X-123SDD detektora u ovisnosti o energijama karakterističnih x-zraka ako prolaze kroz zrak ili kroz helij	- 44 -
Slika 3.6. XRF spektar multielementnog tankog standarda (Ti, Mn, Cu i Ge) s FWHM za detektor X-123SDD na energiji $K\alpha$ -linije mangana (5,9 keV)	- 46 -
Slika 3.7. Krivulje efikasnosti za detektore SDD VITUS H20 i Si(Li) tip SSL80165 u energijskom području od 0,5 keV do 20 keV za PIXE postav u vakuumu	- 47 -
Slika 3.8. PIXE spektar multielementnog tankog standarda s Ti, Mn, Cu i Ge s FWHM za detektor SDD VITUS H20 na energiji $K\alpha$ -linije Mn	- 48 -

Slika 3.9. PIXE spektar multielementnog tankog standarda s Ti, Mn, Cu i Ge s FWHM za Si(Li) detektor SSL80165 na energiji $K\alpha$ -linije Mn.....	- 48 -
Slika 3.10. Atenuirano zakočno zračenje rendgenske cijevi i karakteristične K- i L-linije Rh anode pri naponima od 20, 40 i 60 kV	- 52 -
Slika 3.11. Dozvoljeni elektronski prijelazi u ljuskama [98].....	- 52 -
Slika 3.12. Maseni koeficijenti prigušenja Si i Ge u ovisnosti o energijama fotona. Oznake: FE - fotoelektrični efekt, R - Rayleighijevo raspršenje, C - Comptonovo raspršenje [6]	- 54 -
Slika 3.13. Comptonova i Rayleighijeva $K\alpha$ linija Rh prikazane na XRF spektru mylarova filtra	- 56 -
Slika 3.14. Maseni koeficijenti prigušenja broma i vanadija u ovisnosti o energiji fotona	- 57 -
Slika 3.15. Diskretne energije vezanja elektrona u atomu u ovisnosti o rednom broju elementa....	- 58 -
Slika 3.16. Prikaz zakočnog zračenja elektrona u PIXE spektru [97]	- 62 -
Slika 3.17. Spektar uzorka aerosola s područja „Luka Rijeka“ uzorkovan 18. listopada 2013. godine snimljen pomoću Si(Li) detektora u PIXE tehnici s energijom protona 1,6 MeV, strujom 3 nA i prikupljenim nabojem 3 μ C	- 63 -
Slika 3.18. PESA spektri teflonskog filtra i uzorka aerosola iz Trpimirove ulice 24./25. veljače 2012. godine. Korištena je energija protona od 2,6 MeV i struja od 12 nA proizvedena pomoću 2 MV STAR Tandetron akceleratora te je prikupljen naboj od 3 μ C.....	- 64 -
Slika 3.19. Spektar aerosola iz Trpimirove ulice uzorkovan 24./25. veljače 2012. godine dobiven pomoću PIGE tehnike. Korištena je energija protona od 2,6 MeV i struja od 12 nA proizvedena pomoću 2 MV STAR Tandetron akceleratora te je prikupljen naboj od 3 μ C.	- 65 -
Slika 4.1. Ovisnost parametra FPEAK i Q vrijednosti	- 72 -
Slika 4.2. Dijagram raspršenja modeliranih (c-PMF) i eksperimentalnih koncentracija ukupne fine frakcije aerosola uzorkovane u „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014.	- 73 -
Slika 4.3. Pozitivno asimetrična distribucija izmjerenih koncentracija Fe, Zn i S u finoj frakciji aerosola uzorkovanoj u području „Luka Rijeka“ od 6. kolovoza 2013. do 28. veljače 2014. godine	- 74 -
Slika 5.1. Pozicije uzorkovanja fine frakcije aerosola; Sveučilišni Kampus (K), Trpimirova ulica (T) i Luka Rijeka (L).....	- 77 -
Slika 5.2. Fotografija lokacije uzorkovanja fine frakcije aerosola u Trpimirovoj ulici u centru grada 2012. godine. Lijevo je zgrada palače Pleh. Uzorkivač je postavljen na prvom katu, a usisna cijev je provučena kroz prozor van.....	- 79 -
Slika 5.3. Pozicija uzorkovanja fine frakcije aerosola u „Luka Rijeka“ tijekom 2013./2014. godine .	- 79 -
Slika 5.4. Ciklonski odvajač čestica.....	- 80 -
Slika 5.5. Primjeri volumnih protoka tijekom uzorkovanja fine frakcije aerosola u „Luka Rijeka“	- 82 -

<i>Slika 5.6. Dijagram raspršenja promjena protoka i koncentracija fine frakcije aerosola uzorkovane u Luka Rijeka od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine.....</i>	<i>- 83 -</i>
<i>Slika 5.7. SEM fotografija rastegnutog teflonskog filtra s povećanjem 10000 puta [87]</i>	<i>- 84 -</i>
<i>Slika 5.8. Fotografija i crtež eksperimentalnog postava za XRF tehniku u Laboratoriju za elementnu mikroanalizu, Odjel za fiziku, Rijeka.....</i>	<i>- 85 -</i>
<i>Slika 5.9. Tlocrt Tandetron akceleratora. Dijelovi sustava su označeni kraticama S - ionski izvor, M - dipolni magneti, L - elektrostatske leće, D - elektrostatski ili magnetski štitnici, F – Faradayeve čaše, Q - kvadrupolni magnet [49].....</i>	<i>- 87 -</i>
<i>Slika 5.10. Prikaz eksperimentalnog postava za PIXE tehnike u vakuumskoj komori u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova, IRB.....</i>	<i>- 88 -</i>
<i>Slika 5.11. PIXE spektri dobiveni pomoću SDD (lijevo) i Si(Li) detektora (desno) za uzorak prikupljen u „Luka Rijeka“ 5. veljače 2014. Spektri su prikazani pomoću programa SPECTOR.</i>	<i>- 89 -</i>
<i>Slika 5.12. Eksperimentalni postav za određivanje koncentracija BC pomoću apsorpcijske metode. Na slici su oznake: L – laser, D – difuzor, L₁ – izbočena leća, U – uzorak, FD – fotodioda i V – voltmeter.</i>	<i>- 90 -</i>
<i>Slika 5.13. Fotografija teflonskog filtra i uzoraka aerosola prikupljenih u Trpimirovoj ulici od 24. 2. 2012. do 4. 3. 2012. godine. Prikazane su različite koncentracije crnog ugljika na teflonskim filtrima....</i>	<i>- 91 -</i>
<i>Slika 5.14. Dijagram raspršenja koncentracija BC i $\ln(I_0/I)$. Specifičan maseni apsorpcijski koeficijent jednak je recipročnoj vrijednosti koeficijenta smjera pravca $c = f(\ln(I_0 / I))$</i>	<i>- 92 -</i>
<i>Slika 6.1. Usporedba elementnih osjetljivosti XRF sustava za dva različita eksperimentalna postava za pobudu i detekciju K i L linija elemenata.....</i>	<i>- 94 -</i>
<i>Slika 6.2. Usporedba prosječnih donjih granica detekcije (MDL) elemenata od Al do Pb na teflonskim filtrima dobivenih pomoću XRF tehnika u Rijeci (XRF-2013, XRF- 2014), Italiji (XRF-Cal) i Kini (XRF-Zang)</i>	<i>- 96 -</i>
<i>Slika 6.3. Usporedba prosječnih donjih granica detekcije elemenata (MDL) u ngm^{-3} na različitom skupu uzoraka. Gore: PIXE-ANSTO i XRF1-2014 analiza aerosola uzorkovanih 2012. godine; Dolje: PIXE-IRB i XRF2-2014 analiza aerosola uzorkovanih 2013. i 2014. godine.....</i>	<i>- 97 -</i>
<i>Slika 6.4. Box-whisker plot omjera mjerenih XRF i PIXE koncentracija za uzorke prikupljene u Trpimirovoj ulici od 24. 2. 2012. do 4. 3. 2012. godine</i>	<i>- 100 -</i>
<i>Slika 6.5. Trend promjena XRF i PIXE koncentracija S, K, Ca, Fe, Cu i Zn te pripadni MDL-ovi za uzorke iz Trpimirove ulice. Dodatno su prikazani grafovi brzina i smjera vjetra.....</i>	<i>- 102 -</i>

<i>Slika 6.6. Trend promjena XRF i PIXE koncentracija Al, Si, P, Ti, V, Mn, Ni i Pb te pripadni MDL-ovi za uzorke iz Trpimirove ulice.....</i>	<i>- 103 -</i>
<i>Slika 6.7. Trend promjena koncentracija H (PESA), BC (LIPM), rekonstruirane masene koncentracije (RCFM) i pripadnih komponenti fine frakcije aerosola. Dodatno su prikazane promjene koncentracija PM₁₀ i PM_{2,5} frakcija za lokaciju Paveki te promjene broja vozila kroz Trpimirovu ulicu tijekom 12 h.....</i>	<i>- 104 -</i>
<i>Slika 6.8. Dijagrami raspršenja izmjerenih koncentracija K i BC s brzinama vjetra</i>	<i>- 107 -</i>
<i>Slika 6.9. Dijagram raspršenja broja vozila i koncentracija crnog ugljika.....</i>	<i>- 108 -</i>
<i>Slika 6.10. Dijagram raspršenja koncentracija S i H. Dodatno su prikazani pravci koji predstavljaju neutralizaciju sulfata.....</i>	<i>- 109 -</i>
<i>Slika 6.11. Pogled iz grada prema Učki; Gore: Vedar sunčani dan 27. 2. 2012., Dolje: Sunčan dan s niskim slojem izmaglice 29. 2. 2012. godine</i>	<i>- 111 -</i>
<i>Slika 6.12. Spektri aerosola dobiveni pomoću XRF tehnike. Spektar uzorka aerosola od 27. 2. 2012. godine prikazan je plavom bojom, a spektar uzorka aerosola od 29. 2. 2012. prikazan je narančastom bojom.</i>	<i>- 111 -</i>
<i>Slika 6.13. Usporedba XRF i PIXE koncentracija i pripadnih pogrešaka glavnih elemenata S, K, Ca, Fe i Zn za period uzorkovanja od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine.....</i>	<i>- 116 -</i>
<i>Slika 6.14. Usporedba XRF i PIXE koncentracija, pripadnih pogrešaka i donjih granica detekcije elemenata u tragovima Si, Cl, Ti, V, Mn i Ni za period uzorkovanja od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine.....</i>	<i>- 117 -</i>
<i>Slika 6.15. Usporedba XRF i PIXE koncentracija, pripadnih pogrešaka i donjih granica detekcije elemenata u tragovima Cu, Br, Sr i Pb za period uzorkovanja od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine</i>	<i>- 118 -</i>
<i>Slika 6.16. Box-whisker plot omjera XRF i PIXE koncentracija glavnih elemenata za uzorke prikupljene u Luka Rijeka od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine.....</i>	<i>- 119 -</i>
<i>Slika 6.17. Box-whisker plot omjera XRF i PIXE koncentracija elemenata u tragovima uzoraka prikupljenih u Luka Rijeka od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine</i>	<i>- 120 -</i>
<i>Slika 6.18. Trend promjena XRF koncentracija s ukupnim pogreškama u ngm⁻³ glavnih elemenata za uzorke prikupljene od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine</i>	<i>- 122 -</i>
<i>Slika 6.19. Trend promjena XRF koncentracija s ukupnim pogreškama i MDL u ngm⁻³ elemenata u tragovima uzoraka prikupljenih od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine</i>	<i>- 123 -</i>
<i>Slika 6.20. Trend promjena XRF koncentracija s ukupnim pogreškama i MDL-ovima u ngm⁻³ elemenata u tragovima za uzorke prikupljene od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine</i>	<i>- 124 -</i>

Slika 6.21. Mjesečni prosjeci koncentracija sumpora i kalija u ngm^{-3}	- 125 -
Slika 6.22. Trend promjena PIXE koncentracija Na, Mg i Al s ukupnim pogreškama.....	- 126 -
Slika 6.23. Ruže smjera i brzine vjetrova za 16. i 18. 12. 2013. godine.....	- 127 -
Slika 6.24. Trend promjena elementnih koncentracija te brzina i smjera vjetrova u kolovozu 2013. godine.....	- 129 -
Slika 6.25. Trend promjena elementnih koncentracija te brzina i smjera vjetrova u rujnu 2013. godine	- 130 -
Slika 6.26. Trend promjena elementnih koncentracija te brzina i smjera vjetrova u listopadu 2013. godine.....	- 131 -
Slika 6.27. Primjeri ruža smjera i brzine vjetrova (lijevo) za kolovoz i (desno) za rujnu 2013. godine	- 132 -
Slika 6.28. Ruža smjera i brzina vjetrova za datum 21. veljače 2014. godine.....	- 137 -
Slika 6.29. Pogled iz grada prema Učki: Sloj izmaglice 25. 9. 2013. godine.....	- 137 -
Slika 6.30. Trend promjena koncentracija S i SO_2 u gradu Rijeci od 6. 8. 2014. do 28. 2. 2014.	- 140 -
Slika 6.31. Dijagram raspršenja izmjerenih koncentracija S i SO_2 od kolovoza do studenog 2013. godine.....	- 141 -
Slika 6.32. Usporedba dnevnih koncentracija crnog ugljika s intenzitetom prometa i prosječnim brzinama vjetra u centru grada.....	- 142 -
Slika 6.33. Dijagram raspršenja koncentracija crnog ugljika i prosječnih brzina vjetra.....	- 143 -
Slika 6.34. Dijagram raspršenja broja vozila i koncentracija crnog ugljika.....	- 143 -
Slika 6.35. Dijagram raspršenja modelirane (PMF) i izmjerene koncentracije $\text{PM}_{2,5}$ frakcije	- 144 -
Slika 6.36. Usporedba izmjerenih i modeliranih koncentracija ukupne fine frakcije uzorkovane na području „Luka Rijeka“	- 145 -
Slika 6.37. Identifikacija i karakterizacija izvora fine frakcije aerosola uzorkovane na području „Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine. Oznake: TPU –teško plinsko ulje, ZP – zemljana prašina.	- 147 -
Slika 6.38. Karakterizacija izvora „izgaranje goriva u vozilima“	- 149 -
Slika 6.39. Karakterizacija izvora “izgaranje teškog plinskog ulja“. Oznaka: TPU –teško plinsko ulje	- 150 -
Slika 6.40. Dijagram raspršenja koncentracija Al i Si u finoj frakciji aerosola za lokaciju “Luka Rijeka“ od 6. 8. 2013. do 28. 2. 2014. godine	- 151 -

Popis simbola

a – energija po kanalu,

A – površina uzorka,

c – brzina elektromagnetskog zračenja,

c_{ij} – koncentracija i -tog elementa u j -tom uzorku,

d_{50} – granični promjer čestica s obzirom na 50 % efikasnost uzrokovanja,

d_a – aerodinamički promjer čestice,

d_e – promjer ekvivalentne sfere,

d_p – promjer čestice,

E – energija,

E_{Ae} – energija Augerovog elektrona,

e_{ij} – elementi matrice ostatka,

f – frekvencija,

F – Fano faktor,

$f(N)$ – Gaussova funkcija velikog broja nastalih parova elektron-šupljina pri ionizaciji,

$f(N_i)$ – interpolirani intenziteti linije N_i ,

f_{ik} – faktorska matricu (elementi i faktori),

F_{ot} – otpor zraka na česticu u gibanju,

g_{kj} – faktorska matrica (uzorci i faktori),

H – instrumentalna konstanta za pretvorbu intenziteta linija u koncentracije,

h – Planckova konstanta,

I – struja rendgenske cijevi,

$I(\lambda)$ – transmitirani intenzitet snopa valne duljine λ ,

$I_0(\lambda)$ – upadni intenzitet snopa valne duljine λ ,

k – kanal,

K_i – elementna osjetljivost sustava,

M_1 – maseni broj ulaznih iona,

M_2 – maseni broj atoma mete,

m – broj parametara,

mcf – molarni korekcijski faktor,

MDL – donja granica detekcije,

m_e – masa elektrona,

N – intenzitet spektralne linije,

N_B – intenzitet pozadinskog zračenja,

\bar{N} – aritmetička sredina broja parova elektron-šupljina,

$P(G)$ – funkcije koje ograničavaju elemente matrice g_{kj} tako da ostanu pozitivni,

$P(F)$ – funkcije koje ograničavaju elemente matrice f_{ij} tako da ostanu pozitivni,

P_i – izlazna snagarendgenske cijevi,

P_u – ulazna snaga rendgenske cijevi,

p_0 – početni tlak,

p_k – završni tlak,

r – koeficijent korelacije,

Q – količina naboja,

Q – protok zraka,

$Q(E)$ – funkcija objekta u faktorskoj analizi,

$\bar{Q}(E, G, F)$ – poboljšana funkcija objekta,

R – brzina brojanja impulsa u liniji,

$R(G)$ – funkcije koja reduciraju stupnjeve rotacije elemenata matrice g_{kj}

$R(F)$ – funkcije koja reduciraju stupnjeve rotacije elemenata matrice f_{ij}

s_{ij} – procjena nesigurnosti i -tog elementa u j -tom uzorku,

T – postotak transmisije energija X zraka kroz apsorber,

<p>t – vrijeme snimanja uzorka, t_B – vrijeme snimanja pozadinskog zračenja. T_{max} – najviša temperatura tijekom perioda uzorkovanja, T_{min} – najniža temperatura tijekom perioda uzorkovanja, U – napon anode, v – brzina čestice, V – volumen proteklog zraka kroz filter, V_p – volumen čestice, Y_t – teoretski doprinos debele mete za $K\alpha$, ili $L\alpha$ linije (1 $FWHM$), Z – atomski broj elementa anode, Z_1 – atomski broj ulaznih iona, Z_2 – atomski broj atoma mete, Δj – promjena kvantnog broja ukupne kutne količine gibanja, Δk – broj kanala linije, Δl – promjena orbitalnog kvantnog broja, \bar{p} – srednji tlak, ΔT – srednja temperatura, ε – relativna efikasnost detektora, ε – srednja energija ionizacije u poluvodiču, θ – kut između pravaca ulaznog snopa i detektora, μ – dinamička viskoznost zraka, μ – maseni koeficijent prigušenja, μ_a – maseni koeficijent apsorpcije, μ_C – maseni koeficijent prigušenja pri neelastičnom raspršenju,</p>	<p>μ_R – maseni koeficijent prigušenja pri elastičnom raspršenju, μ_a^* – linearni koeficijent apsorpcije, ρ – površinska gustoća („debljina“), ρ_0 – standardna gustoća, ρ_p – gustoća čestice, σ – standardna devijacija, $\sigma(E)$ – standardna devijacija mjerene energije, $\sigma(N)$ – standardna devijacija broja parova elektron-šupljina, $\sigma(\overline{R_B})$ – standardna devijacija srednje brzine brojanja impulsa pozadine, χ – faktor dinamičkog oblika, λ – valna duljina ulaznog fotona, λ' – valna duljina raspršenog fotona, $\Delta\lambda$ – promjena valna duljine, ω_i – maseni udio i-tog elementa, $[]$ – masena koncentracija, A_r – atomska molarna masa, M_r – molekulska molarna masa, mcf – molarni korekcijski faktor, $RCFM$ – rekonstruirana masena koncentracija fine frakcije aerosola, MDL – donja granica detekcije elementa, XRF – fluorescencija x-zraka, $PIXE$ – protonima inducirane x-zrake, $PIGE$ – protonima inducirane gama zrake, $PESA$ – analiza pomoću elastično raspršenih protona.</p>
--	---

Popis mjernih jedinica

- aerodinamički promjer – μm
- brzina - ms^{-1}
- Comptonova valna duljina elektrona – pm
- debljina uzorka – površinska gustoća – μgcm^2
- donja granica detekcije elementa – ngm^{-3}
- elementna osjetljivost sustava – $\text{cm}^2(\text{As}\mu\text{g})^{-1}$
- energija K linija – keV
- energija protonskog snopa - MeV
- energija x-zračenja – keV
- energijska rezolucija – keV
- godišnje emisije plinova – t
- gustoća čestica – gcm^{-3}
- količina naboja – μC
- masena koncentracija – ngm^{-3}
- maseni koeficijent prigušenja – cm^2g^{-1}
- molarna masa gmol^{-1}
- napon rendgenske cijevi – kV
- protok – Lmin^{-1}
- struja rendgenske cijevi – mA
- termodinamička temperatura – K
- tlak zraka – Pa
- valna duljina - m
- volumen zraka – m^3

Biografija autora

Tatjana Ivošević rođena je 14. svibnja 1973. godine u Rijeci.

Osnovnu školu Centar završila je 1988. godine, a CUO za kadrove u zdravstvu 1992. godine te stekla zvanje farmaceutskog tehničara. Obranom diplomskog rada pod nazivom *Optika oka* pri Filozofskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci diplomirala je u siječnju 1999. godine te stekla zvanje profesor matematike i fizike.

Iste godine zaposlila se na nepuno radno vrijeme u Medicinskoj školi kao nastavnica fizike. Radi dopunjavanja satnice do pune norme sljedećih pet godina radila je na tri škole, od kojih je prva navedena, a ostale su Ekonomska škola Mijo Mirković, kao nastavnica energetike te Osnovna škola Srdoči kao učiteljica fizike. Krajem 2007. godine zapošljava se u Agenciji za odgoj i obrazovanje te obavlja poslove više savjetnice za fiziku. Područje rada postaju tri županije Primorsko-goranska, Ličko – senjska te Istarska županija. Poslovi obuhvaćaju organiziranje stručnih skupova za učitelje i nastavnike fizike, provedbu stručnih ispita za stjecanje zvanja učitelj/nastavnik fizike, davanje stručno-metodičkih mišljenja, savjetodavni uvid u nastavni proces, stručno - pedagoški uvid u nastavu prilikom napredovanja učitelja/nastavnika te stručno –pedagoški nadzor, itd. Preraspodjelom poslova u Agenciji, 2012. godine dobiva zaduženje stručno-pedagoškog nadzora za fiziku za cijelu Republiku Hrvatsku.

Godine 2008. upisala je na Tehničkom fakultetu u Rijeci poslijediplomski doktorski studij iz tehničkih znanosti smjer Ekološko inženjerstvo i zaštita okoliša. Nakon svih položenih ispita, 2012. godine obranila je prijavu teme *Analiza finih frakcija aerosola u Rijeci pomoću nuklearnih analitičkih tehnika* pod vodstvom Prof. dr. sc. Ivica Orlića.

Od akademske godine 2014./15. izabrana je u naslovno zvanje asistent Odjela za fiziku te održava vježbe iz kolegija Uvod u modernu fiziku na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci.

Pored temeljnih zaduženja, obavlja dodatne poslove kao član niza stručnih povjerenstava:

- član Županijskog povjerenstva za organizaciju i provedbu Županijskog natjecanja iz fizike u Primorsko-goranskoj županiji (1999. – 2012.),
- član Gradskog povjerenstva za organizaciju i provedbu Gradskog natjecanja iz fizike u Rijeci (1999. – 2006.),
- voditelj Školskog stručnog aktiva učitelja matematike, fizike i računalstva u Medicinskoj školi u Rijeci (2003. – 2007.),
- član stručnog povjerenstva za Školsko natjecanje iz fizike u Medicinskoj školi u

- Rijeci (2005. – 2007.),
- predsjednik Stručnog povjerenstva za polaganje stručnih ispita za nastavnike fizike za Primorsko-goransku, Ličko-senjsku i Istarsku županiju (2007. – 2012.),
 - predsjednik Stručnog povjerenstva za polaganje stručnih ispita za učitelje fizike za Primorsko-goransku, Ličko-senjsku i Istarsku županiju (2007. – 2012.),
 - član Državnog povjerenstva za organizaciju i provedbu Državnog natjecanja iz fizike (2008. – 2010.),
 - predsjednik Stručnog povjerenstva za polaganje stručnih ispita za učitelje fizike za Virovitičko-podravsku, Požeško-slavonsku, Brodsko-posavsku, Vukovarsko srijemsku, Osječku-baransku županiju (2009. – 2011.),
 - tajnica Državnog povjerenstva za provedbu i organizaciju natjecanja iz astronomije na svim razinama (2009. – 2012.),
 - član Stručnog povjerenstva za prosudbu pomoćnih nastavnih sredstava iz fizike za osnovnu školu (2011. – 2012.),
 - član Stručnog povjerenstva za prosudbu pomoćnih nastavnih sredstava iz fizike za srednju školu (2011. – 2012.),
 - član Organizacijskog odbora i idejni začetnik Prve riječke škole fizike na Odjelu za fiziku u Rijeci (2012.),
 - član Organizacijskog odbora Druge riječke škole fizike na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Rijeci (2013.),
 - član Odbora za kvalitetu Odjela za fiziku Sveučilišta u Rijeci (2014. – ...),
 - recenzent udžbenika i zbirki za Školsku knjigu,
 - recenzent za časopis Croatian Journal of Education.

Održala je preko 50 stručnih predavanja i radionica na državnim stručnim skupovima za učitelje i nastavnike fizike te na stručnim skupovima županijskih stručnih vijeća učitelja i nastavnika fizike i astronomije.

Koristi Microsoft Office te niz specijaliziranih programskih paketa kao npr. Virtual IBA Laboratory, GUPIXWIN, AXIL, STATISTIKA 8, Spector V2, SIMNRA, ORIGIN PRO 8.5, Sigmaplot 11, ADMCA, SMA (Sonny Explorer), Mathematica, itd.

Aktivno koristi engleski jezik u govoru i u pismu.

Supruga i majka.