

**Anwendung der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz
zur Analyse von luftgetragenen Partikeln**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Martina Schmeling
aus Hannover

Referent: Prof. Dr. D. Klockow

Korreferent: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.1997

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie
Dortmund 1997

Teile dieser Arbeit sind veröffentlicht worden in:

R. Klockenkämper, H. Bayer, A. von Bohlen, M. Schmeling and D. Klockow, Analytical Sciences, June 1995, Vol.II, pp. 495-498

M. Schmeling, R. Klockenkämper and D. Klockow, Spectrochimica Acta B, im Druck

M. Schmeling and D. Klockow, Analytica Chimica Acta, im Druck

M. Schmeling, F. Alt, R. Klockenkämper and D. Klockow, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, im Druck

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt *Herrn Prof. Dr. D. Klockow* für die freundliche Bereitstellung des Themas und seinem steten Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert von der Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, danke ich ganz herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Weiterhin danken möchte ich der Arbeitsgruppe "physikalische Analyse" am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, insbesondere jedoch *Herrn Prof. Dr. R. Klockenkämper* für die freundliche Aufnahme und stete Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt nicht zuletzt all meinen *Freunden* innerhalb und außerhalb des Instituts, die mich während der Promotion in Dortmund begleitet haben.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1-3
I	
2. Partikelförmige Luftinhaltsstoffe	4-20
2.1. Atmosphärische Aerosole	4-5
2.2. Größenverteilung und chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln	5-7
2.3. Probenahme von partikelförmigen Luftinhaltsstoffen	8-20
2.3.1. Filterprobenahme	8-10
2.3.2. Probleme und Fehler bei der Filterprobenahme (Artefakte)	10-12
2.3.3. Impaktorprobenahme	13-20
2.3.3.1. Charakteristische Partikelparameter	13
2.3.3.2. Abscheidung von Aerosolpartikeln durch Impaktion	14-17
2.3.3.3. Verschiedene Impaktortypen	17-20
3. Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse	21-31
3.1. Prinzip der TRFA	21-23
3.2. Anwendung der TRFA bei der Luftstaubbestimmung	23-24
3.3. Methode der internen Standardisierung	24-25
3.4. Auswahl und Menge des internen Standards und Probenvorbereitung	25-28
3.5. Nachweisgrenzen	28-30
3.6. Analysendauer	30-31
II	
4. Aufschlüsse und Probenvorbereitung	32-65
4.1. Offene Aufschlüsse	33-41

4.1.1. Gefäße, Reagentien und Aufschlußmittel	34-35
4.1.2. Blindwerte, Wiederfindungen und Wiederholbarkeit bei offenem Aufschluß	36-39
4.1.3. Aufschluß von Luftstaubproben	39-41
4.2. Hochdruckaufschluß	41-50
4.2.1. Blindwerte, Wiederfindung und Wiederholbarkeit beim Hochdruckaufschluß	43-47
4.2.2. Aufschluß und Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial (CRM) NIES "Vehicle Exhaust Particulates"	47-49
4.2.3. Aufschluß und Analyse eines Cellulosenitratfilter nach der Probenahme	50
4.3. Aufschluß im Sauerstoffplasma mit dem Kaltplasmaverascher (CPA)	51-57
4.3.1. Blindwerte, Wiederfindung und Wiederholbarkeit bei Aufschluß mit dem Kaltplasmaverascher	52-56
4.3.2. Analyse von Luftstaubgehaltes nach Sammlung mit einem Cellulosenitratfilter	56-57
4.4. Extraktion der Elementspuren	57-63
4.4.1. Blindwerte, Wiederfindungen und Wiederholbarkeit nach Extraktion von Nuclepore®-Filtern	58-61
4.4.2. Extraktion von mit Partikeln belegten Nuclepore®-Filtern	62-63
4.5. Vergleich der verschiedenen Aufschlußtechniken und der Extraktion	63-65
5. Untersuchungen zur Kopplung von Filterprobenahme und TRFA	66-82
5.1. Anpassung des Filterhalters an die Probenahmebedingungen	66-68
5.2. Auswahl des Filtermaterials	68-70
5.3. Dauer der Sammlung	70
5.4. Blindwerte und Memory-Effekte des Probenahmesystems	71-73

5.5. Sammlung und Analyse von Luftstaub im Feldexperiment	74-77
5.6. Aufnahme von zwei Tagesgängen von Staubinhaltsstoffen	78-81
5.7. Zusammenfassung zu Kapitel 5	82
6. Untersuchungen zur Kopplung von Impaktorprobenahme und TRFA	82-120
6.1. Sammlung von Luftstaub mit dem Berner-Impaktor	83-84
6.2. Blindwerte bei Verwendung des Berner-Impaktors (Edelstahl)	84-86
6.3. Auswahl anderer Materialien zum Bau eines Impaktors nach Berner	86-91
6.4. Sprühfilm als Abscheidematerial für den Impaktornachbau II	91-96
6.4.1. Blindwerte, Wiederfindung und Wiederholbarkeit bei Verwendung des Sprühfilms	92-95
6.4.2. Blindwertbestimmung bei Verwendung des Impaktornachbaus II mit Sprühfilm auf der Prallfläche	95-96
6.5. Vergleich der Blindwerte für die unterschiedlichen Kombinationen von Impaktormaterialien und Abscheidesubstraten	97-100
6.6. Untersuchung der Memory-Effekte bei den verschiedenen Impaktoren	101-104
6.7. Bestimmung der Elementgehalte in jedem "Spot" der 3.Impaktorstufe	104-106
6.8. Aufnahme von zwei Tagesgängen	107-120
6.8.1. Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor	108-113
6.8.2. Probenahme mit dem Impaktornachbau II	114-120
6.9. Zusammenfassung zu den Untersuchungen mit dem Berner-Impaktor und seinem Nachbau	120
7. Zusammenfassung	121-122
8. Verwendete Geräte, Reagentien und Materialien	123-124
9. Literaturverzeichnis	125-132

Abbildungsverzeichnis

	Seite	
Abbildung 2.1.	Modellhafte Vorstellung zur Mikrostruktur eines Aerosolteilchens	4
Abbildung 2.2.	Inhomogene Belegung eines Nuclepore®Filters	11
Abbildung 2.3.	Impaktion von Partikeln auf einer Prallplatte	15
Abbildung 2.4.	Abscheidekurve für eine Impaktorstufe	16
Abbildung 2.5.	Berner-Impaktor im Querschnitt	19
Abbildung 2.6.	Schnitt durch eine zusammengesetzte Stufe des Berner-Impaktors	19
Abbildung 2.7.	Foto einer Stufe des verwendeten Berner-Impaktors	20
Abbildung 3.1.	Prinzip der Totalreflexion von Röntgenstrahlen	23
Abbildung 3.2.	Spektrum eines gereinigten Quarzglassträgers	27
Abbildung 3.3.	Spektrum einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Cellulosenitratfilter unter Verwendung des Filterhalters	27
Abbildung 3.4.	Spektrum einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Sprühfilm mit dem Berner-Impaktor (1.Stufe)	27
Abbildung 4.1.	Schnitt durch die verwendete Titanstanze	35
Abbildung 4.2.	Elementkonzentrationen in einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Cellulosenitratfilter und offenem Aufschluß	40
Abbildung 4.3.	Elementkonzentrationen in einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Celluloseacetatfilter und offenem Aufschluß	40

Abbildung 4.4.	Elementkonzentrationen in einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Filter aus regenerierter Cellulose und offenem Aufschluß	41
Abbildung 4.5.	Probenkammer des Hochdruckveraschers (HPA) im Querschnitt	42
Abbildung 4.6.	Elementkonzentrationen in einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Cellulosenitratfilter und Hochdruckaufschluß	50
Abbildung 4.7.	Quarzaufschlußgefäß für die Kaltplasmaveraschung	52
Abbildung 4.8.	Konzentrationen einer mit dem Filterhalter gesammelten Luftstaubprobe nach der Plasmaveraschung	57
Abbildung 4.9.	Elementkonzentrationen in drei Luftstaubproben nach Sammlung auf Nuclepore®-Filtern und Säureextraktion	63
Abbildung 5.1.	Konstruktionszeichnung des verwendeten Filterhalters	67
Abbildung 5.2.	Foto des verwendeten Filterhalters	68
Abbildung 5.3.	Verschiedene Belegungsdichten von Cellulosenitratmembranfiltern	71
Abbildung 5.4.	Konzentrationen von Vanadium, Chrom, Mangan, Nickel und Kupfer während des Tagesganges vom 13.07.1995	80
Abbildung 5.5.	Konzentrationen von Eisen, Zink und Blei während des Tagesganges vom 13.07.1995	80
Abbildung 5.6.	Konzentrationen von Chrom, Mangan, Nickel und Kupfer während des Tagesganges vom 26.10.1995	81
Abbildung 5.7.	Konzentrationen von Eisen, Zink und Blei während des Tagesganges vom 26.10.1995	81

Abbildung 6.1.	Von verschiedenen Materialien herrührende Blindwerte für die 1.Impaktorstufe	98
Abbildung 6.2.	Von verschiedenen Materialien herrührende Blindwerte für die 2.Impaktorstufe	99
Abbildung 6.3.	Von verschiedenen Materialien herrührende Blindwerte für die 3.Impaktorstufe	99
Abbildung 6.4.	Von verschiedenen Materialien herrührende Blindwerte für die 4.Impaktorstufe	100
Abbildung 6.5.	Von verschiedenen Materialien herrührende Blindwerte für die 5.Impaktorstufe	100
Abbildung 6.6.	Belegtes Cellulosenitratfilter der 3.Impaktorstufe	107
Abbildung 6.7.	Konzentrationen der Elemente während der 1.Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor am 13.07.95	109
Abbildung 6.8.	Konzentrationen der Elemente während der 2.Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor am 13.07.95	109
Abbildung 6.9.	Konzentrationen der Elemente während der 3.Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor am 13.07.95	110
Abbildung 6.10.	Konzentrationen der Elemente während der 4.Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor am 13.07.95	110
Abbildung 6.11.	Konzentrationen der Elemente während der 5.Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor am 13.07.95	111
Abbildung 6.12.	Tagesgang 13.07.95: Probenahme mit Edelstahl-Impaktor	113
Abbildung 6.13.	Tagesgang 13.07.95: Probenahme mit Filterhalter	113

Abbildung 6.14.	Elementkonzentrationen während der 1.Probenahme mit dem Impaktornachbau II am 26.10.95	115
Abbildung 6.15.	Elementkonzentrationen während der 2.Probenahme mit dem Impaktornachbau II am 26.10.95	115
Abbildung 6.16.	Elementkonzentrationen während der 3.Probenahme mit dem Impaktornachbau II am 26.10.95	116
Abbildung 6.17.	Elementkonzentrationen während der 4.Probenahme mit dem Impaktornachbau II am 26.10.95	116
Abbildung 6.18.	Elementkonzentrationen während der 5.Probenahme mit dem Impaktornachbau II am 26.10.95	117
Abbildung 6.19.	Tagesgang 26.10.95: Probenahme mit Impaktornachbau II	119
Abbildung 6.20.	Tagesgang 26.10.95: Probenahme mit Filterhalter	119

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1.	Größenbereiche von Staubpartikeln	7
Tabelle 3.1.	Nachweisgrenzen (<u>m</u>) der TRFA	30
Tabelle 4.1.	Blindwerte der verschiedenen Filtersorten nach dem offenen Aufschluß	36
Tabelle 4.2.	Wiederfindungen der Elemente nach offenem Aufschluß	38
Tabelle 4.3.	Wiederholbarkeit beim offenem Aufschluß	39
Tabelle 4.4.	Filterblindwerte nach dem Hochdruckaufschluß	44
Tabelle 4.5.	Wiederfindungen der Elemente nach Hochdruckaufschluß	46
Tabelle 4.6.	Wiederholbarkeit beim Hochdruckaufschluß	47
Tabelle 4.7.	Hochdruckaufschluß und Analyse von zertifiziertem Standardreferenzmaterial (NIES "Vehicle Exhaust Particulates")	49
Tabelle 4.8.	Blindwerte nach dem Aufschluß im Sauerstoffplasma (CPA)	53
Tabelle 4.9.	Wiederfindungen nach der Plasmaveraschung	55
Tabelle 4.10.	Wiederholbarkeit bei der Plasmaveraschung	56
Tabelle 4.11.	Blindwerte für Nuclepore® Filter nach der Säureextraktion und Hochdruckaufschluß	59
Tabelle 4.12.	Wiederfindungen der Elemente nach Säureextraktion	60
Tabelle 4.13.	Wiederholbarkeit bei der Säureextraktion von Nuclepore® Filtern	61
Tabelle 4.14.	Vor- und Nachteile der Aufschlußmethoden	65

Tabelle 5.1.	Blindwerte für Glasfaserfilter, Nuclepore® Filter und Cellulose-nitratfilter nach Aufschluß mit dem Hochdruckverascher	70
Tabelle 5.2.	Blindwerte von Filterhalter + Filter im Vergleich zu den Filterblindwerten	72
Tabelle 5.3.	Bestimmung der Memory-Effekte bei Verwendung des Filterhalters	73
Tabelle 5.4.	Konzentrationen partikelförmiger Elemente in Luft am Standort ISAS	75
Tabelle 5.5.	Konzentrationen partikelförmiger Elemente in Luft in der Dortmunder Innenstadt	76
Tabelle 5.6.	Konzentrationen partikelförmiger Elemente in Luft an der Meßstelle Aberg	77
Tabelle 6.1.	Kenndaten des 6-stufigen Berner-Impaktors	84
Tabelle 6.2.	Blindwerte des Edelstahl-Impaktors inklusive Filterblindwerte	86
Tabelle 6.3.	Blindwerte des Kunststoff/Aluminium-Impaktors (Nachbau I) inklusive Filterblindwerte	89
Tabelle 6.4.	Blindwerte des Kunststoff/Aluminium/Teflon-Impaktors (Nachbau II) inklusive Filterblindwerte	91
Tabelle 6.5.	Vergleich der Blindwerte der Sprühfilme und des Cellulosenitratfilterblindwertes nach dem Aufschluß mit dem CPA	93
Tabelle 6.6.	Wiederfindungen der einzelnen Elemente nach Aufschluß des Sprühfilms	94

Tabelle 6.7.	Bestimmung der Wiederholbarkeit der Ergebnisse mit Plasmaaufschluß von Sprühfilm und Cellulosenitratfiltern	95
Tabelle 6.8.	Blindwerte von Nachbau II mit Sprühfilm als Sammelsubstrat	96
Tabelle 6.9.	Ergebnisse der Untersuchung von Memory-Effekten bei Verwendung des Edelstahl-Impaktors und Cellulosenitratfiltern	102
Tabelle 6.10.	Ergebnisse der Untersuchung von Memory-Effekten bei Verwendung des Impaktornachbaus II und Cellulosenitratfilter	103
Tabelle 6.11.	Ergebnisse der Untersuchung von Memory-Effekten bei Verwendung des Impaktornachbaus II und des Sprühfilms	104
Tabelle 6.12.	Bestimmung der Elementmassen in jedem "Spot" der 3.Stufe	106

1. Einleitung und Problemstellung

Die weltweit gesetzlich verankerten Maßnahmen zur Begrenzung der Verunreinigung unserer Atmosphäre erfordern die Bereitstellung geeigneter Verfahren zur Sammlung und Bestimmung von Luftinhalstoffen, die sich außer durch schnelle und einfache Handhabung auch durch Lieferung zuverlässiger Ergebnisse auszeichnen. Neben organischen Komponenten wie leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen und Polyaromaten stehen auch anorganische Luftbestandteile im Blickpunkt des Interesses. Im Zusammenhang mit Emissions- und Immissionüberwachungen spielt der atembare Staub eine besondere Rolle. Mit Hilfe entsprechender Sammeltechniken wie Filtration oder Impaktion wird versucht, den atembaren Anteil des Staubes selektiv zu erfassen [1-5]. In Innenräumen mit hoher Staubbelastung schreibt der Gesetzgeber zulässige Höchstkonzentrationen, sogenannte maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) einiger Elemente vor, die regelmäßig überprüft werden müssen. Neben den Beeinträchtigungen der Luftqualität durch Industrieabgase und Verbrennungsprodukte aus der Energieversorgung ergeben sich zusätzliche partikelförmige Belastungen durch den Straßenverkehr. Von besonderer Relevanz sind partikelgebundene Schwermetalle, da sie durch ihr Eingreifen in den Enzymhaushalt biologisch wirksam sein können [6]. Ein großes analytisches Problem jeder Umweltüberwachung, also auch der Überwachung der Luft, stellt die Probenahme dar, die möglichst repräsentativ und ohne Einbringen systematischer Fehler ausgeführt werden sollte [7]. Da die zu bestimmenden Konzentrationen der einzelnen Komponenten aber häufig äußerst gering sind (ng/m^3 bis pg/m^3), ist es für die meisten Analysenverfahren erforderlich, die zu bestimmenden Stoffe (Elemente) anzureichern, um sichere Ergebnisse zu erhalten. Leider bekommt man auf diese Weise keine "real time"-Resultate, sondern immer nur ein über einen gewissen Zeitraum

integriertes Bild der Luftqualität. Ein Ziel dieser Arbeit war es, ein geeignetes Verfahren zur Analyse von Luftstaub zu entwickeln, durch das trotz erheblicher Reduzierung der Probenahmezeit immer noch zuverlässige Ergebnisse erhalten werden können. Mit der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) stand dafür eine analytische Bestimmungsmethode zur Verfügung, welche es erlaubt, im Mikromaßstab zu arbeiten und simultan die Konzentration von ca. 20 Elementen zu bestimmen [8-13]. Benötigt man für andere Bestimmungsmethoden wie ICP-OES, ICP-MS und die Graphitrohr-Atomabsorption (GFAAS) [14-17] für Multielementspurenbestimmungen meistens ein verhältnismäßig großes Probevolumen von einigen ml, kommt man im Falle der TRFA mit einem Probevolumen von 50-100 μl aus. Das Arbeiten in diesem Mikromaßstab erfordert eine entsprechende Probenvorbereitung des üblicherweise auf Filtern gesammelten Staubes. Besonderen Wert muß dabei auf Kontaminationsfreiheit gelegt werden, da geringste Verunreinigungen, sei es in den Chemikalien oder den Geräten, das Ergebnis verfälschen [18].

Einer der am meisten durch Kontamination gefährdeten und zeitintensivsten Schritte bei der Probenvorbereitung ist der Aufschluß der Probe. Gängige Aufschlußverfahren, die auch im Ultraspurenbereich noch zuverlässig sind, beanspruchen viel Zeit. So sind bei der Hochdruckveraschung Zeiten von 3h das Minimum und 4-5h keine Seltenheit [19-21]. Mit der Kaltplasmaveraschung lassen sich dagegen kleinste Mengen, wie sie auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Analysen anfallen, sauber und in erheblich kürzerer Zeit aufschließen [22,23].

Vorraussetzung für die Analyse ist eine repräsentative und fehlerfreie Probenahme. Dafür muß das Probenahmesystem einwandfrei funktionieren. Bereits in früheren Untersuchungen wurde gezeigt, daß bei der Probenahme erhebliche Fehler auftreten können, wenn im Ultraspurenbereich gearbeitet wird [24-26]. So wurden z.B. beim Einsatz eines Battelle-

Impaktors in einer "clean bench" erhebliche Blindwerte - herrührend vom Impaktormaterial-
gefunden, die das Ergebnis verfälschen. Eine weitere Aufgabe dieser Arbeit bestand
demzufolge darin, die beiden verwendeten Probenahmesysteme, Filtration mit Hilfe eines
Filterhalters und Impaktion mit einem Niederdruck-Kaskaden-Impaktor nach Berner,
dahingehend zu optimieren, daß die Blindwerte vernachlässigbar gering bleiben.

2. Partikelförmige Luftinhaltsstoffe

2.1. Atmosphärische Aerosole

Die Luft enthält neben Gasen wie N_2 , O_2 , Edelgasen und Wasserdampf, um die wichtigsten zu nennen, auch partikelförmige Anteile. Der Hauptteil des atmosphärischen Aerosols (ca.70%) befindet sich in Bodennähe bis etwa 3 km Höhe. Bis zur Höhe der Tropopause (ca.12 km) liegt das sogenannte troposphärische Backgroundaerosol vor, aber Vulkane können Aerosolteilchen sogar bis in die Stratosphäre schleudern [1,2,27].

Mit dem Begriff "Aerosol" werden allgemein Zweiphasensysteme bezeichnet, in denen feste oder flüssige Partikel im Größenbereich von nm bis μm in einem Gas oder Gasgemisch suspendiert sind. Abbildung 2.1. gibt modellhaft den Aufbau eines troposphärischen Aerosolteilchens wieder: um einen festen Kern herum befindet sich eine wässrige Hülle, auf deren Oberfläche ein organischer Film ausgebreitet ist [28].

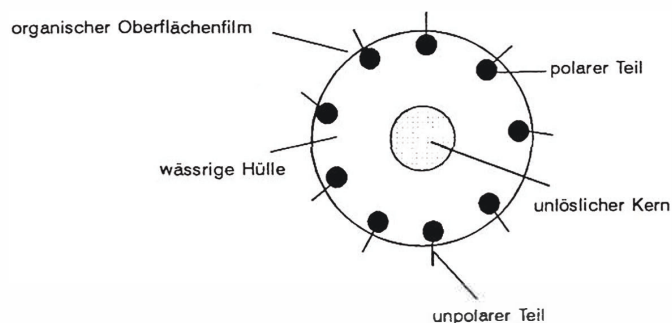


Abbildung 2.1. Modellhafte Vorstellung zur Mikrostruktur eines Aerosolteilchens [28]

Aerosolteilchen spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphäre. Von ihnen kann Strahlung absorbiert oder gestreut werden. An ihrer Oberfläche können sich Moleküle oder Ionen anlagern und mit dem Partikel oder anderen sorbierten Spezies Reaktionen eingehen. Aerosolteilchen dienen als Kondensationskeime für Wasserdampf - ohne sie wäre kein atmosphärischer Wasserkreislauf möglich.

Es existieren eine ganze Reihe von Beschreibungen, die die Art eines Aerosols zu definieren versuchen [1,2]. So unterscheidet man z.B. zwischen Stäuben, Rauchen, Dunst oder Nebel. Bei Stäuben und Rauchen handelt es sich um feste Partikel, während Dunst und Nebel durch flüssige Tröpfchen hervorgerufen werden, die in der Gasphase suspendiert sind.

Aerosole können über weite Strecken transportiert werden; so findet man Sahara-Sand in Mittel- und Südamerika oder Europa, sowie Sand aus der Wüste Gobi auf Inseln im Pazifik. In beiden Fällen ist Winderosion (Wüstenstürme) die treibende Kraft für die Verbreitung der Teilchen.

2.2. Größenverteilung und chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln

Die Größe der troposphärischen Aerosole ist über einen breiten Bereich verteilt. Sie reicht von ca. 100 Mikrometern bis in den Nanometerbereich. Die Größe der Partikel hängt in erster Linie von ihrem Bildungsmechanismus ab. Primäre Partikel, die durch Winderosion, Vulkanausbrüche oder aus anderen natürlichen und anthropogenen Quellen direkt in die Atmosphäre eingetragen werden, liegen überwiegend im Supermikron-Größenbereich [27]. Sie sind meist aus Oxiden von Silicium, Aluminium, Titan, Eisen und anderen

Erdkrustenbestandteilen, z.B. Carbonaten, zusammengesetzt; in Küstennähe kommen noch die marinen Bestandteile Natrium, Chlor und Brom hinzu. Sekundäre Partikel, entstanden durch Nukleation aus Bestandteilen heißer Dämpfe (Verbrennung) oder Produkten von Gasphasenreaktionen (gas-to-particle conversion), sind wesentlich kleiner. Sie sind im Submikron-Bereich des Aerosolgrößenspektrums angesiedelt und enthalten den überwiegenden Teil der Partikel anthropogenen Ursprungs und damit u.a. Schwermetallspuren aus den unterschiedlichsten thermischen Prozessen (Schweißen, Metallverarbeitung, Verbrennung). So kann aufgrund der chemischen Zusammensetzung und der Größe von Partikeln häufig auch auf deren Ursprung geschlossen werden [1,29].

Neben suspendierter "toter" Materie finden sich in der Atmosphäre auch partikelförmige biologische Bestandteile wie Sporen, Pollen, Viren und Bakterien. Diese treten in allen Größenbereichen auf und liegen je nach Jahreszeit in mehr oder weniger großer Konzentration vor [1,27-29].

Aufgrund der Größenverteilung kann mit gewissen Einschränkungen eine Aussage über das Alter der Aerosole getroffen werden [27]. So liegt direkt nach der Entstehung eines Aerosols, beispielsweise nach einem Vulkanausbruch, das gesamte Partikelgrößenspektrum vor. Im Laufe von Stunden und Tagen werden Teilchen verschiedener Größe unterschiedlich schnell aus dem Gemisch entfernt. Die größten Partikel sedimentieren wegen ihrer Größe nach kurzer Zeit aus der Luft. Die kleinsten Teilchen werden durch Diffusion in Tropfen eingelagert und regnen oder schneien aus. Derjenige Anteil der Partikel, welcher die längste Aufenthaltsdauer in der Atmosphäre besitzt, befindet sich im mittleren Größenbereich von einigen Zehnteln Mikrometer. Diese Teilchen werden überwiegend durch heterogene Kondensation von Wasserdampf in die flüssige Phase überführt, durch Niederschlag ausgetragen und besitzen Verweilzeiten bis zu Wochen.

Tabelle 2.1. Größenbereiche von Staubpartikeln nach [30]

Art des Staubes	Größenbereich
Atmosphärischer Staub	100-0,001 μm
Gießerei-Staub	2000-200 μm
Kohlenstaub	400-10 μm
Zement	150-10 μm
Flugasche	80-3 μm
Verbrennungskeime	0,1-0,01 μm
Pigmente	8-1 μm
Pollen	60-10 μm
Sporen	30-10 μm
Bakterien	15-1 μm
Viren	0,05-0,005 μm

2.3. Probenahme von partikelförmigen Luftinhaltsstoffen

Um Aussagen über Ursprung, Transport und chemische Zusammensetzung von Aerosolen treffen zu können, müssen diese gesammelt und hinsichtlich der in ihnen auftretenden Elementkonzentrationen analysiert werden [31-48,59].

In der Literatur [1,2,4,5,7,26-39,49-58] werden viele verschiedene Methoden beschrieben, die bei der Probenahme von Luftstaub zum Einsatz kommen. Hier seien nur die genannt und diskutiert, die auch in Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

2.3.1. Filterprobenahme

Eine einfach zu handhabende Methode zum Sammeln von Luftstaub, ist die Filterprobenahme [1,25,34,45,46,55,58-60]. Hierbei wird nicht größenklassiert gesammelt und damit der Gesamtstaubgehalt bis zu einer unteren Grenze der Partikelgröße, die durch verschiedene Parameter wie Filterporengröße, Filterstruktur oder Durchfluß festgelegt wird, erfaßt. Generell läßt sich zwischen Faser- oder Tiefenfiltern und Membranfiltern differenzieren. Faserfilter können z.B. aus Cellulose- oder Quarz- bzw. Glasfasern [34,46] bestehen, während Membranfilter aus modifizierter Cellulose [58,59] oder sehr unterschiedlichen Polymermaterialien wie Polycarbonat (Nuclepore®) [32,36,37] oder Teflon® [1] oder auch aus anorganischen Stoffen wie Glimmer oder Silber [60] hergestellt sein können.

Für die Partikelabscheidung auf Filtern sind verschiedene Mechanismen verantwortlich, die jeweils stark von der Partikelgröße und den Strömungsverhältnissen auf der Filteroberfläche abhängig sind. Es wird dabei unterteilt in [1,60]:

- Interzeption
- Trägheitsabscheidung oder Impaktion
- Diffusionsabscheidung
- elektrostatische Abscheidung

Bei der *Interzeption* folgen die Teilchen den Strömungslinien des durch das Filter strömenden Gases. Treffen sie auf ein Hindernis, etwa eine Faser, können sie mit diesem streifend kollidieren und so aus dem Partikelstrom entfernt werden. *Interzeption* tritt im allgemeinen bei Partikeln auf, die größer als $0,5 \mu\text{m}$ sind.

Die *Impaktion* stellt den wichtigsten Abscheidemechanismus für große Partikel dar. Sie ist wie die *Interzeption* im wesentlichen für Partikelgrößen oberhalb $0,5 \mu\text{m}$ wirksam und steht dadurch in Konkurrenz zu dieser. Die Teilchen, die durch *Impaktion* abgeschieden werden, sind zu träge, um einer abrupten Richtungsänderung der Strömungslinie vor einem Hindernis zu folgen. Sie verlassen die viskose Wechselwirkung mit dem strömenden Gas, prallen auf ein Hindernis und werden dort bei ausreichender Haftung abgeschieden. Die Effizienz der *Impaktion* nimmt zu, wenn die Partikelgeschwindigkeit ansteigt oder häufige Richtungsänderungen der Strömungslinien erfolgen, und ist somit im Gegensatz zur *Interzeption* stark von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases abhängig. Der Mechanismus der *Impaktion* wird bei der unter Abschnitt 2.3.3. beschriebenen Impaktorprobenahme ausgenutzt, um Partikel nach ihre Größe voneinander zu trennen.

Die *Diffusion* ist für kleine Partikel im Größenbereich $< 0.2 \mu\text{m}$ Durchmesser ein sehr effizienter Abscheidemechanismus, da diese Teilchen aufgrund der Brownschen Molekularbewegung zu Faser- oder Wandoberflächen diffundieren können, um dort deponiert zu werden.

Die *elektrostatische Abscheidung* kann in allen Partikelgrößenbereichen wirksam sein, wenn die Teilchen elektrische Ladungen tragen. Durch gezielte Aufladung des Filters wird gelegentlich versucht, die elektrisch geladenen Anteile des Aerosols bevorzugt abzuscheiden [1,60].

2.3.2. Probleme und Fehler bei der Filterprobenahme (Artefakte)

Obwohl die Filtration eine einfach durchzuführende und häufig verwendete Probenahmetechnik ist, sollte nicht unterschätzt werden, daß dabei auch eine ganze Reihe von Problemen oder Artefakten auftreten können, die zu Verfälschungen und Fehlinterpretationen des Ergebnisses führen [7,61-63].

Bei der Abscheidung von Partikeln auf einer Filteroberfläche läßt sich nicht ausschließen, daß Reaktionen an und mit dieser auftreten können. Bereits auf der Filteroberfläche abgeschiedene Partikel können mit anderen Partikeln, die in ihrer Umgebung deponiert sind, reagieren, neue Verbindungen mit diesen eingehen und/oder ihre Oxidationsstufe ändern. In der angesaugten Außenluft vorhandene reaktive Spurengase wie SO_2 , NH_3 oder starke Säuren können auf der

Filteroberfläche zu partikelförmigen Material konvertiert werden [61-63].

Da die Partikel häufig nicht homogen auf der Filteroberfläche abgeschieden werden, ergeben sich dadurch Probleme für die nachfolgende Analyse. Größere Partikel werden wegen ihrer Trägheit im Zentrum des Filters gesammelt, während kleinere Partikel eher in den Randzonen abgeschieden werden. Analysiert man in diesem Fall einzelne Teile des Filters, wird man unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Die Ursachen für diese inhomogene Abscheidung auf dem Filter liegen z.T. im Filterhalterdesign oder auch herstellungsbedingt beim Filter selbst. Um Fehler zu vermeiden, die durch diese Ungleichverteilung auftreten, sollte auf jeden Fall die gesamte belegte Fläche analysiert werden.

In Abbildung 2.2. ist die Filteroberfläche eines belegten Nuclepore®Filters dargestellt. Hier kann man deutlich die Inhomogenität der Belegung erkennen.

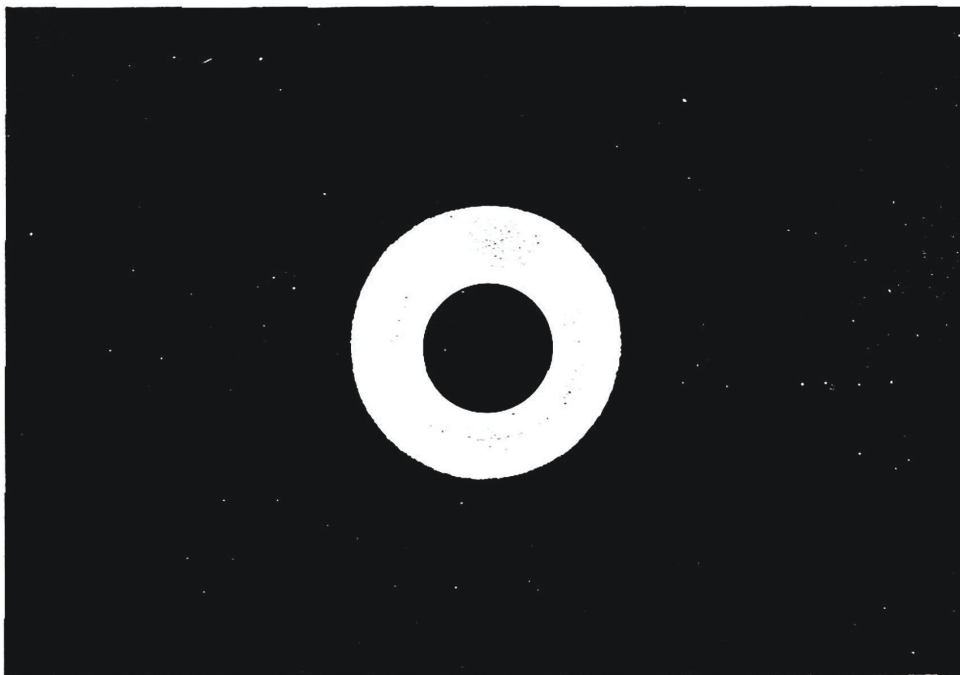


Abbildung 2.2. Inhomogene Belegung eines Nuclepore®Filters

Ist die Staubkonzentration der Luft hoch oder wird die Sammelzeit zu lang gewählt, kann es zu einer zu hohen Filterbeladung kommen, insbesondere bei Membranfiltern [1,60]. Durch zu hohe Beladung können sich die Poren verengen und damit die Abscheide- und Durchflußverhältnisse verändern. Wird der Stömungsdruck durch Zusetzen der Poren (clogging) zu groß, können die Membranen reißen.

Mit der Wahl von entsprechend kurzen Sammelzeiten lassen sich diese Fehler weitgehend reduzieren.

Eine nicht unerhebliche Rolle bei der Wahl des Filtermaterials spielen die äußeren Randbedingungen. So können Cellulosefilter bei hohen Luftfechtigkeiten und langen Probenahmezeiten aufquellen und sich schließlich gar zusetzen. In diesen Fällen müssen entweder Glas- oder Quarzfaserfilter oder hydrophobe Membranen aus z.B. Polycarbonat oder Teflon verwendet werden.

In dieser Arbeit kamen überwiegend Membranfilter aus modifizierter bzw. regenerierter Cellulose zum Einsatz, die in einen Filterhalter aus Plexiglas® eingelegt wurden. Um eine optimale Probenahme zu erreichen, wurde der Filterhalter so verändert, daß nur eine möglichst kleine Fläche mit Partikeln belegt wurde, die für die Analyse ausgestanzt und aufgeschlossen werden konnte. Da für die Analyse mit der TRFA nur geringe Probenmengen erforderlich waren, ließ sich durch Anwendung kurzer Probenahmezeiten eine Überladung des Filters leicht vermeiden.

2.3.3. Impaktorprobenahme

Zur größenklassierenden Probenahme von Partikeln wird die Trägheitsabscheidung mit einem Impaktor eingesetzt. Sie wurde bereits in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts zur Staubkonzentrationsmessung verwendet, und seit ca. 30 Jahren nutzt man mehrstufige sog. Kaskaden-Impaktoren, um damit Partikelgrößenverteilungen zu bestimmen [1,52,60,64-66]. Dieses wurde vor allem deshalb notwendig, da Partikel ab einer bestimmten Größe ($<10 \mu\text{m}$) in den Atemtrakt gelangen und somit ein Gesundheitsrisiko darstellen [67].

2.3.3.1. Charakteristische Partikelparameter

Da die zu sammelnden Partikel in unterschiedlichen Dichten und in verschiedenen geometrischen Formen vorliegen und sich deswegen im Luftstrom aerodynamisch unterschiedlich verhalten können, wurde der Begriff "aerodynamischer Partikeldurchmesser" zur Vereinheitlichung eingeführt. Der aerodynamische Partikeldurchmesser geht von einer Kugel mit der Einheitsdichte 1 g/cm^3 aus, die die gleiche Sinkgeschwindigkeit wie das zu beschreibende Partikel besitzt. Hat z.B. ein Partikel den aerodynamischen Durchmesser von $1 \mu\text{m}$, verhält es sich aerodynamisch genauso wie ein Wassertropfen mit dem Durchmesser $1 \mu\text{m}$ unabhängig von seiner Form, Dichte oder Größe. Auch ist das Partikel nicht zu unterscheiden von Teilchen mit dem gleichen aerodynamischen Durchmesser aber verschiedener Dichte und Form.

Ein anderer Parameter, der für die Abscheidung der Partikel mit Impaktoren wichtig ist, ist die dimensionslose Stokeszahl. Sie verknüpft die Stopdistanz eines Teilchens mit den Dimensionen der Impaktordüse, durch welche es durch den Luftstrom getrieben wird. Ist die Stokeszahl sehr klein, folgen die Partikel den Strömungslinien weitgehend, steigt die Stokeszahl an, verlassen die Teilchen die viskose Wechselwirkung mit dem Gasstrom und können impaktieren.

Mathematisch wird der Zusammenhang durch folgende Gleichung ausgedrückt [1,60]:

$$STK = 2 \cdot X_s / D$$

Stk: Stokeszahl

X_s : Stopdistanz des Teilchens

D: Düsendurchmesser (Runddüse)

2.3.3.2. Abscheidung von Aerosolpartikeln durch Impaktion

Soll eine Trägheitsabscheidung der Partikel aus dem Gasstrom stattfinden, wird folgendermaßen vorgegangen: Das aufzutrennende Aerosol strömt durch eine Düse hinter der sich senkrecht zum austretenden Aerosolstrom eine Prallplatte als Hindernis befindet. Dadurch wird die Strömung zu einer Richtungsänderung von 90° gezwungen. Partikel, die nur eine geringe Trägheit besitzen, können dabei den Strömungslinien folgen. Sind die Teilchen jedoch genügend groß und weisen eine entsprechend hohe Trägheit auf, werden sie die Strömung verlassen und auf die Prallplatte gelangen. In Abbildung 2.3. ist dieser Vorgang schematisch dargestellt [1,60,64,65].

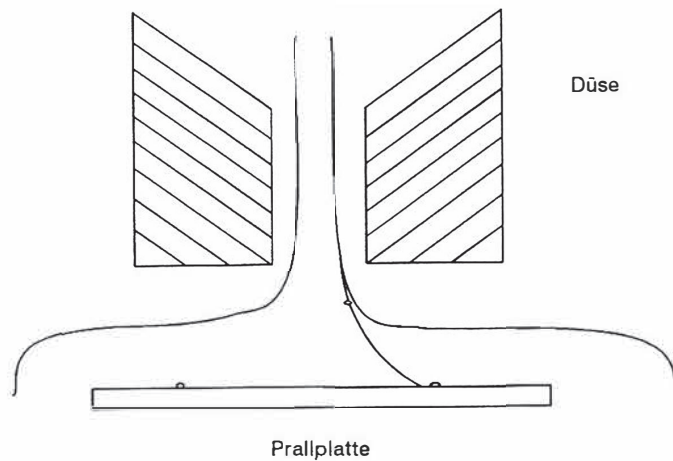


Abbildung 2.3. Impaktion von Partikeln auf einer Prallplatte

Bei Kaskaden-Impaktoren betreibt man verschiedene Düsen/Prallplatten-Paare in Serie, wobei jede nachfolgende Stufe einen kleineren Düsendurchmesser und einen kürzeren Düsen-Platten-Abstand als die vorhergehende aufweist. Durch die Reduzierung des Düsendurchmessers werden die Strömungsgeschwindigkeiten in der Düse höher und die aerodynamischen Durchmesser der Partikel, die auf der Prallplatte abgeschieden werden, immer kleiner.

Das wichtigste Charakterisierungsmerkmal eines Impaktors ist dessen Trennschärfe. Diese wird mit Hilfe von Trennschärfekurven ausgedrückt, bei denen auf der Ordinate die Sammeleffizienz für eine bestimmte Impaktorstufe aufgetragen wird und auf der Abszisse z.B. die Wurzel aus der Stokeszahl, die direkt proportional zur Partikelgröße ist [1,60,64].

Die Abscheidekurve sollte im Idealfall einer Treppenfunktion entsprechen. In Praxis erhält man jedoch eine Annäherung entsprechend Abb. 2.4: Im Experiment werden auf jeder Stufe Partikel passieren, die eigentlich aufgrund ihres aerodynamischen Durchmesser impaktiert werden sollten, und ebenso werden kleinere Teilchen abgeschieden, die idealerweise mit dem

Gasstrom auf die nächst kleinere Stufe getragen werden müssten.

Aus der Abscheidekurve lässt sich bei 50% Effizienz die Stk_{50} , der sog. cut-off einer jeden Impaktorstufe, ermitteln. Er charakterisiert den aerodynamischen Durchmesser desjenigen Partikelkollektivs, das auf dieser Stufe impaktiert werden sollte.

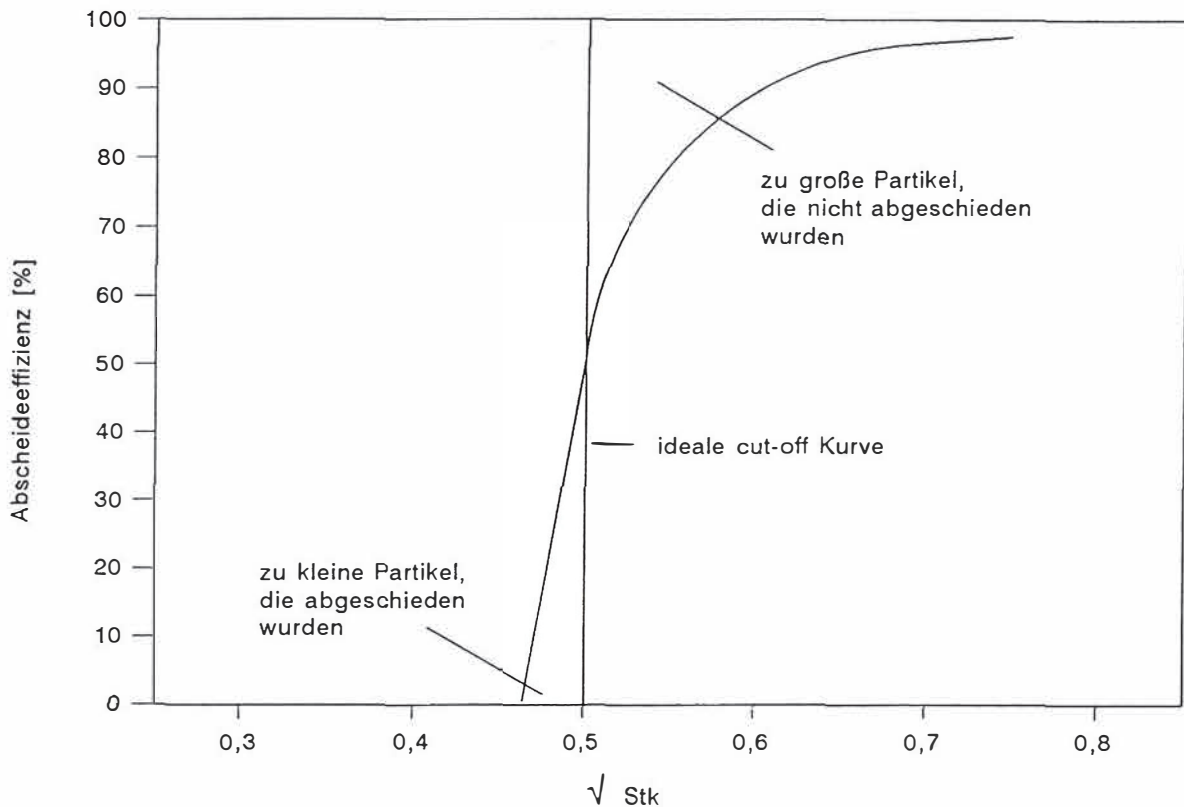


Abbildung 2.4. Abscheidekurve für eine Impaktorstufe nach [64]

Die eben genannten Abweichungen von einer ideal "scharfen" Partikelabscheidung können durch systematische Fehler verursachende Effekte wie "bounce-off" und "blow-off" nachhaltig verstärkt werden [1,4,60,64,65].

Kollidiert ein festes Partikel mit einer Oberfläche, wird es nur dann dort abgeschieden, wenn die Adhäsionskräfte groß genug sind. Ist dies nicht der Fall, kann das Teilchen von der

Oberfläche abprallen und in den Gasstrom zurückgeführt werden. Es wird zu kleineren Stufen hin transportiert, auf die es aufgrund des aerodynamischen Partikeldurchmessers nicht gehört. Diese bounce-off-Effekte treten um so häufiger auf, je höher Geschwindigkeit und Masse des Partikels sind und je härter das Target-Material ist auf dem es abgeschieden werden soll. Eine Verminderung dieses Fehlers kann dadurch erzielt werden, daß man die Sammeloberfläche mit Fetten oder Ölen behandelt [26,68]. Dabei muß allerdings darauf geachtet werden, daß man sich durch eine solche Maßnahme nicht andere Nachteile, wie Blindwerterhöhung, einhandelt.

Blow-off, also ein Verblasen der Partikel, kann auftreten, wenn bereits auf der Prallplatte abgeschiedene Teilchen vom Luftstrom wiederaufgenommen werden. Auch dadurch ergibt sich eine Verschiebung zu Stufen mit geringerem cut-off hin. Blow-off-Effekte treten vor allem dann auf, wenn der Impaktor überladen wird und die Partikel nicht mehr fest auf der Oberfläche der Prallplatte haften. Kurze Sammelzeiten verringern dieses Problem.

Weiterhin können Wandverluste auftreten, d.h. Partikel bleiben an der Impaktorrinnenwand zwischen den verschiedenen Stufen haften und werden so der Sammlung und Analyse entzogen.

2.3.3.3. Verschiedene Impaktortypen

Für die im vorangegangenen Abschnitt 2.3.3.2. beschriebene Trägheitsabscheidung von Partikeln gelangen verschiedene Impaktortypen zum Einsatz. So unterteilt man zwischen Eindüsen- und Mehrdüsenimpaktoren, die sowohl mit runden als auch mit rechteckigen oder schlitzförmigen Düsen eingesetzt werden. Ein Beispiel für einen Eindüsenimpaktor ist der

Battelle-Impaktor, der bereits in einigen Arbeiten zur Abscheidung von Partikeln in Kombination mit einer Analyse durch TRFA Anwendung fand [24-26]. Mehrdüsenimpaktoren sind z.B. der Andersen-Impaktor, der Berner-Impaktor und der Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, kurz MOUDI-Impaktor [49,60,69-72]. Der Andersen-Impaktor hat breite Anwendung bei der Überwachung des durch die Atemwege inhalierbaren Staubes gefunden [106]. Der MOUDI-Impaktor ist speziell zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen im Submikronbereich entwickelt worden [49]. Bei ihm handelt es sich um einen Schlitzdüsenimpaktor, der auf der "untersten" Stufe eine Düsenanzahl von bis zu 2000 aufweist. Beide Impaktoren, wie auch der Berner-Impaktor, sind Niederdruck-Kaskaden-Impaktoren, bei denen durch Absenken des Druckes auf den letzten Stufen Abscheidungen von Partikeln bis herunter zu 10 Nanometern Durchmesser erreicht werden können. Im Vergleich dazu liegt beim Battelle-Impaktor die Grenze der Partikelabscheidung bei $0,3 \mu\text{m}$ [69,1]. Der in dieser Arbeit verwendete Berner-Impaktor findet vor allem Anwendung bei der Untersuchung von Aerosolen und deren Größenverteilungen im Umweltbereich [4,5,49-51,70]. Er ist einfach zu handhaben, robust und weist gute Trennschärfen auf [4,5,73]. Der im hier verwendeten Gerät eingestellte Volumenstrom von $4,6 \text{ m}^3/\text{h}$ wird durch eine kritische Düse im Ausgang des Impaktors konstant gehalten. Der Impaktor besteht aus einzelnen Lochkranzstufen, die aus einer Düsenplatte, einer Prallplatte und einem Abstandsring zusammengesetzt sind und in eine Halterung eingepaßt werden. Der Aerosolstrom wird durch die Bohrungen der Düsenplatte senkrecht auf die Prallplatte geführt. Oberhalb jeder Prallplatte tritt aufgrund der Geometrie eine Richtungsänderung des Aerosolstromes von 90° auf, und durch eine Austrittsöffnung im Zentrum der Stufe gelangt der Strom auf die nächste Stufe. Durch dieses Impaktor-Design soll weitgehend verhindert werden, daß Partikel durch Verblasen (blow-off) oder Abprallen (bounce-off) von der Prallplatte wieder in den

Aerosolstrom zurückgeführt werden und auf die nächst niederen Stufen gelangen [4,5]. Die Abbildungen 2.5. bis 2.7. zeigen im Querschnitt den gesamten Impaktor und eine einzelne Stufe desselben als auch ein Foto der Teile einer Stufe.

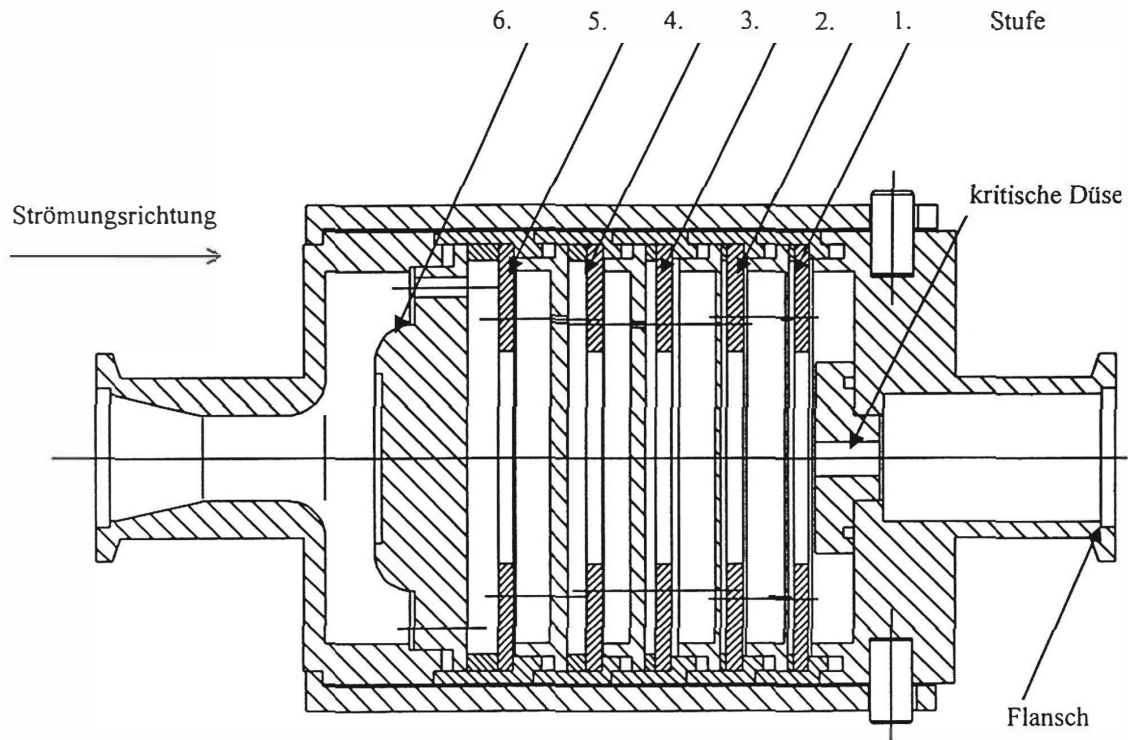


Abbildung 2.5. Berner-Impaktor im Querschnitt; Maßstab 1:1,5 [69]

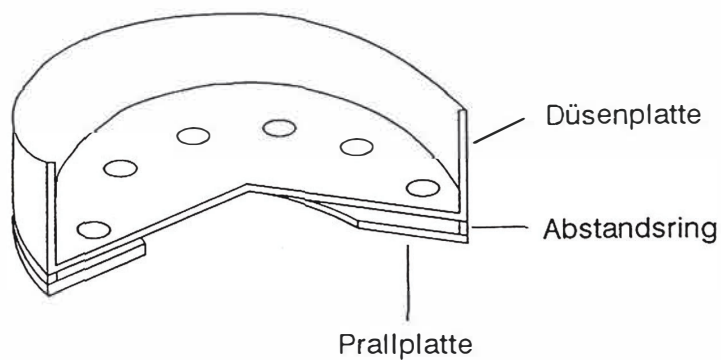


Abbildung 2.6. Schnitt durch eine zusammengesetzte Stufe des Berner-Impaktors

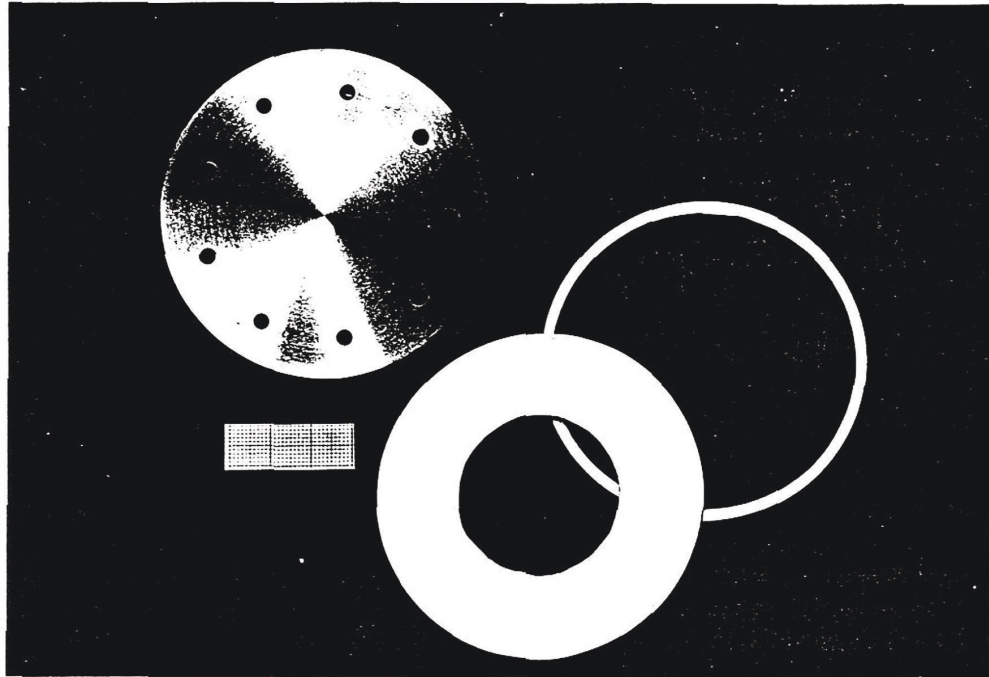


Abbildung 2.7. Foto der Teile einer Stufe des verwendeten Berner-Impaktors

Ein wichtiger Grund für die Wahl des Berner-Impaktors für die hier durchgeführten Arbeiten war die Möglichkeit, ihn unter Verwendung anderer Materialien, z.B. Kunststoffen, nachzubauen. Hätte der Impaktor, wie es beim MOUDI-Gerät der Fall ist, eine sehr hohe Zahl von Düsen pro Stufe mit Durchmessern im unteren Mikrometerbereich aufgewiesen, wäre eine Ausführung in Kunststoff nicht mehr möglich gewesen. Der Andersen-Impaktor weist erheblich höhere Wandverluste und eine schlechtere Trennschärfe als der Berner-Impaktor auf [73,74].

3. Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse

In den vergangenen 25 Jahren wurde eine neue leistungsstarke Technik der Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie entwickelt, die heute für die Ultramikro- und Spurenanalyse unverzichtbar ist. Im Jahre 1971 stellten die Japaner Yoneda und Horiuchi fest, daß der spektrale Untergrund bei der Röntgenfluoreszenz erheblich verringert werden kann, wenn man unter einem sehr kleinen Winkel einstrahlt und die Strahlung an einer ebenen Oberfläche totalreflektiert wird [75]. In den letzten Jahren wurde diese Technik weiter ausgebaut und auf viele Probleme sowohl aus dem medizinisch-biologischen [76-78] und dem Umweltbereich [79-85] als auch in der Halbleiterfertigung angewendet [86-90].

3.1. Prinzip der TRFA

Das Prinzip der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz soll hier nur qualitativ erläutert werden [8,9,12,91], bezüglich tiefergehender Erklärungen der zugrunde liegenden physikalischen Phänomene sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [92-94].

Wird ein von einer Strichfokusröhre kommender Primärstrahl unter streifendem Einfallswinkel auf eine optisch ebene Oberfläche, hier ein Probenträger, geleitet, kann er dort totalreflektiert werden (siehe Abbildung 3.1.). Der Primärstrahl durchdringt dabei die auf dem Probenträger deponierte Probe und regt diese zur Fluoreszenz an. Die Eindringtiefe in den Träger selbst ist materialabhängig und beträgt z.B. für Quarzglas und Mo K_{α} -Strahlung bei einem Einfallswinkel von $0,07^{\circ}$ nur 3nm. Für andere Trägermaterialien liegt die Eindringtiefe

ebenfalls im nm-Bereich, nähere Angaben findet man in der Literatur [9]. Von einem direkt oberhalb und senkrecht zur Probe montierten Si(Li)-Detektor wird die Fluoreszenzstrahlung gemessen. Dabei werden die in den Detektor einfallenden Röntgenphotonen in Spannungsimpulse umgewandelt, verstärkt, und mit Hilfe eines Impulshöhenanalysators sortiert. Die Größe der Spannungsimpulse ist proportional zur Photonenenergie. In einem nachgeschalteten Vielkanalanalysator (oder Rechner) entsteht durch die Anzahl der Impulse in den einzelnen Höhenstufen ein Spektrum [9,95].

Die Anregung der Probe erfolgt sowohl durch den Primärstrahl als auch durch den reflektierten Strahl, wodurch die Intensität der Fluoreszenzlinien nahezu verdoppelt wird. Da die einfallende Strahlung totalreflektiert wird und nur wenig in den Träger eindringt und die Probe sozusagen "doppelt" angeregt wird, ist das Signal/Untergrundverhältnis sehr gut und man erhält äußerst niedrige Nachweisgrenzen. Ab Phosphor, also Ordnungszahl 15, können unter Verwendung geeigneter Röntgenröhren alle Elemente des Periodensystems nachgewiesen werden. Arbeitet man im Vakuum und bei offenem Detektor, normalerweise wird ein Beryllium-Fenster verwendet, lassen sich die Elemente bis herunter zur Ordnungszahl 8, Sauerstoff, bestimmen [9,11].

Vorraussetzung ist jedoch, daß die Probe in einer sehr dünnen Schicht auf den Probenträger aufgetragen wird, um die Totalreflexion zu ermöglichen. Dies kann bei Feststoffen z.B. in Form von Gefrierschnitten [78] oder deponierten Partikeln [96] geschehen.

Als Trägermaterial wird überwiegend Quarzglas verwendet, da es sich an der Oberfläche gut optisch glatt polieren läßt und sich relativ inert gegenüber Chemikalien verhält. In bestimmten Fällen kann auch das wesentlich preiswertere Plexiglas benutzt werden, welches keinen störenden Silicium-Peak aufweist. Ein gravierender Nachteil ist jedoch dessen Unbeständigkeit gegenüber Säuren, und organischen Lösungsmitteln.

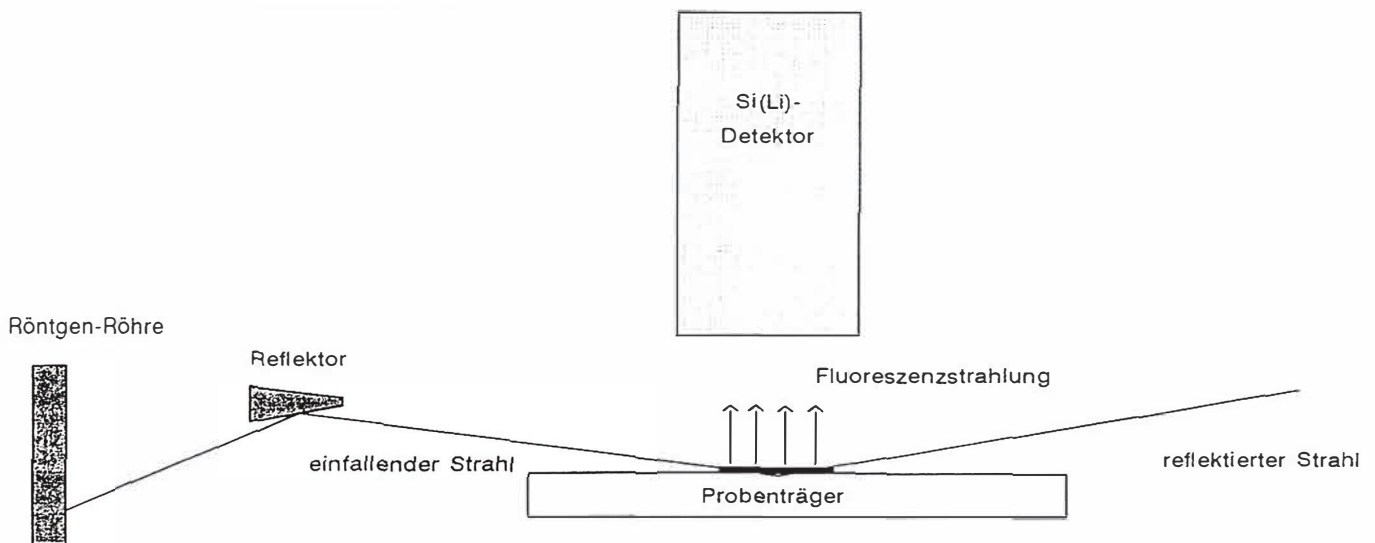


Abbildung 3.1. Prinzip der Totalreflexion von Röntgenstrahlen

3.2. Anwendung der TRFA bei der Luftstaubbestimmung

Wie schon oben erwähnt, findet die Totalreflexions- Röntgenfluoreszenz breite Anwendung in der Umweltanalytik. So lassen sich neben Gewässer- [79,80,82] und Bodenproben [11] auch Aerosolproben [24-26,53,54,59,81,97-101] untersuchen. Ein großer Vorteil ist die sehr geringe Probenmenge, die für die Analyse benötigt wird, was aber andererseits sorgfältige Blindwertbestimmungen, die einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildeten, notwendig macht. Ein Vergleich mit anderen Bestimmungsmethoden, die ähnliche Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich aufweisen, wie Graphitrohr-Atomabsorption-Spektrometrie (GFAAS), induktiv gekoppelter Plasma-Spektrometrie (ICP-OES und ICP-MS) oder partikel-induzierter Röntgenemission (PIXE) zeigt, daß die TRFA für die Analyse von Luftpartikeln sehr gut

einsetzbar ist [85]. Bekanntlich läßt sich mit der Atomabsorption keine Multielementbestimmung durchführen, und außerdem liegen hier die Nachweisgrenzen bei einigen Elementen im ng/g-Bereich. Bei den Plasmenmethoden benötigt man wesentlich höhere Probenmengen. Für die partikel-induzierte Röntgenemission ist ein Teilchenbeschleuniger erforderlich, der einen hohen apparativen Aufwand darstellt und dessen Betrieb sehr kostspielig ist. Analysen von Aerosolpartikeln wurden mit allen oben genannten Methoden mit unterschiedlichem Aufwand und Erfolg durchgeführt [33,34,36-38,43,55,56, 102-106]. Aber auch die TRFA fand auf diesem Gebiet bereits Anwendung [24-26,53,54,59, 97-101]. Vor allem für die Impaktorsammlung wurde eine schnelle und saubere Möglichkeit der Partikelanalyse entwickelt. Durch den Einsatz von Plexiglas®-Probenträgern als Prallplatten eines Battelle-Impaktors entfällt der gesamte Probenvorbereitungsschritt, der gerade im unteren Spurenbereich zu Kontaminationen führt [24-26]. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Berner-Impaktor konnte diese direkte Technik für die TRFA nicht angewendet werden, da die Geometrie des Impaktors dies nicht zuließ. Um den Probenvorbereitungsschritt zu minimieren und die Blindwertquellen zu reduzieren, wurde ein Aufschluß des auf den Prallplatten aufgebrauchten Membranmaterials mit dem Kaltplasmaverascher benutzt, der in Abschnitt 4.3. näher beschrieben wird. Hiermit war es möglich, im Mikromaßstab zu arbeiten und die Filtermatrix von der gesammelten Probe zu entfernen.

3.3. Methode der internen Standardisierung

Neben dem Vorteil des Arbeitens mit geringen Probenmengen bietet die TRFA eine sehr einfache und schnelle Möglichkeit zur Quantifizierung [8,9]. Da es sich hier um eine

Dünnschichtanalyse handelt, sind die Matrixeffekte vernachlässigbar gering und es ergibt sich eine lineare Kalibrierfunktion [9,91]. Nach Zugabe eines einzelnen Elementes, welches in der Probe nicht nachweisbar vorhanden ist, kann dieses als interner Standard dienen, so daß alle anderen Elemente in der Probe quantitativ bestimmt werden können. Schon die Probenvorbereitung sollte möglichst mit dem internen Standard durchgeführt werden, um eventuelle Verluste oder Kontaminationen auszuschließen. Da die zugegebene Menge des internen Standards bekannt ist, lassen sich die Elementkonzentrationen eines Analyten X nach folgender Formel berechnen:

$$c_x = \frac{N_x / S_x}{N_i / S_i} \cdot c_i$$

c_x : Konzentration des Analyten

c_i : Konzentration des internen Standards

N_x : gemessene Impulszahl für den Analyten

N_i : gemessene Impulszahl für den internen Standard

S_x : relative Empfindlichkeit für den Analyten

S_i : relative Empfindlichkeit für den internen Standard

für Luftstaub: c als Masse/Luftvolumen, z.B. ng/m³

3.4. Auswahl und Menge des internen Standards und Probenvorbereitung

Die Auswahl eines geeigneten internen Standards ist sehr wichtig. So sollte das gewählte Element nicht nachweisbar in der Probe vorhanden sein, eine Peaküberlagerung mit anderen Elementpeaks vermieden werden und der Spektrenuntergrund im Bereich des internen Standards niedrig liegen. Bei der Probenvorbereitung ist darauf zu achten, daß das Element

nicht mit den verwendeten Chemikalien flüchtige Verbindungen bildet und dadurch aus dem Gemisch entweicht.

In den meisten Fällen haben sich die Elemente Cobalt, Yttrium oder Gallium als interne Standards bewährt [10,59]. In dieser Arbeit wurde Gallium verwendet, da es bei den zu untersuchenden Proben in einem peakarmen Bereich des Spektrums lag.

Weiterhin ist die Masse des zuzusetzenden internen Standards der Masse der zu bestimmenden Elemente anzupassen. Bei Luftstaubproben können die Elementgehalte sehr niedrig sein, so daß bei den hier durchgeführten Untersuchungen die jeweils zugefügten Massen an internem Standard zwischen 5 ng bei der Ermittlung von Blindwerten und Memory-Effekten sowie 100 ng bei der Analyse von Impaktor- und Filterhalterproben lagen. In den Abbildungen 3.2. bis 3.4. sind verschiedene Spektren dargestellt. Bei Abbildung 3.2. handelt es sich um ein Blindwertspektrum, welches von einem sauberen Quarzglassträger aufgenommen wurde. Die anderen beiden Abbildungen zeigen Spektren einer durch Filtration (Abb. 3.3.) bzw. Impaktorsammlung (Abb. 3.4.) erhaltenen Staubprobe.

Liegen die Proben, wie in diesem Fall, nach einem Aufschluß in Form einer Lösung vor, können sie direkt auf einen Probenträger pipettiert werden. Das Volumen sollte sich je nach Elementgehalt zwischen 5 μl bei hohen Elementkonzentrationen und 50 μl bei niedrigen Konzentrationen bewegen. Für die Bestimmung der Elementkonzentrationen im Luftstaub wurden überwiegend Probenvolumina von 10 μl verwendet. Zur Durchführung der TRFA wurde die auf dem Probenträger aufgebrachte Lösung mit IR-Licht oder mit einer Heizplatte vorsichtig zur Trockne gedampft und der Rückstand anschließend direkt analysiert.

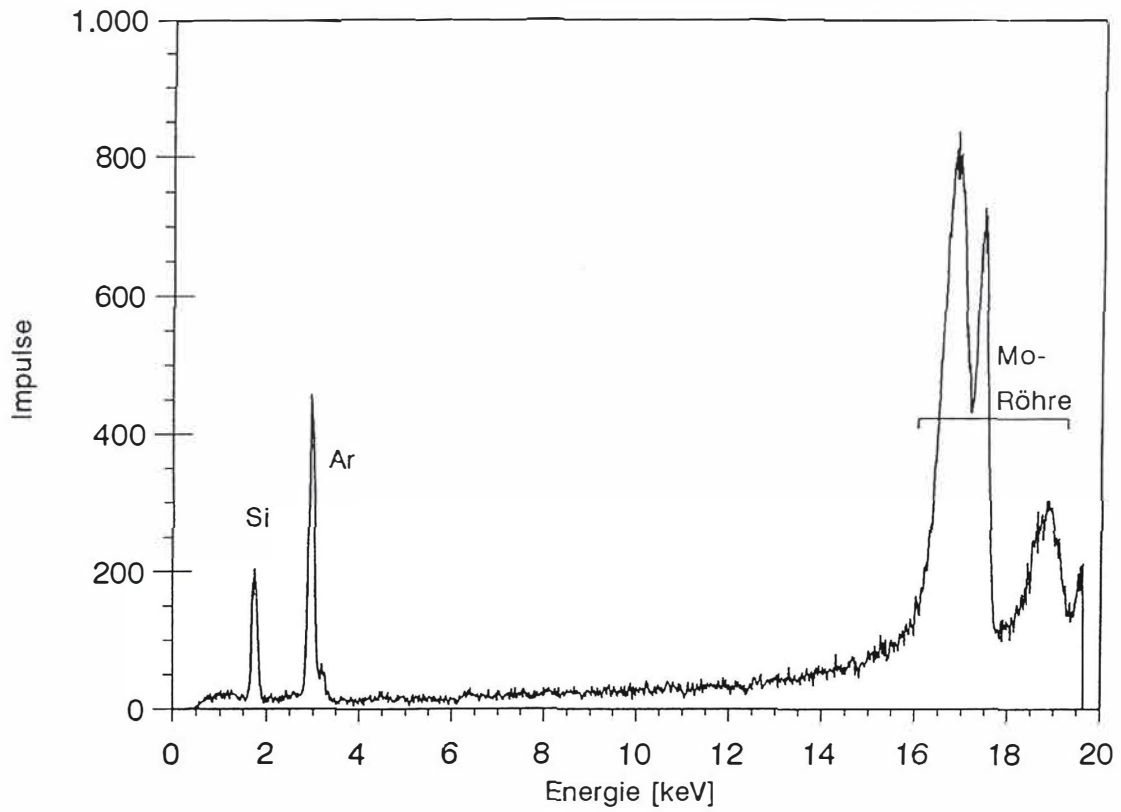


Abbildung 3.2. Spektrum eines gereinigten Quarzglasträgers

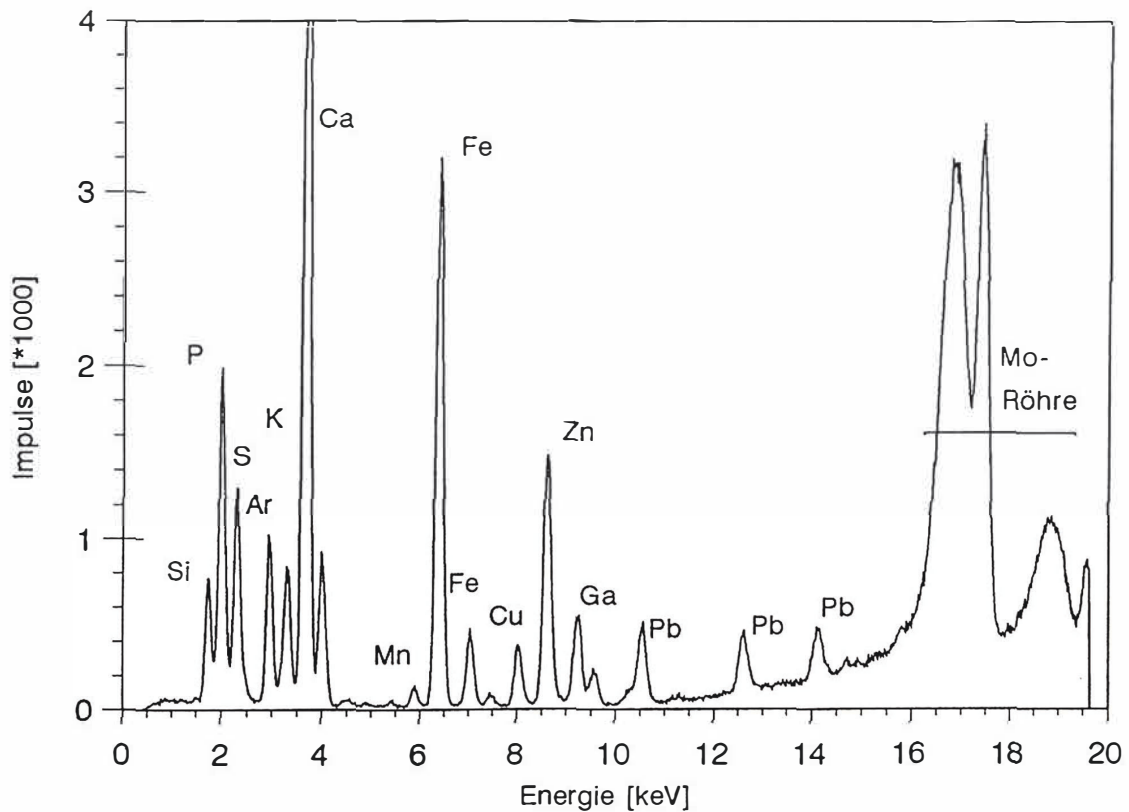


Abbildung 3.3. Spektrum einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Cellulosenitratfilter unter Verwendung eines Filterhalters aus Plexiglas. Interner Standard: Ga (10 ng)

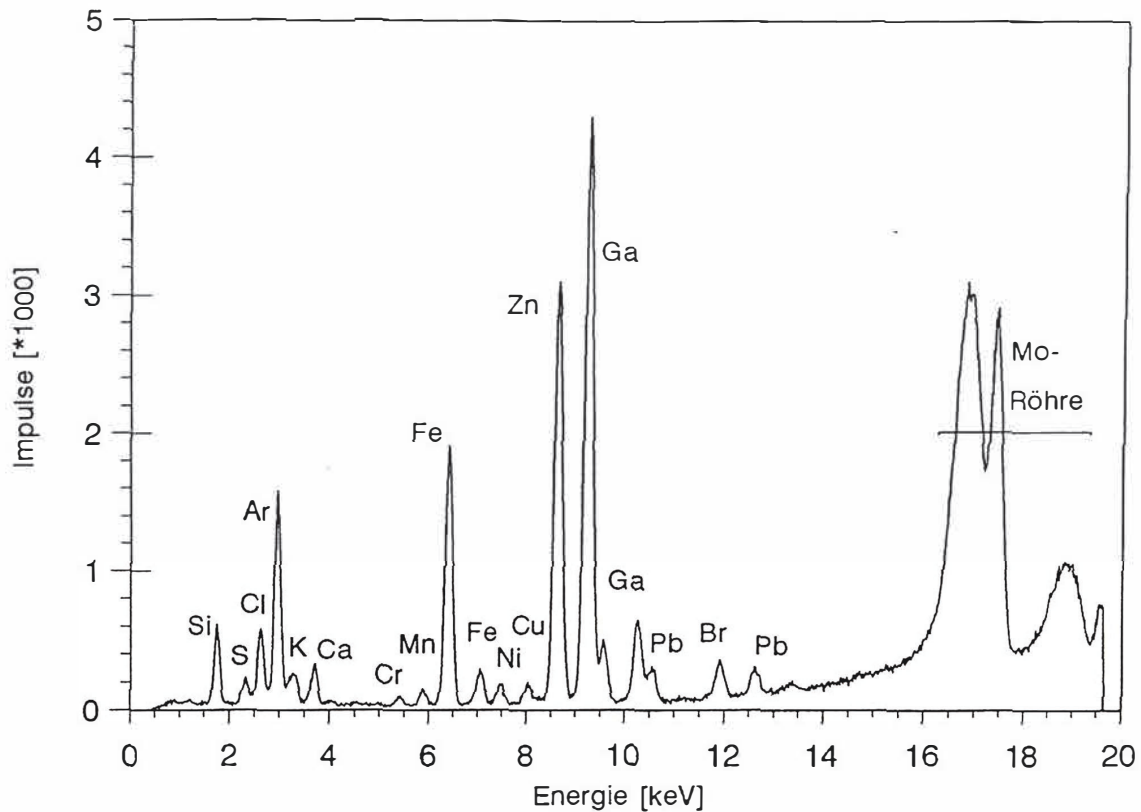


Abbildung 3.4. Spektrum einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Sprühfilm mit dem Berner-Impaktor (1.Stufe). Interner Standard: Ga (10 ng)

3.5. Nachweisgrenzen

Bereits aus den in den Abbildungen 3.2.-3.4. gezeigten Spektren läßt sich erkennen, daß die Nachweisgrenzen für die Bestimmung mit TRFA sehr niedrig lagen. Begrenzende Faktoren waren hier, wie für die meisten anderen Anwendungen, die Blindwerte aus Probenahmesystem und benötigten Chemikalien. Obwohl der organische Anteil der Filtermatrix vollständig abgetrennt werden konnte, ließ sich nicht ausschließen, daß darin enthaltene anorganische Verunreinigungen den Untergrund und damit die Nachweisgrenzen erhöhen, was zu deutlichen

Abweichungen gegenüber der aufgrund der detektorbedingten Zählstatistik berechneten Nachweisgrenze führt (Tabelle 3.1.).

Die Nachweisgrenzen (NWG) lassen sich experimentell aus den Standardabweichungen der Blindwerte ermitteln, wie im folgenden angegeben:

$$\begin{aligned} \underline{N}_B &= N_{Bl} + 3 \cdot s(N_{Bl}) \\ \underline{N}_N &= \underline{N}_B - N_{Bl} = 3 \cdot s(N_{Bl}) \\ \underline{m} &= \frac{m}{N} \cdot \underline{N}_N = 3 \cdot \frac{m}{N} \cdot s(N_{Bl}) \end{aligned}$$

\underline{N}_B : Bruttointensität des Analysensignals and der NWG (Impulszahl)

\underline{N}_N : Nettointensität des Analysensignals an der NWG (Impulszahl)

N_{Bl} : Intensität des Blindwertsignals, gemittelt

s : absolute Standardabweichung des Blindwertsignals

\underline{m} : absolute Menge an der Nachweisgrenze

m/N : reziproke Empfindlichkeit

Derart für die hier beschriebenen Anwendungen experimentell ermittelte Nachweisgrenzen sind in Tabelle 3.1. berechneten Werten (theoretisch unter Berücksichtigung der Zählstatistik) [107] gegenübergestellt. Zur Ermittlung der experimentellen Nachweisgrenzen (\underline{m}) wurde folgendermaßen vorgegangen: Ein neuer Cellulosenitratfilter (Fläche 1,23 cm²) wurde mit dem Kaltplasmaverascher aufgeschlossen und der Rückstand auf einem Quarzglasträger analysiert.

Tabelle 3.1. Nachweisgrenzen (m) der TRFA [107]

Element	Nachweisgrenze, experimentell ermittelt [pg]	Nachweisgrenze, berechnet [pg]
K	1090	35
Ca	310	22
V	1750	8
Cr	430	6
Mn	20	4
Fe	450	3
Ni	310	2
Cu	90	1,9
Zn	330	1,8
Ga	160	1,8
Sr	30	2,3
Pb	30	2,5

3.6. Analysendauer

Mit der Nachweisgrenze in Zusammenhang steht auch die Analysendauer. Wie allgemein bei Strahlungsmessungen mit Halbleiterdetektoren, bei denen Einzelergebnisse (Impulse) erfaßt

werden, kann auch beim Einsatz der TRFA durch längere Zählzeiten t die Nachweisgrenze verbessert werden. Die Nachweisgrenze wird dabei mit \sqrt{t} kleiner. Die Zählzeiten liegen üblicherweise zwischen 100 Sekunden bei Proben mit höheren Elementgehalten und bis zu 1000 Sekunden für Proben mit äußerst niedrigen Gehalten.

Bei den hier analysierten Proben betragen die Zählzeiten 300 Sekunden im Fall der Analyse von Staubproben sowie 500 Sekunden bei Blindwertbestimmungen. Der Vorteil der längeren Zählzeiten wird sich allerdings nur dann bemerkbar machen, wenn die chemisch bedingten Blindwerte niedrig liegen.

4. Aufschlüsse und Probenvorbereitung

Da aufgrund des guten Nachweisvermögens der TRFA die Sammelzeiten erheblich reduziert werden konnten, war ein Ziel der vorliegenden Arbeit, den Probenvorbereitungsschritt, der erfahrungsgemäß am längsten dauert, zu verkürzen. Um eine quantitative Bestimmung von Elementen in Aerosolpartikeln im unteren Spurenbereich durchführen zu können, war eine Entfernung der Filtermatrix notwendig. Dafür standen mehrere Aufschlußmöglichkeiten zur Diskussion, die experimentell näher untersucht und abschließend miteinander verglichen wurden. Voraussetzung war, daß das verwendete Verfahren in kurzer Zeit zu einem vollständigen Aufschluß führte und geringe Blindwerte aufwies, und dies bei guter Wiederholbarkeit und Wiederfindung.

Zur Vermeidung von Kontaminationen durch die Umgebungsluft wurden die Probenvorbereitungsschritte in einer clean-bench durchgeführt [18,108]. Um Blindwerte als Folge solcher Manipulationen zu reduzieren, wurden nur ausgedämpfte Gefäße und hochreine oder nachgereinigte Chemikalien benutzt. Weitere Blindwertquellen sollten dadurch verhindert werden, daß der Aufschluß in einem einzigen Gefäß und mit einem Minimum an Chemikalien ausgeführt wurde [19].

Zu den "Güteziffern" eines Aufschlusses gehören neben den Blindwerten die Wiederholbarkeit der Ergebnisse und die Wiederfindung der Elemente. Die Wiederholbarkeit gibt die Übereinstimmung von Analysenergebnissen, die unter gleichen Bedingungen ermittelt wurden, an [109,110]. Sie wird durch die Standardabweichung s_i der einzelnen Ergebnisse ausgedrückt. Man unterteilt dabei in die Wiederholbarkeit für das Gesamtverfahren und für die eigentliche

Bestimmungsmethode. Die Wiederholbarkeit für die Bestimmungsmethode (TRFA) war in diesem Fall für alle Aufschlüsse gleich und es mußte nur die Wiederholbarkeit für das gesamte Aufschlußverfahren ermittelt werden.

Die Wiederfindung trifft eine Aussage über eventuelle Elementverluste während des Aufschlusses. Dabei läßt sich generell sagen, daß Elementverluste für abgeschlossene Systeme niedriger ausfallen werden als für offene Systeme.

Für alle in dieser Arbeit untersuchten Aufschlußverfahren wurden sowohl die Blindwerte als auch die Wiederholbarkeit und die Wiederfindung bestimmt.

4.1. Offene Aufschlüsse

Eine einfache und kostengünstige Möglichkeit der Probenvorbereitung ist der offene Aufschluß. Er ist schnell und in jedem Labor durchführbar [19,21]. Allerdings besteht das Risiko, daß einige Elemente nicht vollständig erfaßt werden, da sie beim Abrauchen und Einengen entweichen können. Im Falle der Filteraufschlüsse zeigte sich das besonders bei den Elementen Selen und Blei anhand der niedrigen Wiederfindung. Außerdem ließ sich das Abrauchen und Einengen nicht in der clean-bench durchführen, wodurch Kontaminationen durch die Umgebungsluft auftreten können.

Trotzdem läßt sich ein offener Aufschluß durchaus für eine Übersichtsanalyse anwenden.

In dieser Arbeit wurde für drei verschiedene Filtermaterialien auf Cellulosebasis der offene Aufschluß angewendet. Das Verfahren wurde für Filter aus Cellulosenitrat ausgearbeitet und dann auf Filter aus Celluloseacetat und aus regenerierter Cellulose übertragen.

4.1.1. Gefäße, Reagentien und Aufschlußmittel

Ein wichtiger Schritt für blindwertarmes Arbeiten ist die Reinigung von Geräten und Reagentien. Die hier verwendeten Glas- oder Quarzgefäße wurden vor jeder Benutzung mit konzentrierter Salpetersäure ausgedämpft [18,19]. Es fanden hauptsächlich hochreine oder nachgereinigte Chemikalien Anwendung, wobei die ursprünglich benutzten Säuren mit dem Reinheitsgrad "suprapur®" nach der Überprüfung des Blindwertes durch "Subboiling" [18,108,111] nachgereinigt werden mußten.

Die für die TRFA benötigten Quarzglasprobenträger wurden wie unter [11] beschrieben gereinigt und vor jeder Messung auf Blindwerte kontrolliert.

Der erste Schritt bei der Durchführung eines offenen Aufschlusses ist die Wahl des Aufschlußmittels. Aufschlußmittel wie Flußsäure und Alkalien waren für die Probenpräparation wenig geeignet, da durch diese die verwendeten Quarzglassträger zerstört würden. Andere Reagentien wie Perchlorsäure oder Schwefelsäure konnten nicht eingesetzt werden, da sie sowohl störende Blindwerte aufwiesen als sich auch schlecht vor der Analyse eintrocknen ließen und somit einen zu hohen Untergrund im TRFA-Spektrum erzeugten. Auch die Kombination von Salpetersäure und Salzsäure sowie verschiedene organische Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Methanol, Ethanol, Aceton) ergaben keinen vollständigen Aufschluß, so daß sich in der Lösung noch Filtrerrückstände befanden, die auf dem Probenträger die Ausbildung einer homogenen dünnen Schicht behinderten.

Eine Lösung aus Salpetersäure (65%) und Wasserstoffperoxid (30%) erwies sich als die günstigste Kombination für den Aufschluß. Dafür wurde folgendermaßen vorgegangen: ein

mit einer Titanstanze (siehe Abb.4.1.) ausgestanztes Filterscheibchen von 1,23cm² Fläche wurde in ein Becherglas überführt und mit 300 μ l Salpetersäure und 100 μ l Wasserstoffperoxid versetzt. Die Aufschlußlösung wurde so lange erhitzt, bis alles Wasserstoffperoxid zersetzt war. Dieser Vorgang wurde nach Zusatz 200 μ l und 600 μ l Wasserstoffperoxidlösung zweimal wiederholt. Nach der letzten Zugabe von Wasserstoffperoxid wurde die Lösung bis zur Trockne eingengt. Den Rückstand nahm man mit 190 μ l 10%iger Salpetersäure und 10 μ l einer Gallium-Standardlösung der geeigneten Konzentration (100 ng/ml-500 ng/ml) auf.

Mit dieser Kombination aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid ließen sich alle untersuchten Cellulose-Membranfilter aufschließen. Für jeden der drei verwendeten Filtertypen wurden sowohl die Blindwerte als auch die Wiederholbarkeit der Ergebnisse und die Wiederfindung der Elemente ermittelt.

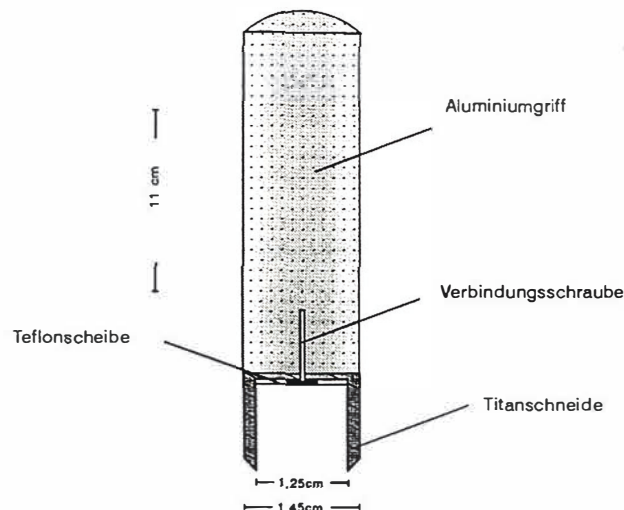


Abb.4.1.: Schnitt durch die verwendete Titanstanze

4.1.2. Blindwerte, Wiederfindung und Wiederholbarkeit bei offenem Aufschluß

Um die Filtersorte mit den geringsten Blindwerten für die Probenahme einsetzen zu können, wurden von allen verwendeten Filtersorten (Celulosenitratfilter, Celluloseacetatfilter und Filter aus regenerierter Cellulose) die Blindwerte für den offenen Aufschluß bestimmt. Dafür stanzte man von jeder Filtersorte ein sauberes Filterscheibchen aus und schloß es nach der unter 4.1.1. gegebenen Beschreibung auf. Als interner Standard wurden jeweils 50 ng Gallium zugegeben. In Tabelle 4.1. sind neben den Filterblindwerten auch die Blindwerte des gesamten Aufschlußverfahrens ohne Filter aufgeführt. Diese liegen deutlich unter den Filterblindwerten, die besonders hoch für die leichten Elemente Phosphor, Schwefel, Kalium und Calcium waren.

Tabelle 4.1. Blindwerte der verschiedenen Filtersorten nach dem offenen Aufschluß von Filterscheibchen mit 1,23 cm² Fläche; NWG: Nachweisgrenze

Element	Blindwert (ohne Filter) [ng]	Cellulosenitrat [ng]	reg. Cellulose [ng]	Celluloseacetat [ng]
P	<NWG	1038	63	<NWG
S	27	1868	1825	1507
K	51	268	260	336
Ca	82	1088	1249	1909
Fe	2,8	133	82	65
Ni	0,96	20	12	19
Zn	4,9	28	21	22

Die Untersuchung der Wiederfindung bei einem Aufschluß ist zur Ermittlung von eventuellen Elementverlusten oder Kontaminationen durch äußere Einflüsse notwendig. Hierzu wurden sechs Aufschlüsse mit sauberen Filterscheibchen unter Zugabe von jeweils 10 μ l eines Multielementstandards mit je 100 ng Vanadium, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Selen, Rubidium, Strontium und Blei durchgeführt. Die weitere Probenvorbereitung erfolgte wie unter 4.1.1. beschrieben unter Zugabe von je 10 μ l einer 100 ng Gallium enthaltenden Lösung als internem Standard.

In Tabelle 4.2. sind die Wiederfindungen für die Elemente nach offenem Aufschluß dargestellt.

Wie daraus ersichtlich ist, wurden von fast allen Elementen bei allen Filtersorten weniger als 80% wiedergefunden. Besonders bei Selen und Blei läßt sich anhand der sehr niedrigen Wiederfindungen von 26,3% (Cellulosenitrat) und 59,8% (reg.Cellulose) erkennen, daß ein großer Teil hiervon während des Aufschlusses verlorengegangen sein muß.

Tabelle 4.2. Wiederfindung der Elemente nach offenem Aufschluß

Element	Cellulosenitrat [%]	Celluloseacetat [%]	reg.Cellulose [%]
V	81±10	82±11	75±10
Mn	77±8	74±9	70±7
Fe	74±18	82±10	70±12
Ni	76±10	74±9	72±10
Cu	76±14	78±14	70±13
Zn	75±12	75±13	71±13
Se	26±22	39±21	34±20
Rb	74±8	72±10	66±9
Sr	73±9	73±8	66±9
Pb	66±18	65,7±17	60±16

Zur Ermittlung der Wiederholbarkeit der Ergebnisse beim offenen Aufschluß wurden die Untersuchungen wie vorstehend beschrieben durchgeführt und alle Aufschlüsse sechsmal wiederholt. In Tabelle 4.3. sind die erhaltenen relativen Standardabweichungen (RSD) aufgeführt.

Die Elemente mit der geringsten Wiederfindung zeigten, wie zu erwarten, die größten RSD. Die Standardabweichung für Selen lag für jede der drei Filtersorten bei 20% und für Blei über 15%. Nur für Mangan, Rubidium und Strontium konnten Standardabweichungen kleiner als 10% ermittelt werden.

Tabelle 4.3. Wiederholbarkeit beim offenem Aufschluß

Element	Cellulosenitrat RSD [%]	Celluloseacetat RSD [%]	reg.Cellulose RSD [%]
V	11	11	10
Mn	7,7	8,7	7,5
Fe	18	10	12
Ni	9,8	9,4	10
Cu	14	14	13
Zn	12	13	13
Se	22	21	20
Rb	8,0	10	8,5
Sr	8,7	8,4	9,0
Pb	18	17	16

4.1.3. Aufschluß von Luftstaubproben

Nach der Überprüfung der oben aufgeführten Parameter wurde mit jeder der drei Filtertypen eine Probenahme durch Luftfiltration (Filterhalter s. Kap. 5) durchgeführt. Es stellte sich dabei heraus, daß das Aufschlußverfahren nicht problemlos von den unbenutzten auf die belegten Filter übertragen werden konnte. So erfolgte die Matrixabtrennung des Filters nicht in jedem Fall vollständig, was zu schlechtem Eintrocknen der Probe und schlechter Ausbildung einer dünnen, gleichmäßigen Schicht auf dem Probenträger führte. Im Spektrum zeigte sich dadurch ein erhöhter spektraler Untergrund. In den nachfolgenden Abbildungen 4.2. bis 4.4. sind die

Ergebnisse für drei Luftstaubproben dargestellt, die mit jeweils einer anderen Filtersorte gesammelt und nach offenem Aufschluß analysiert wurden.

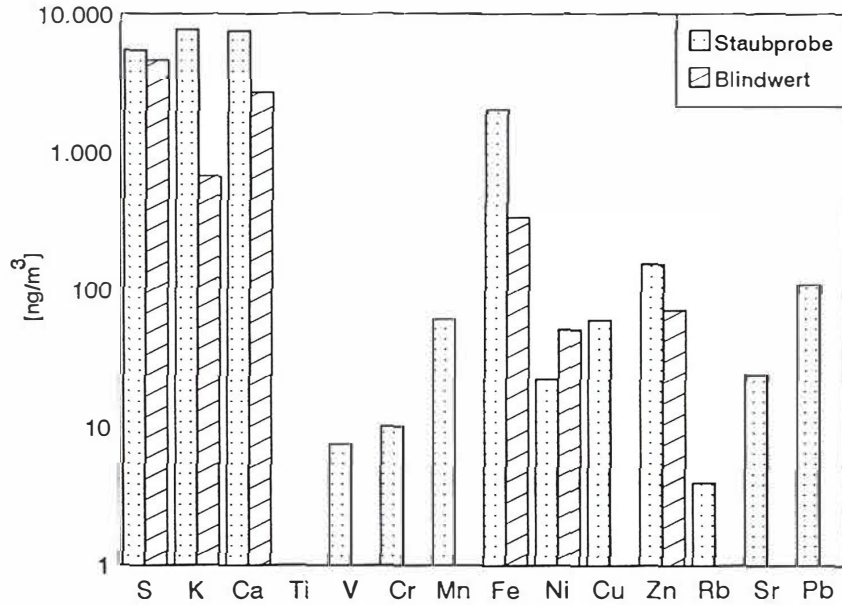


Abbildung 4.2. Elementkonzentrationen in einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Cellulosenitratfilter und offenem Aufschluß (26.09.1994, Institut für Spektrochemie, 0,4 m³/h Durchfluß)

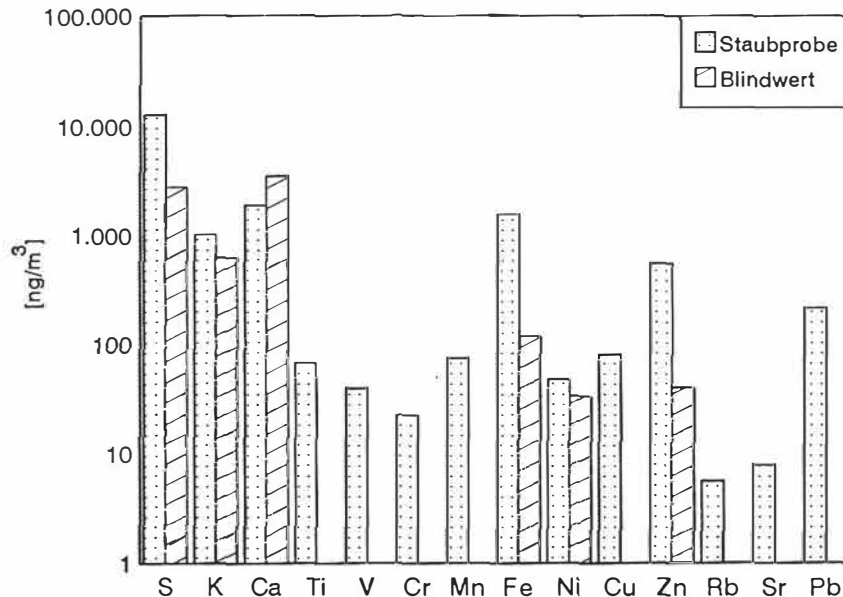


Abbildung 4.3. Elementkonzentrationen in einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Celluloseacetatfilter und offenem Aufschluß (26.09.1994, Institut für Spektrochemie, 0,5 m³/h Durchfluß)

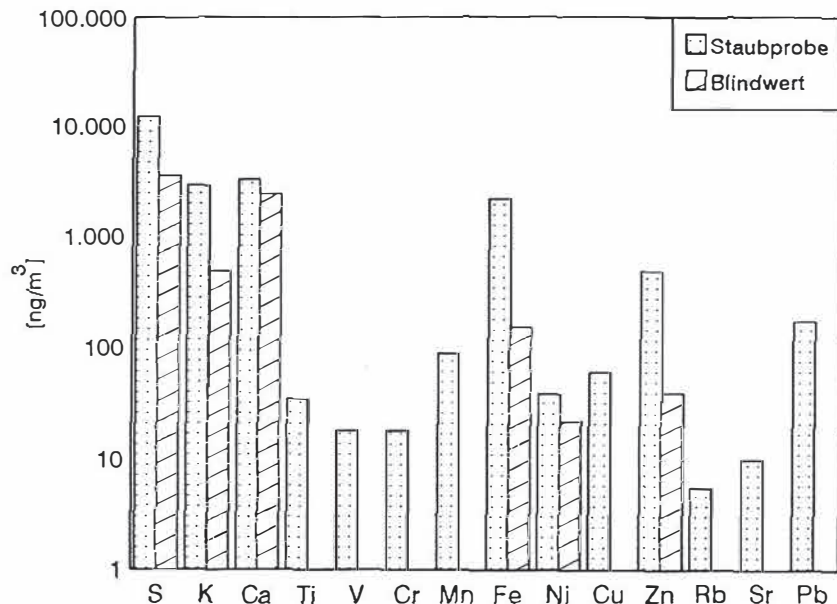


Abbildung 4.4. Elementkonzentrationen in einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Filter aus regenerierter Cellulose und offenem Aufschluß (26.09.1994, Institut für Spektrochemie, 0,4 m³/h Durchfluß)

4.2. Hochdruckaufschluß

Ein häufig zur Zersetzung mineralischer und biologischer Materialien verwendetes Verfahren ist der Hochdruckaufschluß, [20,112-114]. Hierbei wird das Probenmaterial in einem Quarzglasgefäß unter hohem Druck ($90 \cdot 10^5$ Pa oder 90 bar Stickstoff) und bei hoher Temperatur (200-300°C) unter Zusatz eines geeigneten Aufschlußmittels in Lösung gebracht. Damit das Quarzgefäß dem sich während der Reaktion aufbauenden hohen Innendruck standhält, befindet es sich in einem heizbaren Autoklaven als Druckkammer. Abbildung 4.4. zeigt einen solchen Hochdruckverascher (HPA) im Querschnitt. Da beim Hochdruckaufschluß in einem abgeschlossenen System gearbeitet wird, sollten die Verluste durch Verflüchtigung gering sein und auch die Blindwerte niedrig ausfallen. Ein gravierender Nachteil ist allerdings die Dauer des Aufschlusses mit mehr als 3 h.

Ebenso wie beim offenen Aufschluß war es auch hier notwendig, Blindwerte, Wiederfindungen und Wiederholbarkeit für die verwendeten Filter und die zu bestimmenden Elemente zu untersuchen. Dafür wurde bei einem Autoklavendruck von $90 \cdot 10^5$ Pa (90 bar) und einer Aufschlußtemperatur von 230°C gearbeitet. Das Oxidationsmittel war in allen Fällen nachgereinigte Salpetersäure (65%).

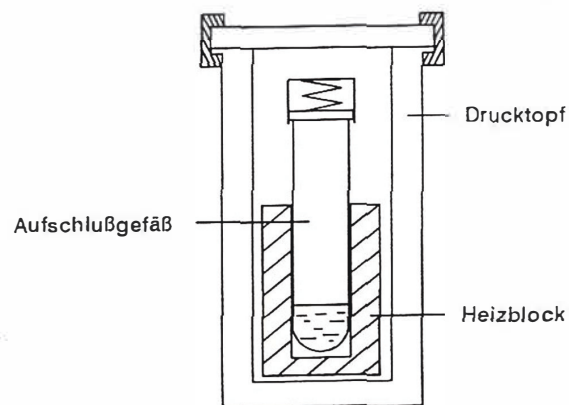


Abbildung 4.5. Probenkammer des Hochdruckveraschers (HPA) im Querschnitt [112]

4.2.1. Blindwerte, Wiederfindung und Wiederholbarkeit beim Hochdruckaufschluß

Für die drei Filtersorten Cellulosenitrat, Celluloseacetat und regenerierte Cellulose wurden die Blindwerte durch Hochdruckaufschluß bestimmt. Dazu stanzte man aus einem sauberen Filter ein Scheibchen mit 1,23 cm² Fläche aus und überführte dieses in ein Quarzaufschlußgefäß. Nach der Zugabe von 200 µl Salpetersäure (65%) wurde wie weiter oben beschrieben der Aufschluß durchgeführt. Nach dessen Beendigung (3,5 h) gab man 10 µl einer Gallium-Lösung (1 µg Ga/ml) als internen Standard zu der Säure in das Quarzgefäß und pipettierte 10 µl davon auf einen Quarzglassträger, trocknete die Lösung ein und analysierte den Rückstand mit TRFA. Die Aufschlüsse verliefen in allen Fällen vollständig. In Tabelle 4.4. sind die Blindwerte der einzelnen Filtersorten sowie der Blindwert der Aufschlußprozedur (HPA) ohne Filter aufgeführt.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß - außer für Schwefel - die Blindwerte der Cellulosenitratfilter deutlich niedriger lagen als die der beiden anderen Filtersorten. Trotzdem zeigten sich auch bei Cellulosenitrat Blindwerte für Schwefel und Calcium, die ähnlich hoch schon mit den offenen Aufschlüssen ermittelt worden waren.

Für die weiteren Untersuchungen bezüglich Wiederfindung und Wiederholbarkeit wurden wegen der geringeren Blindwerte ausschließlich Cellulosenitratfilter verwendet.

Tabelle 4.4. Filterblindwerte nach dem Hochdruckaufschluß von Filterscheibchen mit 1,23 cm² Fläche; NWG: Nachweisgrenze

Element	Cellulosenitrat [ng]	Celluloseacetat [ng]	reg. Cellulose [ng]	Blindwert HPA (ohne Filter) [ng]
P	72	<NWG	180	<NWG
S	1137	560	581	<NWG
K	<NWG	74	4895	<NWG
Ca	547	753	64	<NWG
Ti	<NWG	18	17	<NWG
Cr	<NWG	3,0	1,9	<NWG
Fe	9,7	31	37	2,5
Ni	<NWG	<NWG	12	<NWG
Cu	<NWG	4,1	4,8	<NWG
Zn	<NWG	3,8	5,3	<NWG
Sr	2,2	1,8	<NWG	<NWG

Auch bei Verwendung des Hochdruckaufschlusses können Kontaminationen oder Verluste auftreten, so daß es hierfür ebenfalls notwendig war, die Wiederfindungen zu ermitteln. Dazu wurden fünf ausgestanzte saubere Filterscheibchen mit je 10 µl einer Multielementstandardlösung von je etwa 100 ng Vanadium, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Selen, Rubidium, Strontium und Blei sowie 190 µl Salpetersäure (65%) versetzt und aufgeschlossen. Nach Beendigung des Aufschlusses und Zugabe von Gallium als internem Standard wurden 10 µl jeder Aufschlußlösung auf Quarzglasträger pipettiert, getrocknet und

analysiert.

In Tabelle 4.5. sind die erhaltenen Wiederfindungen aufgeführt, die außer für die Elemente Vanadium und Rubidium über 85% lagen. Für Eisen wurden 113% erhalten, was auf eine Kontamination während des Aufschlusses hindeutet. Selbst für das leicht flüchtige Element Selen konnte eine Wiederfindung von 94% ermittelt werden, was eine entscheidende Verbesserung im Vergleich zum offenen Aufschluß (Abschnitt 4.1.2.) bedeutete.

Niedrigere Wiederfindungen zeigten allerdings Strontium und Blei, was ein Hinweis darauf sein könnte, daß sich aufgrund des hohen Schwefelgehaltes der Filtermatrix eventuell Sulfate während des Aufschlusses bilden.

Tabelle 4.5. Wiederfindung der Elemente nach Hochdruckaufschluß

Element	ermittelte Masse [ng]	vorgegebene Masse [ng]	Wiederfindungsrate [%]
V	65	105	62±14
Mn	89	103	87±13
Fe	116	102	113±12
Ni	91	102	89±13
Cu	87	102	86±14
Zn	90	102	87±12
Se	91	97	94±7
Rb	79	103	77±7
Sr	88	102	86±25
Pb	78	91	86±22

Zur Überprüfung der Wiederholbarkeit beim Hochdruckaufschluß wurden sechs saubere Filterstücke ausgestanzt, in je ein Aufschlußgefäß gegeben und nach Zugabe von je 10 µl Multielementstandardlösung wie weiter vorn beschrieben aufgeschlossen. Die erhaltenen relativen Standardabweichungen (RSD) der Ergebnisse zeigt Tabelle 4.6..

Aus der Tabelle läßt sich ersehen, daß die relativen Standardabweichungen für die einzelnen Elemente - mit Ausnahme von Selen und Rubidium - in fast allen Fällen über 10% lagen. Somit war die Wiederholbarkeit beim Hochdruckaufschluß in diesem Spurenbereich nicht besser als die beim offenen Aufschluß.

Tabelle 4.6. Wiederholbarkeit beim Hochdruckaufschluß

Element	RSD [%]
V	14
Mn	13
Fe	12
Ni	13
Cu	14
Zn	12
Se	6,9
Rb	7,2
Sr	25
Pb	22

4.2.2. Aufschluß und Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial (CRM) NIES "Vehicle Exhaust Particulates"

Zur Überprüfung des gesamten Verfahrens wurde zertifiziertes Referenzmaterial mit dem Hochdruckverascher aufgeschlossen und durch TRFA analysiert. Hierbei handelte es sich um einen "Vehicle Exhaust Particulates" Standard, der vom National Institute for Environmental Studies (NIES, Japan), zertifiziert worden war. Es wurden dafür dreimal je 100 mg des

zertifizierten Materials direkt in ein Aufschlußgefäß eingewogen, mit 1 ml Salpetersäure (65%) versetzt und verascht. Zu der aufgeschlossenen Probe gab man 10 μl einer 1 μg Ga/ml enthaltenden Lösung als internen Standard und analysierte mittels TRFA.

In Tabelle 4.7. sind die erhaltenen Ergebnisse den zertifizierten Werten gegenübergestellt. Für einige Elemente läßt sich eine gute Übereinstimmung erkennen. Herausragende Ausnahmen bilden die Elemente Kalium und Calcium, für die ein erheblicher Minderbefund festzustellen war. Auch für Strontium und Blei lagen die gemessenen Konzentrationen signifikant unter den zertifizierten Angaben. Blei zeigte schon bei den Untersuchungen zur Wiederfindung beim Hochdruckaufschluß recht niedrige Ausbeuten.

Tabelle 4.7. Hochdruckaufschluß und Analyse durch TRFA von zertifiziertem Standardreferenzmaterial (NIES "Vehicle Exhaust Particulates"); o.A.: ohne Angabe

Element	gemessen [$\mu\text{g/g}$]	zertifiziert [$\mu\text{g/g}$]
K	668 \pm 21	1150 \pm 80
Ca	3179 \pm 92	5300 \pm 200
Ti	114 \pm 10	o.A.
V	13,7 \pm 0,4	17 \pm 2
Cr	26,8 \pm 1,3	25,5 \pm 1,5
Mn	68,3 \pm 2,5	o.A.
Fe	5322 \pm 121	o.A.
Ni	18,3 \pm 0,8	18,5 \pm 1,5
Cu	61,4 \pm 0,3	67 \pm 3
Zn	995 \pm 10	1040 \pm 50
Rb	4,5 \pm 0,1	4,6
Sr	73 \pm 2	89 \pm 3
Zr	7,3 \pm 1,5	o.A.
Mo	3,6 \pm 0,7	o.A.
Ba	62 \pm 5	o.A.
Pb	139 \pm 10	219 \pm 9

4.2.3. Aufschluß und Analyse eines Cellulosenitratfilters nach der Probenahme

Ein durch Filtration mit Luftstaub belegtes Cellulosenitratfilter wurde mit dem Hochdruckverascher aufgeschlossen und anschließend analysiert. Dazu stanzt man den belegten Teil des Filters aus, überführt diesen in ein Aufschlußgefäß und führt nach Zugabe von 500 μl Salpetersäure (65%) die Veraschung durch. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Abbildung 4.5. im Vergleich mit dem Blindwert eines Cellulosenitratfilters.

Deutlich erkennbar ist auch hier, daß die bereits angesprochenen Filterblindwerte für Schwefel und Calcium sehr hoch sind und bei geringer Luftstaubkonzentration nicht mehr eindeutig zwischen Blindwert und Probe unterschieden werden kann.

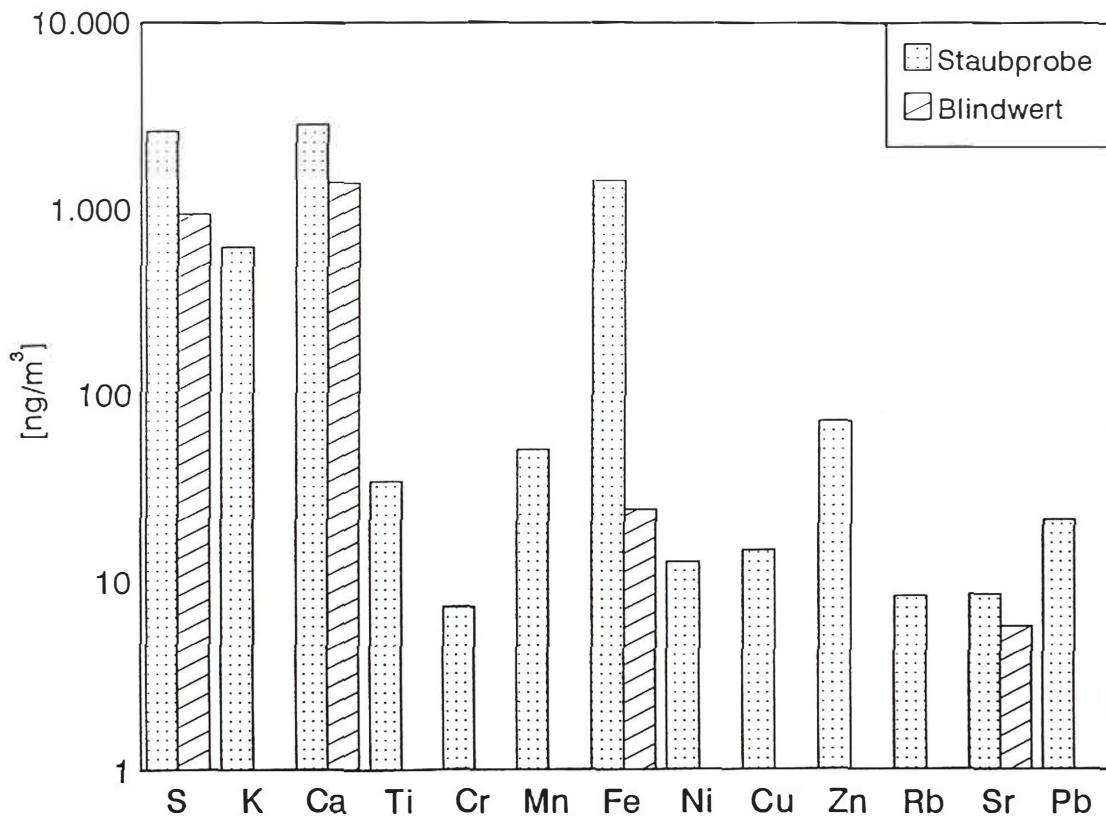


Abbildung 4.6. Elementkonzentrationen in einer Luftstaubprobe nach Sammlung auf einem Cellulosenitratfilter, Hochdruckaufschluß und Analyse durch TRFA; die Probenahme wurde am Institut für Spektrochemie am 06.07.1995 mit einem Luftvolumen von 0,4 m³ durchgeführt.

4.3. Aufschluß im Sauerstoffplasma mit dem Kaltplasmaverascher (CPA)

Eine Aufschlußtechnik, die ohne aufwendige Probenvorbereitung auskommt, ist die Plasmaveraschung mit Sauerstoff [22,23,115]. Hierbei wird molekularer Sauerstoff durch Hochfrequenz zu einem Plasma angeregt, welches stark oxidierend wirkt. Da die Arbeitstemperatur nur bei ca. 100°C liegt spricht man auch von einem "kalten" Aufschluß. Die aufzuschließende Probe wird in getrocknetem Zustand in ein Quarzgefäß gegeben, welches mit einem Kühlfinger aus Quarz verschlossen wird. Durch die Kühlung soll weitgehend verhindert werden, daß flüchtige Elemente wie Selen, Zink oder Blei während des Aufschlusses verloren gehen. Die Mikrowellenleistung des Plasmas liegt zwischen 10 bis 90 W, je nach Art der Probe. Der Aufschluß ist beendet, wenn sich im Quarzgefäß nur noch lose Asche befindet. Die Dauer des Aufschlusses hängt stark von der Art des aufzuschließenden Materials ab und kann bis zu 24 h betragen, wenn es sich um Matrices wie Kunststoff oder Graphit handelt [22,23,115]. Im Falle der hier verwendeten Filterproben betrug die Aufschlußdauer 20 min bei einer Leistung von 90 W und einem Sauerstoffdruck von 150 mbar. Da die Probenmenge das Maximum von 1 g nicht überschritt, war eine Vorbehandlung der Probe nicht erforderlich, wodurch Kontaminationen und Verluste weitgehend verhindert wurden. Den Ascherückstand nahm man mit einer Kombination von 110 µl Salpetersäure (65%) und 80 µl Salzsäure (30%) auf, setzte Gallium-Lösung als Standard zu und analysierte. Ein Vergleich zum Hochdruckaufschluß zeigte, daß die Dauer der gesamten Prozedur mit 30 min, inklusive Probenvorbereitung und Standardisierung, erheblich unter der des Hochdruckaufschlusses mit 3,5 h lag.

In Abbildung 4.6. ist ein Quarzaufschlußgefäß im Querschnitt dargestellt.

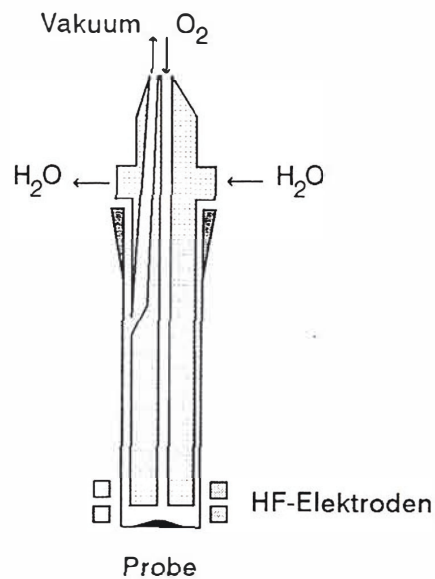


Abbildung 4.7. Quarzaufschlußgefäß für die Kaltplasmaveraschung

4.3.1. Blindwerte, Wiederfindung und Wiederholbarkeit bei Aufschluß mit dem Kaltplasmaverascher

Wie bei den vorher beschriebenen Aufschlußmethoden war es auch für die Plasmaveraschung erforderlich, die Blindwerte der verschiedenen Filtersorten und des Gesamtverfahrens zu ermitteln. Dafür stanzt man 5 mal je ein sauberes Filterscheibchen aus und überführt dieses in ein Probengefäß. Nach 20 min Aufschlußdauer mit dem CPA-4 (s.S. 123) war das Filter bereits vollständig zu Asche zersetzt, und der Rückstand konnte mit 110 μ l Salpetersäure (65%), 80 μ l Salzsäure (30%) aufgenommen sowie mit 10 μ l Gallium-Lösung einer Konzentration von 1 μ g Ga/ml als internem Standard versetzt werden. Nach der Analyse erhielt man die in Tabelle 4.8. aufgeführten Blindwerte.

Wie schon bei den anderen Aufschlußmethoden zeigte auch im Falle der Plasmaveraschung

das Cellulosenitratfilter, bis auf einige Ausnahmen, die geringsten Blindwerte der untersuchten Filtersorten. Ebenso erfolgte die vollständige Veraschung des Filters im Vergleich zu den anderen Filtersorten in der kürzesten Zeit. Allerdings traten für die Elemente Schwefel, Kalium und Calcium wiederum erhöhte Blindwerte auf. Alle weiteren Bestimmungen wurden nur mit Cellulosenitratfiltern durchgeführt, da die beiden anderen verwendeten Filtersorten nicht nur höhere Blindwerte aufwiesen, sondern auch deutlich längere Zeiten (> 1 h) für den vollständigen Aufschluß benötigten.

Tabelle 4.8. Blindwerte nach dem Aufschluß im Sauerstoffplasma (CPA) von Filterscheibchen mit 1,23 cm² Fläche; NWG: Nachweisgrenze

Element	Cellulosenitrat [ng]	Celluloseacetat [ng]	reg. Cellulose [ng]	CPA Blindwert ohne Filter [ng]
P	1063	<NWG	429	<NWG
S	268	544	117	<NWG
K	67	65	5400	<NWG
Ca	540	678	46	20
Ti	<NWG	18	12	<NWG
Cr	<NWG	3,3	<NWG	<NWG
Fe	7,5	29	30	1,8
Ni	<NWG	<NWG	12	<NWG
Cu	0,81	3,6	4,5	<NWG
Zn	0,78	2,1	4,7	<NWG
Sr	1,7	1,8	<NWG	<NWG

Zur Ermittlung der Wiederfindungen der einzelnen Elemente wurde 5 mal ein sauberes Filterscheibchen ausgestanzt und in das Aufschlußgefäß überführt. Zehn μl einer Multielement-Standardlösung mit je etwa 100 ng an Vanadium, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Selen, Rubidium, Strontium und Blei wurden auf das Scheibchen pipettiert und dieses unter einer Infrarot-Lampe getrocknet, da die Proben für den Aufschluß trocken vorliegen müssen. Nach dem Aufschluß nahm man den Ascherückstand mit 110 μl Salpetersäure (65%) und 80 μl Salzsäure (30%) auf, setzte Gallium-Standard zu und analysierte. Die erhaltenen Wiederfindungen sind in Tabelle 4.9. dargestellt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, lagen die Wiederfindungen der einzelnen Elemente, mit Ausnahme von Selen und Mangan, über 90%. Im Vergleich zu den anderen Aufschlußmethoden zeigte sich damit eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse. Jedoch konnte auch hierbei, trotz der niedrigen Aufschlußtemperatur von ca. 100°C und zusätzlicher Kühlung, Selen nicht vollständig zurückgehalten werden und wies eine deutlich niedrigere Wiederfindung auf als die anderen Elemente.

Tabelle 4.9. Wiederfindungen nach der Plasmaveraschung

Element	ermittelte Masse [ng]	vorgegebene Masse [ng]	Wiederfindung [%]
V	98	101	98±3
Cr	105	104	100±2
Mn	86	97	89±9
Fe	111	100	112±6
Ni	100	97	103±2
Cu	100	96	103±8
Zn	96	96	100±3
Se	48	94	51±34
Rb	98	95	103±2
Sr	98	94	105±2
Pb	85	98	87±5

Zur Überprüfung der Wiederholbarkeit der Methode wurden sechs Scheibchen aus unbenutzten Filtern ausgestanzt, mit jeweils 10 μ l der weiter oben angegebenen Multielementstandardlösung versetzt und unter IR-Licht getrocknet. Nach Aufschluß und Analyse erhielt man die in Tabelle 4.10. aufgeführten relativen Standardabweichungen (RSD). Diese lagen außer für Selen unter 10%, zum größten Teil auch unter 5%, und waren damit deutlich niedriger als bei den anderen Aufschlußmethoden. Die hohe rel. Standardabweichung für Selen läßt sich, wie bereits bei der Bestimmung der Wiederfindung festgestellt worden war, auf die teilweise Verflüchtigung dieses Elementes während des Aufschlusses zurückführen.

Tabelle 4.10. Wiederholbarkeit bei der Plasmaveraschung

Element	RSD [%]
V	3,2
Cr	1,6
Mn	8,5
Fe	5,9
Ni	2,4
Cu	8,2
Zn	3,4
Se	34
Rb	2,0
Sr	2,2
Pb	4,8

4.3.2. Analyse von Luftstaub nach Sammlung mit einem Cellulosenitratfilter

Nach der Probenahme von Luftstaub wurde ein ausgestanztes Cellulosenitratfilterscheibchen im Sauerstoffplasma aufgeschlossen. Trotz Filterbelegung war keine Verlängerung der Aufschlußdauer erforderlich, so daß sich nach 20 min sowohl die Filtermatrix als auch das Probenmaterial als Ascherückstand im Aufschlußgefäß befanden. Nach Standardzusatz und Analyse erhielt man die in Abbildung 4.7. dargestellten Elementkonzentrationen.

Auch in diesem Fall ließ sich erkennen, daß hohe Schwefel-, Kalium- und Calciumblindwerte des verwendeten Filters die Ergebnisse für diese Elemente unsicher machen.

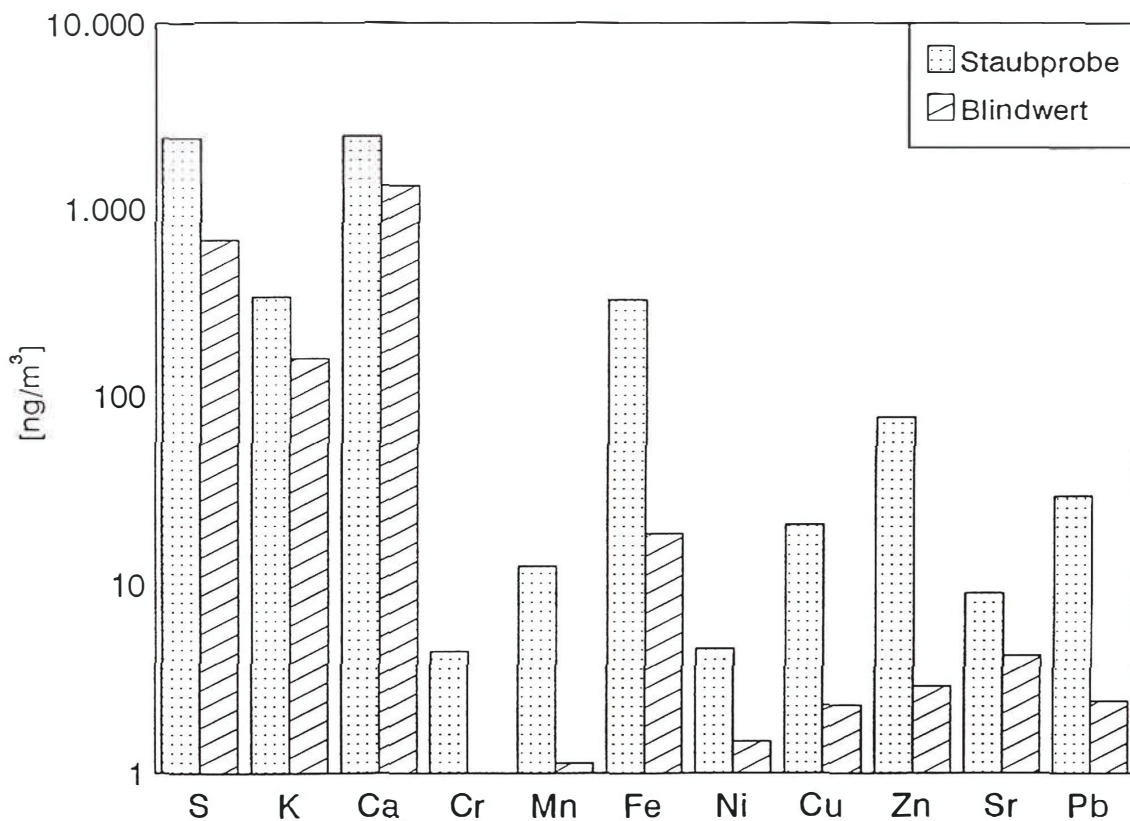


Abbildung 4.8. Elementkonzentrationen in einer auf einem Cellulosenitratfilter gesammelten Luftstaubprobe nach Plasmaveraschung und Analyse durch TRFA. Die Probenahme erfolgte am Institut für Spektrochemie am 06.07.1995 bei einem Luftvolumen von 0,4 m³.

4.4. Extraktion von Elementspuren aus Filterproben

Neben den Aufschlüssen wurden auch Extraktionen der auf Filtern gesammelten Partikel mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln und Säuren durchgeführt. Die Lösungsmittel sollten die Ausbreitung des Filtermaterials auf dem Probenträger, in Form einer ausreichend dünnen Schicht, ermöglichen [59]. Bei den meisten Filtertypen waren diese Versuche jedoch nicht erfolgreich, vielmehr wurde die Filtermatrix mitsamt dem darauf abgeschiedenen Material "umpolymerisiert".

Nuclepore®-Filter aus Polycarbonat ließen sich weder durch offenen Aufschluß noch durch Plasmaveraschung zerstören und erwiesen sich als relativ inert gegenüber Chemikalien. Nur mit Hilfe des Hochdruckveraschers war ein vollständiger Aufschluß dieser Filter möglich, der aber, wie weiter oben bereits erwähnt, einen verhältnismäßig hohen Zeitaufwand darstellte. Daraufhin wurde versucht, die Partikel von der Filteroberfläche mit Hilfe von konz. Salpetersäure und Ultraschall in Lösung zu bringen.

Hierbei besteht allerdings das Risiko, daß die Elemente nicht vollständig in Lösung gehen, insbesondere dann, wenn sie in Mineralien (z.B. Silikaten) gebunden sind, und sich dadurch der Bestimmung teilweise oder ganz entziehen. Zur quantitativen Analyse von auf Nuclepore®-Filtern gesammeltem Staub muß deswegen immer ein Hochdruckaufschluß durchgeführt werden.

Trotzdem ist die Extraktion eine einfache und schnelle Möglichkeit, um eine qualitative Übersichtsanalyse zu erhalten und wird deshalb im folgenden bezüglich Blindwert, Wiederfindung und Wiederholbarkeit charakterisiert.

4.4.1. Blindwerte, Wiederfindung und Wiederholbarkeit nach Extraktion von Nuclepore®-Filterproben

Zur Blindwertbestimmung gab man 5 mal je ein Nuclepore®-Filter in ein Reaktionsgefäß, setzte 230 µl Salpetersäure (65%) und 20 µl Gallium-Standardlösung mit der Konzentration von 1 µg/ml hinzu und behandelte die Probe 10min im Ultraschallbad. Zum Vergleich wurde ein ebensolches Filter mit 250 µl Salpetersäure (65%) im Hochdruckverascher aufgeschlossen. In Tabelle 4.11. sind die beiden Ergebnisse einander gegenübergestellt.

Da sich Polycarbonatfilter aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften nicht ausstanzen ließen,

wurde für alle Bestimmungen ein vollständiges Filter mit einer Fläche von 4,9 cm² verwendet.

Vergleicht man beide Spalten, läßt sich feststellen, daß die Blindwerte für die Extraktion niedriger ausfielen als für den Hochdruckaufschluß dieser Filtersorte. Das liegt daran, daß bei der Extraktion nur die Oberfläche des Filters angegriffen wird, während durch den Hochdruckaufschluß das Filter vollständig zerstört wird.

Tabelle 4.11. Blindwerte für Nuclepore®-Filter nach Säureextraktion und Hochdruckaufschluß von Filtern der Gesamtfläche 4,9 cm²

Element	Blindwert Extraktion [ng]	Blindwert Hochdruckaufschluß [ng]
S	102	304
Ca	42	65
Fe	38	98
Ni	1,9	6,8
Cu	1,2	4,7
Zn	2,1	8,1

Zur Bestimmung der Wiederfindung wurde ein sauberes Filter in ein Reaktionsgefäß gegeben, mit 10 µl einer Multielementstandardlösung mit je 100 ng Vanadium, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Selen, Rubidium, Strontium und Blei und 240 µl Salpetersäure (65%) versetzt und 20 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend gab man 10 µl einer 100 ng Gallium

enthaltenden Standardlösung hinzu und bestimmte die Elementgehalte. In Tabelle 4.12. sind die Wiederfindungen der einzelnen Elemente dargestellt.

Diese lagen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, für alle Elemente über 94%. Da die Elemente jedoch alle in Form gut löslicher Salze zugegeben worden waren, darf das Ergebnis nicht überschätzt werden. Wie bereits oben erwähnt, liegen die Verhältnisse für die Extraktion von auf einem Filter abgeschiedenen Luftstaub vermutlich wesentlich ungünstiger.

Tabelle 4.12. Wiederfindung der Elemente nach Säureextraktion

Element	ermittelte Masse [ng]	vorgegebene Masse [ng]	Wiederfindung [%]
V	104	105	99±5
Mn	102	102	100±4
Fe	97	102	95±6
Ni	102	102	100±3
Cu	101	102	99±5
Zn	102	102	100±6
Se	99	97	102±5
Rb	105	103	102±5
Sr	97	102	95±6
Pb	86	91	94±7

Zur Ermittlung der Wiederholbarkeit des Verfahrens wurden sechs saubere Filter mit je 10 μl der oben beschriebenen Multielementstandardlösung und 240 μl Salpetersäure (65%) im Ultraschallbad behandelt, mit 100 ng Gallium als Standard versetzt und anschließend analysiert. Die erhaltenen relativen Standardabweichungen sind in Tabelle 4.13. dargestellt. Für alle Elemente lagen die rel. Standardabweichungen mit unter 7% recht niedrig, jedoch gilt auch in diesem Fall das eben in Bezug auf die Löslichkeit der zugegebenen Testverbindungen gesagte.

Tabelle 4.13. Wiederholbarkeit bei der Säureextraktion von Nuclepore® Filtern

Element	RSD [%]
V	4,7
Mn	3,7
Fe	5,6
Ni	3,0
Cu	5,2
Zn	6,4
Se	4,8
Rb	4,5
Sr	5,5
Pb	6,8

4.4.2. Extraktion von mit Partikeln belegten Nuclepore® Filtern

Nach der Probenahme mit dem Filterhalter wurden zwei mit Partikeln belegte Nuclepore® Filter mit je 230 μl Salpetersäure und 20 μl Gallium-Standardlösung der Konzentration 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 20 min lang im Ultraschallbad behandelt. Die erhaltenen Elementkonzentrationen sind in Abbildung 4.8. aufgezeigt.

Bei Filter 1 handelte es sich um eine Luftstaubprobe, die in der südlichen Dortmunder Innenstadt mit dem Filterhalter gesammelt wurde (siehe Abschnitt 5.6.). Die Probenahme mit Filter 2 war auf einer Grünfläche hinter dem Institut für Spektrochemie erfolgt. Zum Vergleich wurde ein Cellulosenitratfilter (Filter 3), welches ebenfalls zur Probenahme am 18.10.1993 in der südl. Dortmunder Innenstadt verwendet worden war, mit dem Kaltplasmaverascher aufgeschlossen und mit der TRFA analysiert.

In unmittelbarer Nähe des Probenahmeortes von Filter 1 und 3 befand sich eine Baustelle, deren lokaler Beitrag zur Staubbelastung durch Sand, Mörtel und Zement sich deutlich in den erhaltenen Ergebnissen widerspiegelt. So waren für Filter 1 und 3 die Gehalte an Calcium, Titan, Chrom, Mangan, Nickel und Kupfer wesentlich höher als für Filter 2. Deutlich erkennbar sind auch die Minderbefunde z.B. an Chrom, Mangan und Eisen bei Filter 1 im Vergleich zu Filter 3, was die Annahme bestätigt, daß durch die Säureextraktion nur der leicht extrahierbare Anteil der einzelnen Elemente von der Filteroberfläche in Lösung gebracht wird.

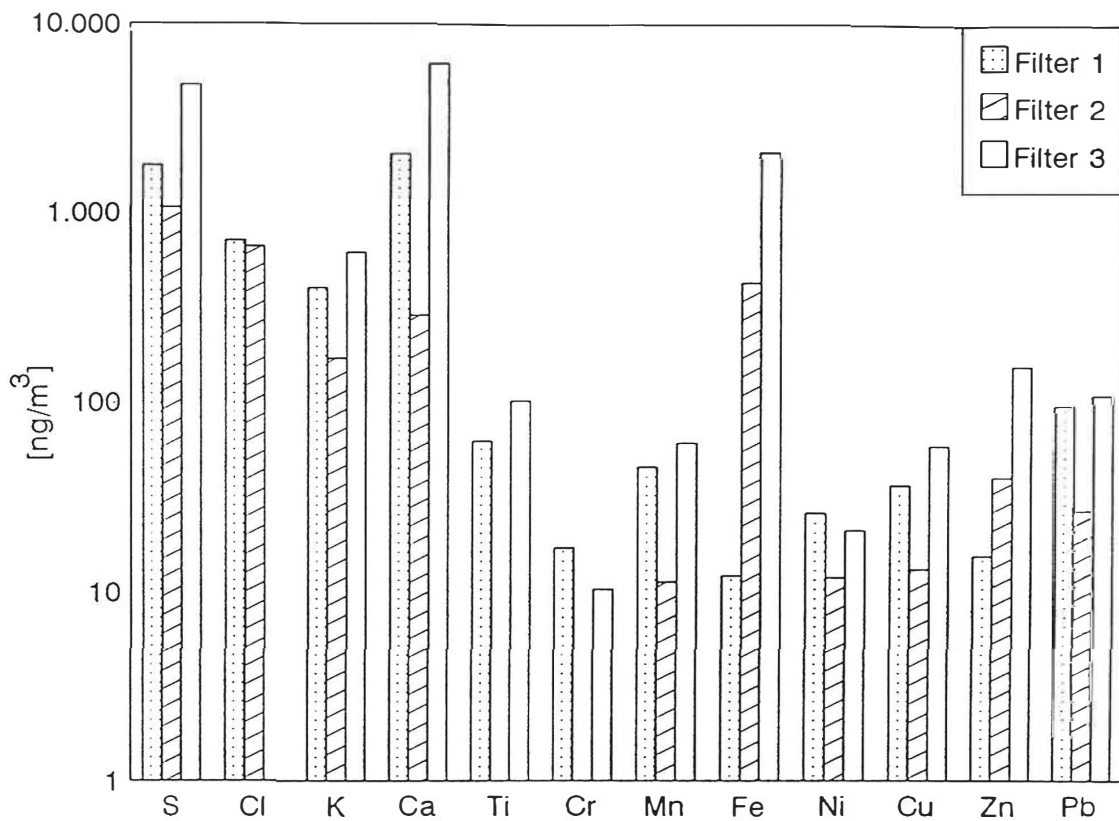


Abbildung 4.9. Elementkonzentrationen in drei Luftstaubproben nach Sammlung auf Nuclepore®-Filtern (Filter 1 und 2) und Säureextraktion, sowie nach Sammlung auf einem Cellulosenitratfilter (Filter 3) und Kaltplasmaveraschung und Analyse durch TRFA.

4.5. Vergleich der verschiedenen Aufschlußtechniken und der Extraktion

Im vorliegenden Kapitel 4 wurden die Erarbeitung und Überprüfung dreier verschiedener Aufschlußtechniken sowie die Untersuchung der Extraktion der Partikel von Nuclepore®-Filtern beschrieben. Zum Abschluß sollen an dieser Stelle die Vor- und Nachteile der Aufschlußmethoden und der Extraktion zusammengefaßt miteinander verglichen werden.

Der offene Aufschluß bot eine gute Übersichtsanalyse, die schnell und ohne größeren apparativen Aufwand durchführbar war. Allerdings ergaben sich Nachteile durch die Verflüchtigung einiger Elemente oder durch Kontaminationen aus der Umgebungsluft. Mit Hilfe des Hochdruckaufschlusses konnte eine deutliche Erniedrigung der Blindwerte und

Hilfe des Hochdruckaufschlusses konnte eine deutliche Erniedrigung der Blindwerte und Verbesserung der Wiederfindungen erreicht werden, da in einem abgeschlossenen Gefäß aufgeschlossen wurde und sämtliche Probenvorbereitungsschritte in einer "Clean Bench" durchgeführt werden konnten. Erstaunlich schlecht war allerdings die Wiederholbarkeit beim Hochdruckaufschluß in dem interessierenden unteren Spurenbereich. Auch lag der dafür notwendige Zeitaufwand mit 3-3,5 h weit über dem der anderen untersuchten Methoden. Die Plasmaveraschung hingegen zeigte sowohl niedrige Blindwerte als auch gute Wiederfindungen und Wiederholbarkeiten. Mit einer Aufschlußdauer von etwa 20 min läuft sie relativ schnell ab. Nachteile könnten jedoch für Probenmengen von mehr als 1 g auftreten, da das Material dann möglichst fein verteilt vorliegen und eventuell entsprechend vorbehandelt werden müßte [22,23,115]. Im Falle der staubbeladenen Filter mit Probenmassen von ca. 100 mg ist diese Einschränkung jedoch irrelevant.

Neben den drei Aufschlußmethoden wurden Säureextraktionen der Elemente von der Oberfläche von Nuclepore® Filtern aus Polycarbonat durchgeführt. Diese Extraktion sollte nur zur schnellen und einfachen Übersichtsanalyse herangezogen werden, da das Ablösen der Elementspuren von der Filteroberfläche zwar in kurzer Zeit, jedoch weitgehend unvollständig erfolgt. Sobald eine quantitative Analyse von Polycarbonat-Filterproben erforderlich wird, muß ein Aufschluß im Hochdruckverascher durchgeführt werden.

Wie aus dem Vergleich der einzelnen Aufschlußtechniken und der Extraktion deutlich wird, handelt es sich bei der Plasmaveraschung um die Methode der Wahl für die Entfernung der Filtermatrix vom gesammelten Luftstaub. Sie wurde deshalb für alle nachfolgend durchgeführten Bestimmungen eingesetzt.

In Tabelle 4.14. sind die Vor- und Nachteile der einzelnen Techniken in Kurzform dargestellt.

Tabelle 4.14. Vor- und Nachteile der Aufschlußmethoden

Vorteile

offener Aufschluß	Hochdruckaufschluß	Plasmaveraschung	Extraktion
- schnell	- sauber	- schnell	- schnell
- einfach	- vollständig	- sauber	- sauber
		- vollständig	

Nachteile

offener Aufschluß	Hochdruckaufschluß	Plasmaveraschung	Extraktion
-Kontaminationsgefahr	-Dauer	-geringe Probenmenge	-nicht vollständig
-Elementverluste	-schlechte Wiederholbarkeit		-nur für Nuclepore®Filter

5. Untersuchungen zur Kopplung von Filterprobenahme und TRFA

Die Probenahme von Luftstaubpartikeln mit dem Filterhalter ist eine einfache, jedoch nicht partikelgrößenklassierende Technik [34,38,46,55,58], die im Falle der vorliegenden Arbeit mit der TRFA als Bestimmungsmethode gekoppelt werden sollte. Im nachfolgenden Kapitel 5 wird die Probenahme mit dem Filterhalter und deren Anpassung an die TRFA vorgestellt. Die Technik wurde hinsichtlich der Filterauswahl, der Sammeldauer sowie der Erniedrigung der Materialblindwerte und Memory-Effekte des Probenahmesystems optimiert. Schließlich wurden Luftstaub-Proben an drei verschiedenen Orten gesammelt und danach analysiert und außerdem zwei Tagesgänge aufgezeichnet.

5.1. Anpassung des Filterhalters an die Probenahmebedingungen

Ein Filterhalter, der bislang für die Partikelsammlung in Kombination mit einem Diffusionstrennrohr (Denuder) verwendet worden war [116], mußte den geänderten Sammelbedingungen angepaßt werden. Dafür wurde im Einlaß der Denuderanschluß entfernt, der durch seine geometrische Form zu einem unerwünschten Impaktionseffekt für Partikel hätte führen können. Durch die Verkleinerung der Sammelfläche von 23 mm auf 12,2 mm Durchmesser war es möglich, auch bei geringer Luftstaubkonzentration und einer Sammelzeit von 1 h noch genügend Probenmaterial für die Analyse zu erhalten. Aufgrund der Verkleinerung der Sammelfläche mußte ebenfalls der Öffnungskonus zur Abscheidefläche hin verändert werden, um ein Zerreißen des Filters durch einen zu hohen Staudruck zu vermeiden.

In Abbildung 5.1. ist die Konstruktionszeichnung des verwendeten Filterhalters dargestellt. In ihm lassen sich Filter mit Durchmessern sowohl von 25 mm als auch von 37 mm einsetzen.

Als Material für den Filterhalter wurde Plexiglas® gewählt, um Kontaminationen durch das Probenahmesystem "Filterhalter" während der Sammlung zu unterbinden. Da bei Durchflüssen von 0,4 m³/h bis 0,6 m³/h nur 1 h lang gesammelt wurde, ist nur eine geringfügige elektrostatische Aufladung des Materials zu erwarten, so daß die Elementverluste hierdurch vernachlässigbar gering bleiben sollten.

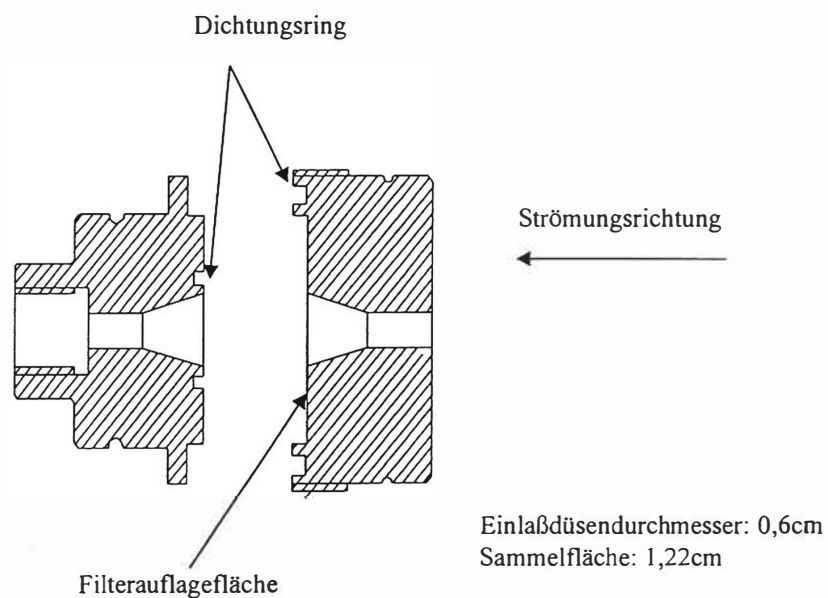


Abbildung 5.1. Konstruktionszeichnung des verwendeten Filterhalters

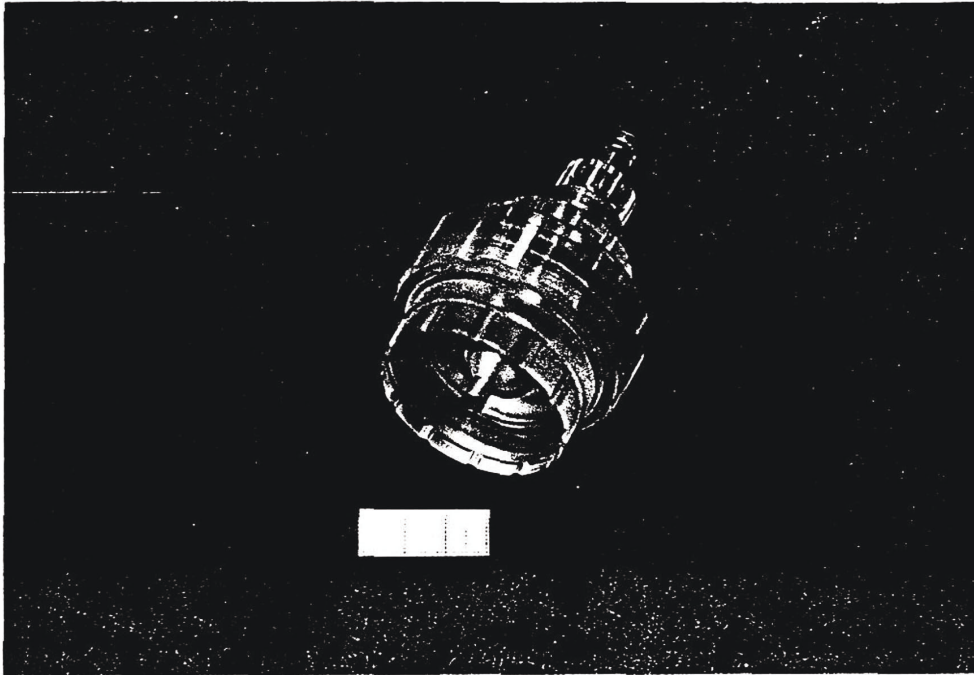


Abbildung 5.2. Foto des verwendeten Filterhalters

5.2. Auswahl des Filtermaterials

Bei der Auswahl eines geeigneten Filtermaterials standen die Sammeleigenschaften im Vordergrund. Wie unter Abschnitt 2.3. bereits beschrieben, lassen sich zwei Filtertypen unterscheiden. Mit den meist aus Glas- oder Quarzfasern bestehenden *Faserfiltern* werden die Partikel sowohl im Filtervolumen als auch auf der Filteroberfläche gesammelt, während bei

Membranfiltern die Partikel ausschließlich auf der Filteroberfläche abgeschieden werden [1,60].

Um die gesammelten Partikel vom Filter abzutrennen, müssen diese entweder extrahiert oder mitsamt der Probe aufgeschlossen werden.

Der einzig geeignete Aufschluß für Glas- und Quarzfaserfilter ist der Hochdruckaufschluß, durch den die Partikel von der Filtermatrix entfernt werden und das Filter als solches erhalten bleibt.

Die meisten Membranfilter (Ausnahme Nuclepore®Filter) lassen sich dagegen im Sauerstoffplasma veraschen, wobei die Filtermatrix vollständig zerstört wird.

In Tabelle 5.1. werden die Blindwerte für *Glasfaserfilter*, *Cellulosenitratmembranfilter* und *Nuclepore®Filter* nach einem Hochdruckaufschluß miteinander verglichen.

Wie daraus zu ersehen ist, lagen die Blindwerte für die Membranfilter weitaus niedriger als für das Glasfaserfilter, weshalb erstere für die Filterprobenahme, wie sie hier durchgeführt werden sollte, am besten geeignet erschienen.

Tabelle 5.1. Blindwerte für Glasfaserfilter, Nuclepore®Filter und Cellulosenitratfilter nach Aufschluß der gesamten Filter mit dem Hochdruckverascher und Analyse durch TRFA; NWG: Nachweisgrenze; n=4

Element	Glasfaserfilter [µg/cm ²]	Nuclepore®Filter [µg/cm ²]	Cellulosenitratfilter [µg/cm ²]
K	6,99±0,2	<NWG	<NWG
Ca	12,28±0,3	<NWG	0,45±0,02
Fe	0,27±0,01	0,02±0,005	<0,01
Ni	0,01±0,001	<NWG	<NWG
Zn	3,41±0,2	<NWG	<NWG
Rb	0,02±0,002	<NWG	<NWG
Sr	0,16±0,01	<NWG	<NWG
Cl	0,19±0,04	<NWG	<NWG
Ba	1,98±0,04	<NWG	<NWG

5.3. Dauer der Sammlung

Üblicherweise ist es notwendig, über 24 h oder mehrere Tage in Gebieten mit durchschnittlicher oder eher geringer Luftstaubkonzentration zu sammeln, um genügend Probenmaterial für eine anschließende Analyse zu erhalten [37,38]. Das hervorragende Nachweisvermögen der TRFA in Kombination mit der Plasmaveraschung ermöglichte jedoch eine drastische Verkürzung der Sammelzeit. Dabei hängt die Dauer der Sammlung stark von der Luftstaubkonzentration ab. Ist die Staubkonzentration in der Luft hoch, wie es zum Beispiel in Industriegebieten mit hohen Emissionen oder auch in der Nähe von stark befahrenen Straßen der Fall ist, lassen sich die Sammelzeiten auf unter eine Stunde reduzieren.

Bei durchschnittlicher Luftstaubkonzentration, in Wohngebieten oder Gegenden mit geringer Industriedichte, reicht die Zeit von einer Stunde immer noch aus, um genügend Probenmaterial zu erhalten.

Die Verkürzung der Probenahmedauer macht es möglich, Tagesgänge oder kurzzeitig erhöhte Staubbelastungen zu erfassen. In Abbildung 5.3. sind verschiedene Belegungen von Filtern gezeigt.

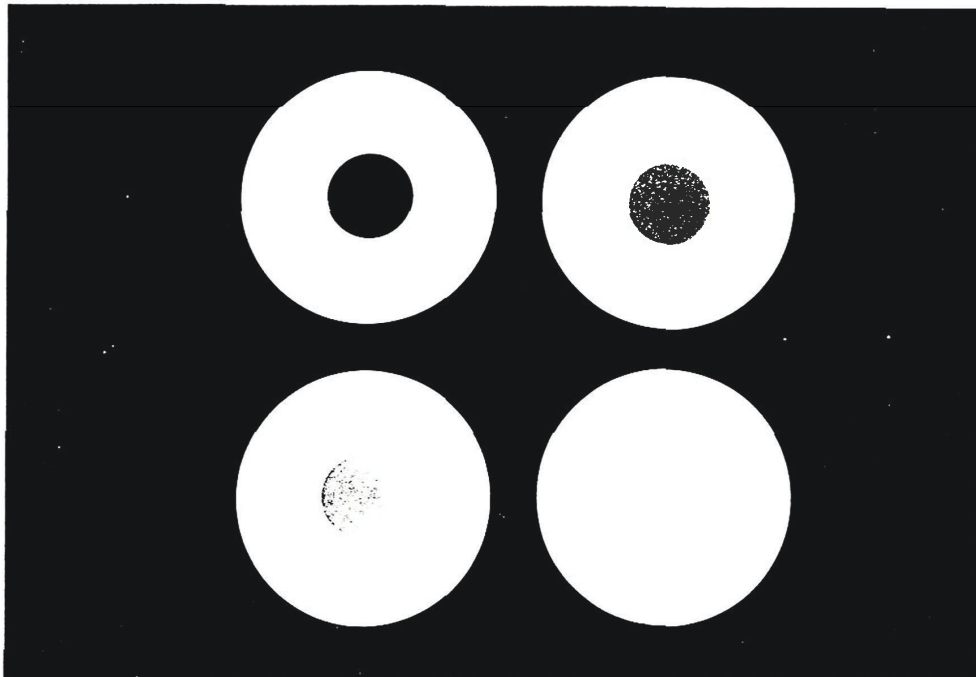


Abbildung 5.3. Verschiedene Belegungsdichten von Cellulosenitratmembranfiltern; die Sammelzeit lag jeweils bei einer Stunde und die Probenahme erfolgte auf einer Grünfläche hinter dem ISAS; die abgeschiedenen Mengen reichen von ca. 8 mg auf dem gering belegten Filter bis zu ca. 14 mg auf dem stark belegten Filter.

5.4. Blindwerte und Memory-Effekte des Probenahmesystems

Da die erhaltenen Elementkonzentrationen im unteren ng/m^3 - bis pg/m^3 -Bereich liegen, muß ausgeschlossen sein, daß Blindwerte von der Probenahmeeinheit das Ergebnis beeinträchtigen. Um dieses sicherzustellen, mußte eine Blindwertbestimmung mit dem Filterhalter durchgeführt werden.

Dafür wurde nach gründlicher Reinigung des Filterhalters mit bidestilliertem Wasser und fusselfreien Cellulosetüchern (Kimwipes®) ein Cellulosenitratfilter eingelegt und 1 h lang in der "clean-bench" Luft hindurchgesaugt. Die nach TRFA erhaltenen Blindwerte werden in Tabelle 5.2. mit dem Blindwert eines unbenutzten Filters verglichen.

Bis auf den Blindwert von Kupfer, der nicht signifikant vom Filterblindwert abwich, lagen die Blindwerte des Gesamtsystems stets über denen des Filters, so daß in diesen Fällen von einem meßbaren Beitrag des Filterhalters ausgegangen werden muß. Doch erscheint dieser Beitrag für die Praxis der Probenahme tolerierbar.

Tabelle 5.2. Blindwerte von Filterhalter + Filter im Vergleich zu den Filterblindwerten (Filterscheibchen von 1,23 cm² Fläche; n=4); NWG: Nachweisgrenze

Element	Blindwert des gesamten Probenahmesystems [ng]	Blindwert des verwendeten Filters [ng]
K	84±2	67±3
Ca	685±14	540±13
Mn	0,47±0,03	<NWG
Fe	9,3±0,5	7,5±0,5
Ni	0,74±0,27	<NWG
Cu	0,84±0,07	0,82±0,08
Zn	1,8±0,6	0,78±0,38
Sr	2,22±0,02	1,7±0,1
Pb	1,1±0,1	<NWG

Während der Probenahme besteht die Möglichkeit, daß Partikel beim Passieren des Filterhalters an dessen Wand adsorbiert werden und so nicht bis auf das Filter gelangen. Diese Partikel können bei nachfolgenden Sammlungen wieder von der Wand freigesetzt (Resuspension) und auf dem Filter abgeschieden werden und dadurch die Ergebnisse verfälschen. Man spricht dann von Memory-Effekten. Diese sollten ebenso wie die Blindwerte bestimmt werden.

Hierzu wurde der Filterhalter nach vorausgegangenen Probenahmen ohne weitere Reinigung mit einem Cellulosenitratfilter bestückt und 1 h lang in der clean-bench betrieben. Die nach TRFA erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.3. den Blindwerten des Probenahmesystems (s. Tabelle 5.2.) gegenübergestellt.

Es zeigte sich, daß sich die Ergebnisse nicht signifikant von den Blindwerten unterschieden, so daß sich bei einer Probenahmezeit von 1 h und einem Luftdurchsatz von 0,4 m³/h die oben genannten Effekte als nicht relevant herausstellten.

Tabelle 5.3. Bestimmung der Memory-Effekte bei Verwendung des Filterhalters (Filterscheibchen von 1,23 cm² Fläche, n=4).

Element	Memory-Effekte [ng]	Blindwert [ng]
K	85±3	84±2
Ca	693±20	685±14
Mn	0,62±0,28	0,47±0,03
Fe	9,6±0,5	9,3±0,5
Ni	0,58±0,08	0,74±0,27
Cu	0,86±0,06	0,84±0,07
Zn	1,8±0,5	1,8±0,6
Sr	2,3±0,1	2,22±0,02
Pb	1,7±0,6	1,1±0,1

5.5. Sammlung und Analyse von Luftstaub im Feldexperiment

Nach Auswahl des Filtermaterials, Optimierung der Sammelzeit und Überprüfung auf Blindwerte und Memory-Effekte, konnte der Filterhalter zur Probenahme von Luftpartikeln im Feldexperiment eingesetzt werden. Dafür wurden an drei verschiedenen Orten Proben gezogen, um möglichst unterschiedliche Partikelzusammensetzungen der Luft zu erhalten. Die ermittelten Ergebnisse sind jeweils einzeln in den Tabellen 5.4. bis 5.6. zusammengestellt. Neben diesen Probenahmen wurden zwei Tagesgänge parallel zu der Sammlung mit einem Berner-Impaktor (s. Kapitel 6) aufgenommen.

Auf einer Grünfläche hinter dem Institut für Spektrochemie wurde am 03.02.95 und am 06.07.95 je eine Probe mit dem Filterhalter gezogen. Die Sammelzeit betrug jeweils 1 h bei einem Luftdurchsatz von $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$, und als Filter wurden Cellulosenitratfilter eingesetzt. Die Einlaßhöhe betrug 2,5 m über dem Erdboden. Der belegte Teil eines jeden Filters wurde nach der Sammlung ausgestanzt und im Sauerstoffplasma verascht. Nach Lösen des Rückstandes, Zusatz von Ga-Standard und Analyse erhielt man die in Tabelle 5.4. dargestellten Elementkonzentrationen.

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, lagen die Gehalte der Elemente im Februar deutlich höher als im Juli. So konnten Kalium, Calcium und Chrom im Juli nicht mehr oberhalb der Nachweisgrenze (s. Tab. 3.1.) gefunden werden. Dies könnte mit verringertem vertikalen Austausch bodennaher Luft (als Folge von Inversionslagen) in den Wintermonaten zusammenhängen.

Tabelle 5.4. Konzentrationen partikelförmiger Elemente in Luft am Standort ISAS (Blindwerte entsprechend Tab. 5.2. in Abzug gebracht; n=3), NWG: Nachweisgrenze

Element	Konzentrationen	Konzentrationen
	03.02.95 [ng/m ³]	06.07.95 [ng/m ³]
S	1708±115	<NWG
K	168±13	<NWG
Ca	1085±94	<NWG
Cr	4,5±0,8	<NWG
Mn	11±0,4	7,3±0,3
Fe	123±31	201±17
Ni	3,2±0,5	2,4±0,18
Cu	19±1	3,6±0,1
Zn	76±1	25±1,4
Sr	4,8±0,7	<NWG
Pb	27±1	9,8±0,7

In gleicher Weise wurde am 18.10.93 eine Probenahme in der südlichen Innenstadt von Dortmund durchgeführt. Probenvorbereitung und Analyse erfolgten wie bereits beschrieben, und Tabelle 5.5. zeigt die resultierenden Elementgehalte.

Im Vergleich zu den beiden am ISAS gesammelten Proben lagen hier die Konzentrationen aller Elemente wesentlich höher. Da sich zum Zeitpunkt der Probenahme am 18.10.93 in unmittelbarer Nähe des Probenahmeortes eine Baustelle befand, war die Luft mit Bestandteilen

von Sand, Zement und den sonst auf einer Baustelle verwendeten Materialien angereichert (siehe Kapitel 4.4.4.), so daß besonders hohe Gehalte an Mangan, Eisen, Kupfer und Zink gefunden wurden.

Tabelle 5.5. Konzentrationen partikelförmiger Elemente in Luft in der südlichen Dortmunder Innenstadt (Blindwerte entsprechend Tab. 5.2. in Abzug gebracht, n=4)

Element	Gehalt [ng/m ³]
S	4833±92
K	603±62
Ca	6193±144
Cr	10±1,1
Mn	60±5
Fe	2032±303
Ni	21±1,9
Cu	58±1,3
Zn	150±20
Sr	20±1
Pb	107±7

Desweiteren wurde am 09.08.95 an der Meßstelle Aberg (bei Schmalleberg-Grafschaft) im Sauerland für 1h bei einem Luftdurchsatz von 0,4 m³/h eine Probe auf Cellulosenitratfilter gezogen. Da sich die Meßstelle auf freiem Feld und in einiger Entfernung von der nächsten

Ortschaft befindet, konnte hier eine "Hintergrund"-Probe gewonnen werden. Aufschluß, Probenvorbereitung und Analyse erfolgten wie bereits beschrieben. Tabelle 5.6. zeigt die erhaltenen Elementkonzentrationen.

Wie erwartet lagen die Konzentrationen für die meisten Elemente so niedrig, daß die Nachweisgrenze der TRFA nicht überschritten wurde. Auch für Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer und Zink erhielt man nur vergleichsweise geringe Konzentrationen.

Tabelle 5.6. Konzentrationen partikelförmiger Elemente in Luft an der Meßstelle Aberg (Blindwerte nach Tab. 5.2. in Abzug gebracht; n=4)

Element	Gehalt [ng/m ³]
Mn	1,98±0,06
Fe	37±2,3
Ni	3,7±0,1
Cu	0,18±0,01
Zn	0,33±0,02

5.6. Aufnahme von zwei Tagesgängen von Staubinhaltsstoffen

Die kurze Sammelzeit von 1 h ermöglichte es, Tagesgänge aufzuzeichnen. Zwei derartige Untersuchungen erfolgten am 13.07.95 von 7.30 h bis 17.00 h und am 26.10.95. von 8.15h bis 15.15 h, parallel zu den Messungen mit dem unter Kapitel 6 beschriebenen Berner-Impaktor. Beide Probenahmeserien wurden auf der Grünfläche hinter dem Institut für Spektrochemie durchgeführt; sie wurden nur zum Filterwechsel zwischen zwei Sammlungen für je eine halbe Stunde unterbrochen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen die Abbildungen 5.4. bis 5.7..

Hieran läßt sich erkennen, daß die Elemente in beiden Tagesgängen in sehr unterschiedlichen Konzentrationen auftreten.

Am 13.07.95 waren die Konzentrationen aller Elemente zum Zeitpunkt der ersten Probenahme am höchsten, sanken dann bis zum Mittag ab, um während der letzten Probenahme erneut etwas anzusteigen. Vanadium und Nickel konnten nur für die ersten beiden Perioden gefunden werden.

Am 26.10.95 wurden die höchsten Elementkonzentrationen, Eisen bildet hierbei eine Ausnahme, erst während der zweiten Probenahmeperiode erhalten. Die Konzentrationen sanken ebenfalls bis zum Mittag ab und zeigten einen deutlichen Anstieg während der letzten Probenahme. Kupfer wurde nur während der ersten beiden Probenahmen oberhalb der Nachweisgrenze gefunden, wogegen Nickel zu allen Zeiten oberhalb 1 ng/m^3 vorlag. Für die anderen Elemente lagen die Konzentrationen am 26.10.95 unter denen vom 13.07.95. Dieser Sachverhalt konnte auch durch die parallel durch Impaktorprobenahme erhaltenen Ergebnisse bestätigt werden.

Probenahmezeiten und -parameter:

13.07.95

Probe 1:	7.30 bis 9.00 Uhr	(1.Sammlung)
Probe 2:	9.30 bis 11.00 Uhr	(2.Sammlung)
Probe 3:	11.30 bis 13.00 Uhr	(3.Sammlung)
Probe 4:	13.30 bis 15.00 Uhr	(4.Sammlung)
Probe 5:	15.30 bis 17.00 Uhr	(5.Sammlung)

Der Durchfluß lag in allen Fällen bei 0,4 m³/h. Die Temperatur betrug zu Beginn der 1. Sammlung 20°C und am Ende der letzten Periode 30°C. Es herrschte den ganzen Tag über leichter Ostwind.

26.10.95

Probe 1:	8.15 bis 9.15 Uhr	(1.Sammlung)
Probe 2:	9.45 bis 10.45 Uhr	(2.Sammlung)
Probe 3:	11.15 bis 12.15 Uhr	(3.Sammlung)
Probe 4:	12.45 bis 13.45 Uhr	(4.Sammlung)
Probe 5:	14.15 bis 15.15 Uhr	(5.Sammlung)

Der Durchfluß lag in allen Fällen bei 0,4 m³/h. Die Temperatur betrug zu Beginn der 1. Sammlung 11°C und am Ende der letzten Periode 18°C. Es herrschte den ganzen Tag über leichter Ostwind.

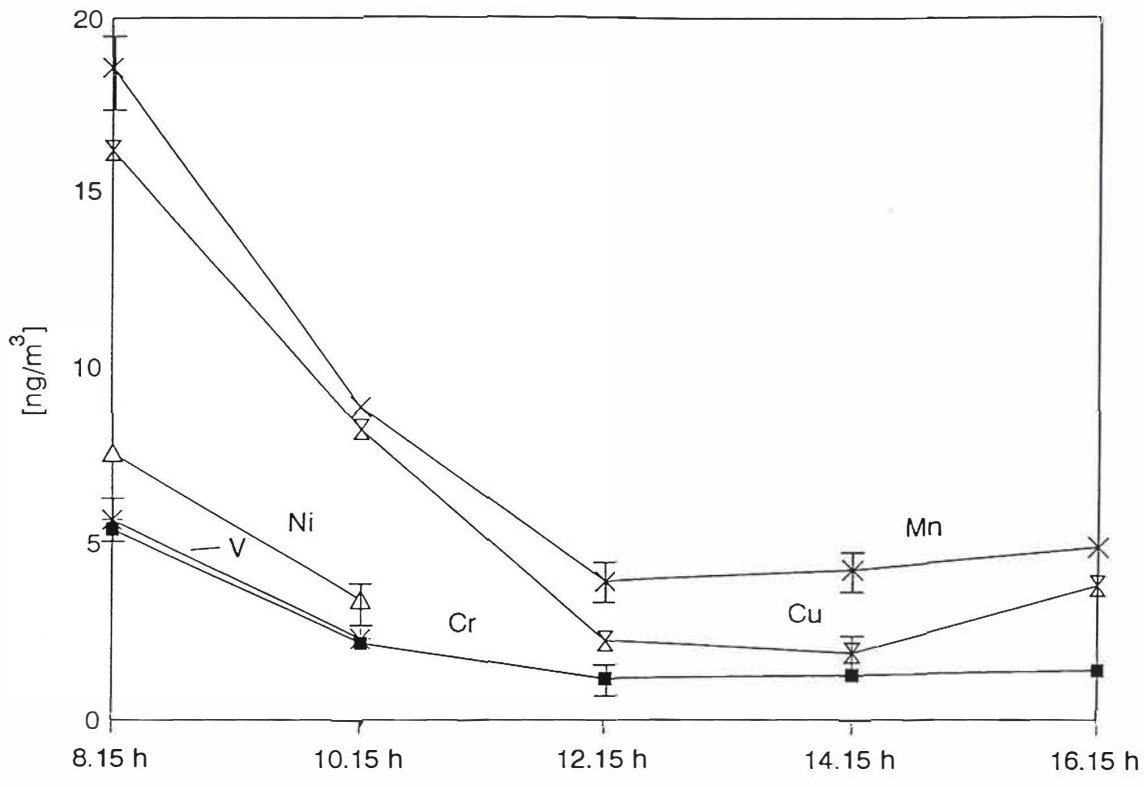


Abbildung 5.4. Konzentrationen von Vanadium, Chrom, Mangan, Nickel und Kupfer während des Tagesganges vom 13.07.1995

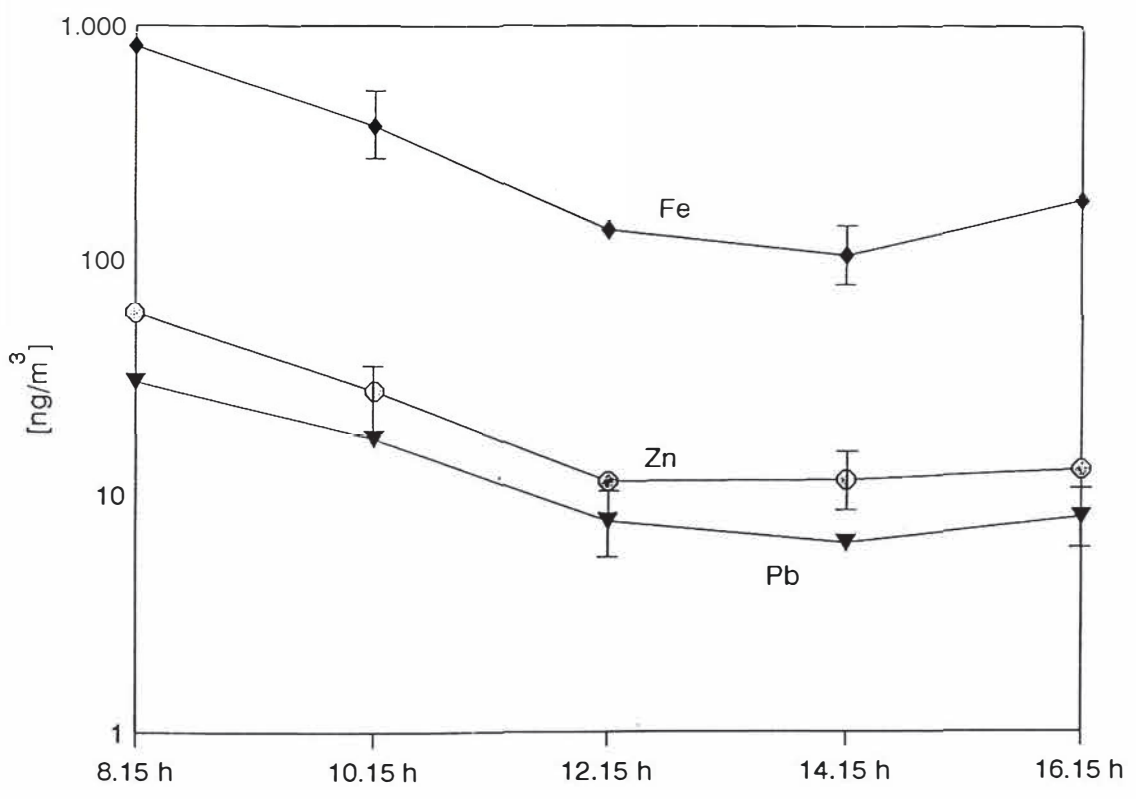


Abbildung 5.5. Konzentrationen von Eisen, Zink und Blei während des Tagesganges vom 13.07.1995

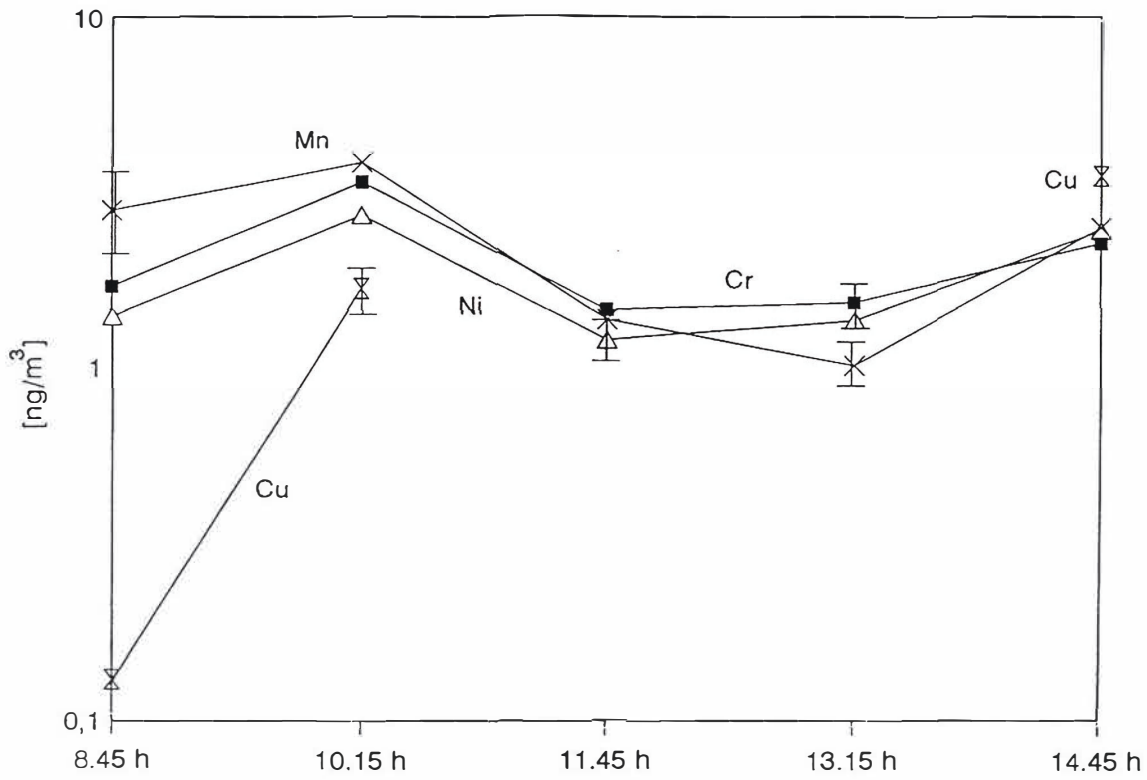


Abbildung 5.6. Konzentrationen von Chrom, Mangan, Nickel und Kupfer während des Tagesganges vom 26.10.1995

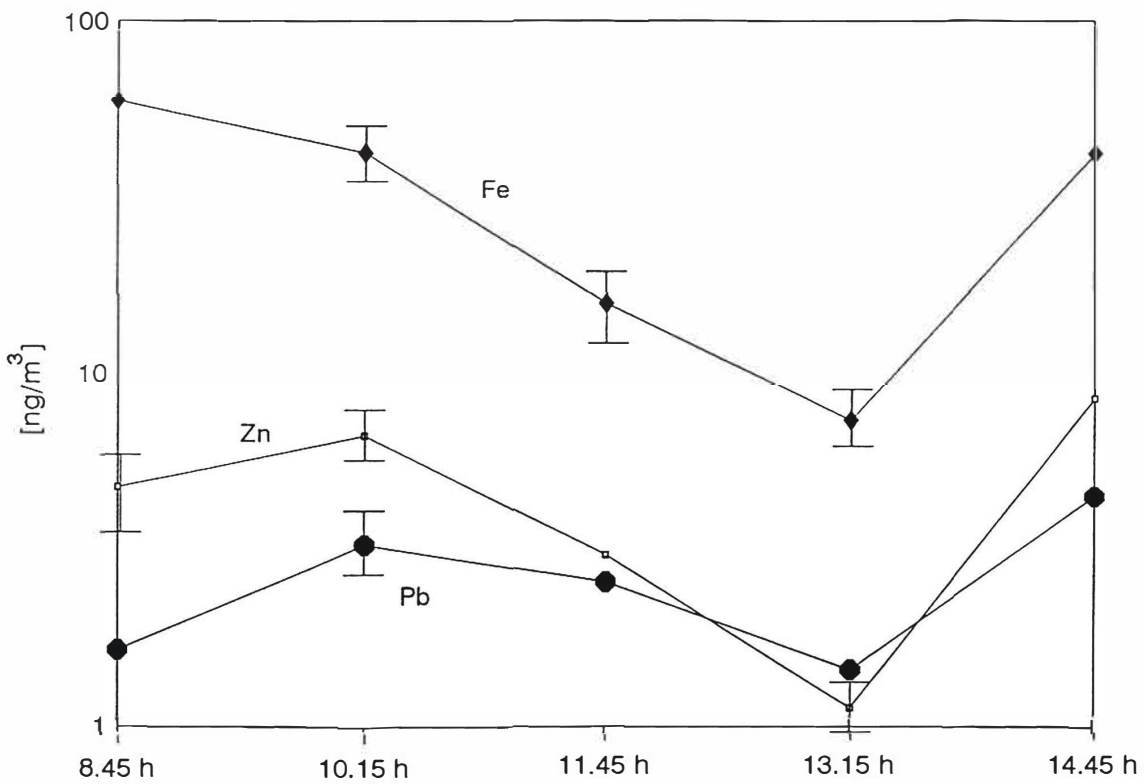


Abbildung 5.7. Konzentrationen von Eisen, Zink und Blei während des Tagesganges vom 26.10.1995

5.7. Zusammenfassung zu Kapitel 5

Im vorliegenden Kapitel wurde beschrieben, wie die Luftstaubprobenahme mittels Filtration an die Analyse mit TRFA angepaßt werden kann. Einen Schwerpunkt bildete dabei die Bestimmung der Blindwerte und deren Reduzierung für Filter und Filtrationssystem. Dank der guten Nachweisstärke der TRFA konnte die Sammelzeit auf eine Zeit bis herunter zu 1 h verkürzt werden. Dieses ermöglichte es unter anderem, zwei Tagesgänge aufzuzeichnen. Als Einschränkung für das gesamte Verfahren müssen die aufgrund der hohen Blindwerte relativ hohen Nachweisgrenzen für Schwefel, Kalium und Calcium angesehen werden.

6. Untersuchungen zur Kopplung von Impaktorprobenahme und TRFA

Im vorangegangenen Kapitel 5 wurde die Ausarbeitung der Kopplung von Filterprobenahme und TRFA beschrieben. Die hierbei gemachten Erfahrungen sollten nun auf die Probenahme mit einem aus Edelstahl gefertigten Impaktor nach Berner (s. Abb.2.6 und 2.7.) übertragen werden. Auch hierbei standen wiederum die Blindwerte des Probenahmesystems, sowie deren Reduzierung durch die Anpassung des Impaktormaterials an die Probenahmebedingungen im Vordergrund. Dazu wurde ein baugleicher Impaktor aus antistatischem Kunststoff und Aluminium für die Lochkranzplatten, Teflon® für die Prallplatten sowie Edelstahl für die kritische Düse und das Außengehäuse angefertigt. Beide Impaktoren - der Original-Berner-Impaktor und der Nachbau - wurden in Bezug auf Blindwerte und Memory-Effekte miteinander verglichen. Einen weiteren Schwerpunkt bildete die Auswahl eines geeigneten Abscheidesubstrats für den Impaktornachbau, da die bislang verwendeten Cellulosenitratfilter

zu hohe Blindwerte bezüglich der leichten Elementen zeigten. Zum Abschluß erfolgte mit beiden Impaktoren die Aufnahme von Tagesgängen parallel zu den unter Abschnitt 5.6. beschriebenen Filterhalterprobenahmen.

6.1. Sammlung von Luftstaub mit dem Berner-Impaktor

Aufgrund der Vielfalt der für die Probenahme von Luftstaub verwendeten Impaktoren war es notwendig, einen für die vorgesehene Anwendung geeigneten Impaktor auszuwählen [1,2,24-26,52,60,64,69]. Er sollte möglichst geringe Sammelverluste aufweisen sowie auch bei der sehr kurzen Sammelzeit von nur 1 h genügend Probenmaterial für die Analyse mit TRFA abscheiden. Weiterhin war es wichtig, daß die vorgegebene Geometrie gegebenenfalls konstruktive Modifikationen zuließ, insbesondere hinsichtlich der verwendeten Materialien. Die Wahl fiel auf einen Niederdruck-Kaskaden-Impaktor nach Berner, der neben geringen Sammelverlusten durch Effekte wie bounce-off- und blow-off eine gute Trennschärfe liefert [4,5,69,70].

Der Berner-Impaktor ist aus sogenannten Lochkranzstufen zusammengesetzt, die aus Düsenplatte, Abstandsring und Prallplatte bestehen (vgl. Abb. 2.6.). Die Teilchengrößen der abzuscheidenden Partikelfractionen sind durch Düsenanzahl und -durchmesser sowie durch die Abstände Düsenplatte/Prallplatte auf den verschiedenen Stufen vorgegeben. Der hier verwendete Impaktor bestand aus 6 Stufen; durch einen Einlaßstutzen mit einem Innendurchmesser von 16,2 mm wurde die Luft angesaugt und über die Stufen geleitet. Der Einsatz einer kritischen Düse im Impaktorausgang gewährleistete einen konstanten Luftdurchsatz von 4,6 m³/h. Auf den einzelnen Stufen wurden die Teilchen auf der jeweiligen

Prallplatte durch Impaktion, wie in Abschnitt 2.3.3. beschrieben, abgeschieden. Selbst bei längerer Probenahme konnten auf der 6.Stufe, der mit dem höchsten cut-off, die den Abschluß des Ansaugstutzens bildete, nie Elementmengen oberhalb der Nachweisgrenze gefunden werden, so daß diese Stufe in den Tabellen und Abbildungen des Kapitel 6 unberücksichtigt blieb. Die näheren Kenndaten des verwendeten Impaktors zeigt Tabelle 6.1..

Tabelle 6.1. Kenndaten des 6-stufigen Berner-Impaktors [117]

Stufe	Cut-off Durchmesser [μm]	Düsendurchmesser [mm]	Düsenanzahl
6	10,0	16,2	1
5	3,5	3,9	9
4	1,2	1,4	25
3	0,42	1,1	11
2	0,14	0,36	123
1	0,05	0,24	296

6.2. Blindwerte bei Verwendung des Berner-Impaktors (Edelstahl)

Die Bestimmung der Blindwerte des Probenahmesystems ist bei Einsatz eines Impaktors zur Probenahme mindestens ebenso wichtig wie bei der Verwendung eines Filterhalters. Da bei

der Probenahme in den einzelnen Düsen des Impaktors hohe Strömungsgeschwindigkeiten auftreten, kann Impaktormaterial durch Abrieb freigesetzt und das Ergebnis dadurch verfälscht werden. Bereits bei der Verwendung eines Battelle-Impaktors konnte gezeigt werden, daß erhebliche, durch das Probenahmesystem verursachte Blindwerte auftraten und das Ergebnis im unteren Konzentrationsbereich beeinflussten [24-26].

Vor der Blindwertbestimmung war es notwendig, den Impaktor mit einer Aceton-Methanol-Mischung im Verhältnis 1:1 für 10 min im Ultraschallbad gründlich zu reinigen, um ihn von eventuell in den Düsen festsitzenden Partikeln zu befreien. Die Blindwertbestimmung erfolgte dann durch 1-stündiges Durchsaugen von Luft in der Clean-bench unter Einsatz von Cellulosenitratfiltern als Abscheidesubstrat. Nach Aufschluß und Analyse einiger Filterscheibchen (1,23 cm² Fläche) von jeder Stufe erhielt man die in Tabelle 6.2. angegebenen Ergebnisse.

Für alle 5 Stufen konnten Blindwerte an Zink und Blei, sowie an den für Edelstahl typischen Elementen Chrom, Mangan, Eisen, Nickel und Kupfer gefunden werden und zwar über die bereits für Cellulosenitratfilter gefundenen Blindwerte (s. Abschnitt 4.3.1.) hinaus. Der Belegungsbereich erstreckte sich von 0,93 ng für Mangan bis 1137 ng für Calcium pro Filterscheibchen. Ein Vergleich der Blindwerte der einzelnen Stufen zeigt, daß sie auf der 5. Stufe für alle Elemente am höchsten waren.

Tabelle 6.2. Blindwerte des Edelstahl-Impaktors inklusive Filterblindwerte (Filterscheibchen von 1,23 cm² Fläche, n=4); NWG: Nachweisgrenze

Element	Stufe 1, ca. 22 Spots; cut-off: 0,05 µm [ng]	Stufe 2, ca. 10 Spots; cut-off: 0,14 µm [ng]	Stufe 3, ca. 1 Spot; cut-off: 0,42 µm [ng]	Stufe 4, ca. 2 Spots; cut-off: 1,2 µm [ng]	Stufe 5, ca. 1 Spot; cut-off: 3,5 µm [ng]
K	130±21	111±10	108±7	106±30	159±6
Ca	906±145	783±84	757±66	718±225	1137±47
Cr	4,9±0,7	3,6±0,3	3,8±0,8	4,0±0,7	5,2±0,2
Mn	1,1±0,2	0,93±0,07	1,00±0,18	0,93±0,20	1,3±0,1
Fe	33±2,5	25±2	26±5	28±2	36±1
Ni	3,8±0,3	2,9±0,3	2,9±0,3	3,0±0,3	4,1±0,1
Cu	1,6±0,1	1,4±0,3	1,3±0,2	1,0±0,3	1,6±0,2
Zn	2,5±1,2	1,7±0,8	1,9±0,7	1,7±0,9	2,6±0,6
Sr	3,8±0,7	3,2±0,4	3,2±0,4	2,9±0,9	4,7±0,1
Pb	0,73±0,10	0,75±0,06	0,8±0,2	<NWG	1,0±0,1

6.3. Auswahl anderer Materialien zum Bau eines Impaktors nach Berner

Die ermittelten Blindwerte für die Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor zeigten, daß es notwendig war, ein anderes Material zur Herstellung des Impaktors zu verwenden, um die Blindwerte so weit abzusenken, daß auch mit einem Impaktor eine Probenahme von nur 1 h Dauer zu zuverlässigen Ergebnissen führt. Da schon von anderer Seite Blindwertbestimmungen mit einem Battelle-Impaktor durchgeführt worden waren [24-26],

konnten etliche Materialien für den Nachbau bereits ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zum Battelle-Impaktor stellte sich jedoch für den Berner-Impaktor die Frage nach der Bearbeitbarkeit des Materials, da die unteren Stufen sehr feine Düsen mit Bohrungen von 0,36 mm und 0,24 mm Durchmesser aufwiesen. So war es bearbeitungstechnisch nicht möglich, einen Impaktor aus Titan herzustellen. Plexiglas[®], wie es für den Filterhalter benutzt worden war, konnte nicht verwendet werden, da der hohe Luftdurchsatz von 4,6 m³/h eine elektrostatische Aufladung des Materials bewirkte. Außerdem splitterten die feinen Düsenbohrungen bei diesem spröden Material. Einen geeigneten Kompromiß sowohl in Bezug auf die Bearbeitung als auch bezüglich der Blindwerte stellte eine Kombination von antistatischem Kunststoff (mit der Bezeichnung Werkstoff "S"[®] Schwarz, Kohlenstoff dotiert), Aluminium und Edelstahl dar. Nur die Düsenplatten der Stufen 1 und 2 wurden aus Aluminium angefertigt, da die Düsenplatten aus Kunststoff wegen der erforderlichen geringen Dicke dem hohen Stömungsdruck nicht gewachsen waren und sich während eines ersten Probedurchganges verformten. Auch ließen sich die Bohrungen für diese beiden Stufen mit einem Durchmesser von 0,36 mm bei Stufe 2 und 0,24 mm bei Stufe 1 nicht mehr präzise herstellen. Die aus Edelstahl gefertigten Teile wie das Außengehäuse und der Impaktorauslaß mit kritischer Düse lagen außerhalb der Bereiche des Abriebs durch den anzusaugenden Luftstrom und sollten daher keinen Einfluß auf die Analysenergebnisse ausüben.

Der nachgebaute 6-stufige Impaktor nach Berner hatte demnach folgenden Aufbau (Nachbau

I) :

antistatischer Kunststoff für alle Stufenhalterungen, Abstanzringe, Prallplatten und die Düsenplatten 3,4 und 5; Aluminium für die Düsenplatten 1 und 2, sowie Cellulosenitratfilter als Abscheidesubstrat.

Nach Durchführung erster Probedurchgänge zur Überprüfung seiner Einsatzfähigkeit wurden für den Impaktornachbau (Nachbau I) die Blindwerte bestimmt.

Zunächst wurden die Aluminiumdüsenplatten mit bidestilliertem Wasser und die aus Kunststoff gefertigten Teile mit verdünnter HNO_3 jeweils 10 min gereinigt.

Anschließend wurden die Prallplatten der Stufen mit Cellulosenitratfiltern als Abscheidesubstrat bestückt und der Impaktor 1 h lang in der clean-bench betrieben. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6.3. aufgeführt.

Es konnten trotz des neuen Kunststoffmaterials für den Impaktornachbau noch Blindwerte an Kalium, Chrom, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Strontium und Blei auf allen 5 Stufen gefunden werden, die allerdings weit unter den mit dem Edelstahl-Impaktor erhaltenen lagen. Der Belegungsbereich erstreckte sich in diesem Fall von 0,82 ng für Mangan bis 613 ng für Calcium im Vergleich zu 0,93 ng für Mangan und 1137 ng für Calcium beim Edelstahl-Impaktor (jeweils Scheibchen von 1,23 cm² Fläche).

Vor allem auf der 1.Stufe zeigten Chrom, Eisen und Nickel einen deutlich höheren Blindwert als auf den anderen Stufen, während Zink auf der 4.Stufe den höchsten Blindwert aufwies.

Tabelle 6.3. Blindwerte des Kunststoff/Aluminium-Impaktors (Nachbau I) inklusive Filterblindwerte (Filterscheibchen von 1,23 cm² Fläche, n=4); NWG: Nachweisgrenze

Element	Stufe 1, ca. 22 Spots; cut-off: 0,05 µm [ng]	Stufe 2, ca. 10 Spots; cut-off: 0,14 µm [ng]	Stufe 3, ca. 1 Spot; cut-off: 0,42 µm [ng]	Stufe 4, ca. 2 Spots; cut-off: 1,2 µm [ng]	Stufe 5, ca. 1 Spot; cut-off: 3,5 µm [ng]
K	70±0,2	81±3	77±2	71±12	83±2
Ca	477±20	521±13	486±37	495±59	613±43
Cr	4,7±2,0	2,1±0,1	2,2±0,2	2,2±0,1	2,1±0,3
Mn	<NWG	0,82±0,08	<NWG	<NWG	<NWG
Fe	24±7	13,9±0,1	14±0,4	15±2	13±1
Ni	3,9±1,2	2,5±0,1	2,5±0,04	2,84±0,01	2,44±0,04
Cu	1,10±0,01	1,2±0,1	0,99±0,06	1,0±0,1	1,06±0,04
Zn	1,4±0,1	1,4±0,1	1,7±0,1	2,6±0,4	1,30±0,06
Sr	2,0±0,1	2,25±0,01	1,9±0,1	2,4±0,3	2,5±0,3
Pb	0,64±0,16	0,64±0,03	0,57±0,02	0,66±0,12	0,76±0,20

Die mit dem Impaktornachbau aus Kunststoff und Aluminium erhaltenen Blindwerte waren zwar deutlich geringer als die des Originals aus Edelstahl, aber immer noch nicht niedrig genug, um reproduzierbare Ergebnisse bei einer Probenahme im Bereich 1 h erwarten zu können. Nachfolgend wurde daraufhin durch gezielte Überprüfung der einzelnen Teile des Impaktors und der dafür verwendeten Materialien versucht, andere mögliche Blindwertquellen auszumachen und weitgehend zu eliminieren.

Als eine erhebliche Blindwertquelle stellten sich die Kunststoffprallplatten des

Impaktornachbaus heraus. Sie wiesen starke Bearbeitungsspuren wie Riefen und Vertiefungen auf, an denen sich Partikel ablagern konnten. Aus diesem Grund war es notwendig, ein anderes Material einzusetzen, welches neben einer glatten Oberfläche auch gute Reinigungsmöglichkeiten bot. Teflon® läßt sich verhältnismäßig einfach bearbeiten und hat außerdem noch den Vorteil, daß es mit Salpetersäure zur Reinigung ausgedämpft und so von störenden Verunreinigungen befreit werden kann. Es wurde deswegen zur Herstellung der Prallplatten eingesetzt.

Eine Blindwertbestimmung erfolgte danach mit folgender Impaktorkonstruktion (Nachbau II): antistatischer Kunststoff für alle Stufenhalterungen, Abstandsringe und die Düsenplatten der Stufen 3,4,5; Aluminium für die Düsenplatten der Stufen 1 und 2, Teflon für die Prallplatten, sowie Cellulosenitratfilter als Abscheidesubstrat.

Die hiermit erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6.4. aufgeführt.

Für Kupfer, Strontium und Blei lagen die Elementmengen auf den Filterscheibchen unterhalb der Nachweisgrenze, und weiterhin konnte eine deutliche Reduzierung der Blindwerte für Eisen und Nickel erzielt werden. Die Blindwerte für Chrom und Zink zeigten eine hohe Standardabweichung und unterschieden sich deswegen nicht eindeutig von denen des Nachbaus I. Da der verwendete Kunststoff, wie bereits erwähnt, sehr weich ist und mit Edelstahlwerkzeug bearbeitet wurde, könnten sich an schwer zugänglichen Stellen Edelstahlpartikel ablagern, die sich trotz intensiver Reinigung nur schwer entfernen lassen und möglicherweise den Blindwert beeinflussen. Werden die Blindwerte der einzelnen Stufen miteinander verglichen, so lagen sie in diesem Fall auf der 4. Stufe am höchsten.

Tabelle 6.4. Blindwerte des Kunststoff/Aluminium/Teflon-Impaktors (Nachbau II) inklusive Filterblindwerte (Filterscheibchen von 1,23 cm² Fläche, n=4); NWG: Nachweisgrenze

Element	Stufe 1, ca. 22 Spots; cut-off: 0,05 µm [ng]	Stufe 2, ca. 10 Spots; cut-off: 0,14 µm [ng]	Stufe 3, ca. 1 Spot; cut-off: 0,42 µm [ng]	Stufe 4, ca. 2 Spots; cut-off: 1,2 µm [ng]	Stufe 5, ca. 1 Spot; cut-off: 3,5 µm [ng]
K	64±6	59±9	67±1	80±5	64±4
Ca	401±16	365±23	438±19	474±17	401±18
Cr	1,8±0,1	1,6±0,2	1,8±0,2	2,1±0,1	1,7±0,1
Mn	0,63±0,18	0,57±0,04	0,62±0,03	0,71±0,07	0,64±0,01
Fe	11±0,5	11±1	12±0,2	14±0,2	12±0,5
Ni	1,4±0,1	1,4±0,2	1,5±0,1	1,73±0,02	1,4±0,1
Zn	1,08±0,03	0,98±0,06	1,03±0,06	1,2±0,1	1,09±0,07

6.4. Sprühfilm als Abscheidesubstrat für den Impaktornachbau II

Eine nachteilige Blindwertquelle, insbesondere für Schwefel, Kalium und Calcium, stellen (wie unter Kapitel 4 bereits gezeigt) die verwendeten Cellulosenitratfilter dar. Für diese drei Elemente lagen die Gehalte z.T. so hoch, daß dafür Konzentrationsbestimmungen im unteren ng/m³-Bereich oft nicht möglich waren. Zusätzliche Kontaminationsquellen traten noch dadurch auf, daß die Filter auf eine für den Impaktor geeignete Größe zugeschnitten werden mußten.

Für die Abscheidung von Partikeln in einem Impaktor ist es aber nicht unbedingt erforderlich, Filtermembranen einzusetzen, so daß die einzelnen Prallplatten durchaus mit Metall- oder

anderen Folien belegt werden können [4,5]. Auch diese Folien weisen jedoch häufig sehr hohe Blindwerte auf oder sind aus anderen Gründen für die geforderte Anwendung nicht geeignet. Es mußte deswegen nach einem Material gesucht werden, welches einen niedrigen Blindwert aufwies, einfach einzusetzen und nach der Probenahme gut zu veraschen war.

Der im folgenden verwendete Sprühfilm (Spray 1) aus Methacrylsäuremethylester-Methacrylsäurebutylester-Copolymerisat, gelöst in Isopropylalkohol, wird üblicherweise in der Medizin als Wundverschluß genutzt (zur Produktbezeichnung siehe Kapitel 8). Der Spray ließ sich nach einiger Übung ohne Schwierigkeiten dünn auf die Teflonprallplatten aufsprühen und bildete einen geschlossenen Film. Dieser konnte zusammen mit den darauf abgeschiedenen Partikeln nach der Sammlung wieder abgezogen werden. Wie bei den Cellulosenitratfiltern war es möglich, einzelne Scheibchen auszustanzen, im Sauerstoffplasma aufzuschließen und zu analysieren.

Nach der Überprüfung der praktischen Eignung des Sprays, mußten Blindwerte und Wiederfindungen der Elemente bei dessen Verwendung bestimmt und die Wiederholbarkeit der Resultate nach seinem Aufschluß untersucht werden.

6.4.1. Blindwerte, Wiederfindung und Wiederholbarkeit bei Verwendung des Sprühfilms

Mit zwei verschiedenen Spraysorten sprühte man jeweils eine dünne Schicht auf eine vorher mit Salpetersäure gereinigte Teflonplatte und stanzte aus dem erhaltenen Film mehrere Scheibchen von 1,23 cm² Fläche aus. Nach 20 minütiger Plasmaveraschung konnte der Ascherückstand mit einer Kombination von 110 µl Salpetersäure (65%), 80 µl Salzsäure (30%) und 10 µl internem Standard der Konzentration 1 µg Ga/ml aufgenommen und mittels

TRFA analysiert werden. In Tabelle 6.5. sind die Blindwerte der beiden Spraysorten und des Cellulosenitratfilters einander gegenübergestellt.

Die Blindwerte für Kalium, Kupfer und Strontium lagen unterhalb der Nachweisgrenze, und für Calcium und Eisen konnten sie durch den Sprayeinsatz erheblich reduziert werden. Einzige Ausnahme bildete das Element Zink, und zwar deswegen, weil es sich bei dem verwendeten Spray um ein medizinisches Sprühpflaster handelt, dem Zinksalz als Wundheilmittel zugesetzt wird. Der Vergleich der beiden untersuchten Sprühpflastersorten zeigte, daß in Tabelle 6.5. die unter Spray 1 aufgeführte wegen ihrer niedrigeren Blindwerte besser geeignet war. Sie wurde daraufhin bevorzugt in den nachfolgenden Experimenten, die mit dem Impaktornachbau II durchgeführt wurden, verwendet.

Tabelle 6.5. Vergleich der Blindwerte der Sprühfilme und des Cellulosenitratfilters nach dem Aufschluß mit dem CPA (Scheibchen von je 1,23 cm² Fläche, n=4); NWG: Nachweisgrenze

Element	Cellulosenitratfilter [ng]	Spray 1 [ng]	Spray 2 [ng]
K	67±3	<NWG	<NWG
Ca	540±13	7,6±4,8	5,1±1,1
Fe	7,5±0,5	1,3±0,4	2,2±0,9
Ni	<NWG	<NWG	0,93±0,02
Cu	0,82±0,08	<NWG	<NWG
Zn	0,78±0,38	4,4±1,7	12,4±0,4
Sr	1,7±0,1	<NWG	<NWG

Die nach Abschnitt 4.3.1. ermittelten Wiederfindungen für die einzelnen Elemente sind in Tabelle 6.6. gezeigt.

Alle Ergebnisse lagen, bis auf das Element Mangan (87%), über 94% und waren somit vergleichbar mit denen, die für die Cellulosenitratfilter bestimmt worden waren.

Tabelle 6.6. Wiederfindungen der einzelnen Elemente nach Aufschluß des Sprühfilms (Scheibchen von 1,23 cm² Fläche, n=4) im Sauerstoffplasma

Element	Wiederfindung [%]
V	99±2,3
Cr	98±4,2
Mn	87±10
Fe	95±3,3
Co	95±3,5
Ni	99±1,2
Cu	97±3,3
Zn	94±8,2
Rb	100±12
Pb	115±5,6

Um die Wiederholbarkeit der Ergebnisse nach Aufschluß des Sprühfilms zu untersuchen, wurde wie unter Abschnitt 4.3.1. beschrieben vorgegangen. In Tabelle 6.7. sind die relativen Standardabweichungen für die Bestimmung der einzelnen Elemente aufgelistet.

Für mehrere Elemente lagen die Standardabweichungen beim Spray niedriger als beim Filter, für Zink (aus bereits genannten Gründen) und Rubidium jedoch deutlich höher.

Tabelle 6.6. Bestimmung der Wiederholbarkeit der Ergebnisse mit Plasmaaufschluß von Sprühfilm und Cellulosenitratfiltern (Filterscheibchen von 1,23 cm² Fläche, n=4)

Element	Spray RSD [%]	Filter RSD [%]
V	2,3	3,2
Cr	4,2	1,6
Mn	10	8,5
Fe	3,3	5,9
Ni	1,2	2,4
Cu	3,3	8,2
Zn	8,2	3,4
Rb	12	2,0

6.4.2. Blindwertbestimmung bei Verwendung des Impaktornachbaus II mit Sprühfilm auf der Prallfläche

In Abschnitt 6.4.1. konnte gezeigt werden, daß sich der Sprühfilm gut für den Einsatz im Impaktor eignete. Nunmehr mußten die Blindwerte des gesamten Probenahmesystems bestehend aus dem Nachbau II und dem Sprühfilm als Sammelmedium ermittelt werden.

Nach Reinigung der einzelnen Teile wurde auf jede Teflonprallplatte ein dünner Sprühfilm aufgebracht und während 1 h in der Clean-bench Luft durch den Impaktor gesaugt. In Tabelle 6.8. sind die nach Aufschluß und Analyse erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Hieraus ist zu ersehen, daß durch den Einsatz des Sprühfilms eine weitere Reduzierung der Blindwerte erreicht werden konnte. So lagen die Belegungen mit Chrom, Mangan und Nickel unterhalb der Nachweisgrenze.

Für Zink erhielt man aus den bereits genannten Gründen einen erhöhten Blindwert im Vergleich zur Verwendung der Filtermembranen.

Tabelle 6.8. Blindwerte von Nachbau II mit Sprühfilm als Sammelsubstrat (Scheibchen von 1,23 cm² Fläche, n=4); NWG: Nachweisgrenze

Element	1.Stufe, ca. 22 Spots; cut-off: 0,05 µm [ng]	2.Stufe, ca. 10 Spots; cut-off: 0,14 µm [ng]	3.Stufe, ca. 1 Spot; cut-off: 0,42 µm [ng]	4.Stufe, ca. 2 Spots; cut-off: 1,2 µm [ng]	5.Stufe, ca. 1 Spot; cut-off: 3,5 µm [ng]
Ca	4,3±0,5	3,4±0,4	5,7±1,0	77±4	7,6±0,9
Fe	2,99±0,03	6,5±0,8	4,8±0,7	1,4±0,1	1,3±0,1
Cu	0,69±0,07	<NWG	<NWG	0,37±0,05	<NWG
Zn	4,9±0,8	7,8±0,9	2,9±0,1	7,3±0,3	4,4±0,1

6.5. Vergleich der Blindwerte für die unterschiedlichen Kombinationen von Impaktormaterialien und Abscheidesubstraten

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Ermittlung der Blindwerte des Original-Berner-Impaktors aus Edelstahl sowie der Nachbauten I und II beschrieben. Hier nun werden - in Abbildung 6.1 - 6.5. - die für die einzelnen Impaktor/Abscheidesubstrat-Kombinationen erhaltenen Ergebnisse vergleichend einander gegenübergestellt, wobei "EC" für den Edelstahl-Impaktor mit Cellulosenitratfiltern, "KC" für den Nachbau I mit Cellulosenitratfiltern, "KTC" für den Nachbau II mit Cellulosenitratfiltern und "KTS" für den Nachbau II mit Sprühfilm als Abscheidematerial steht.

Hieraus läßt sich klar erkennen, daß die Blindwerte bei Verwendung des Original-Impaktors für alle Stufen größer waren als die mit dem Nachbau I erhaltenen. Dieses galt vor allem für die Elemente Chrom, Mangan, Eisen und Nickel, die Bestandteile von Edelstahl sind. Eine weitere Reduzierung der Blindwerte konnte dadurch erzielt werden, daß die aus antistatischem Kunststoff hergestellten Prallplatten des Impaktornachbaus I gegen Teflonprallplatten ausgetauscht wurden (Nachbau II).

Außer durch den Einsatz von besser geeignetem Impaktormaterial wurden durch die Verwendung eines Sprühfilms als Sammelsubstrat die Blindwerte weiter verringert. Dies galt insbesondere für die leichten Elemente Schwefel, Kalium und Calcium, die in den zuvor zur Abscheidung verwendeten Cellulosenitratfiltern in höheren Konzentrationen vorhanden waren. Einzige Einschränkung hierbei bildete der Zinkgehalt des Sprays. Aus den Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß bei der Impaktorprobenahme von Luftstaub Materialblindwerte auftreten, die zu Verfälschungen im unteren Spurenbereich führen können. Es konnte gezeigt werden, daß durch den Einsatz eines Impaktors aus antistatischem Kunststoff, Aluminium und Teflon

sowie die Verwendung eines Sprühfilms als Abscheidematerial auf den Prallplatten diese Blindwerte auf ein Minimum reduziert werden.

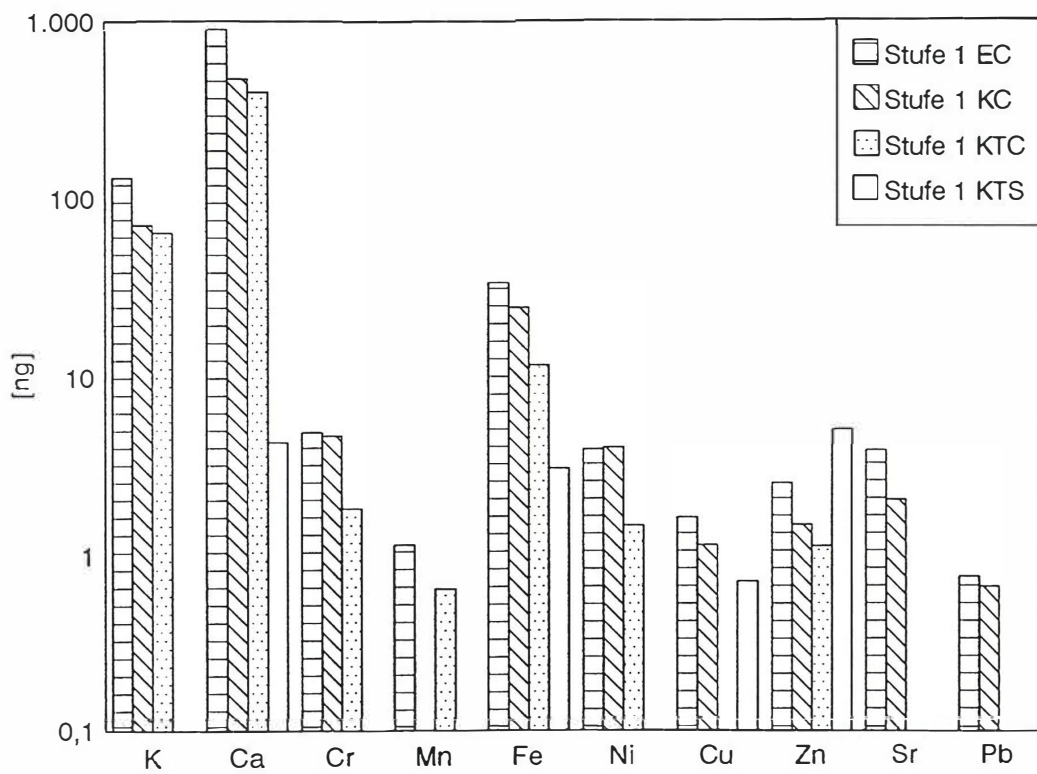


Abbildung 6.1. Von verschiedenen Materialien herrührende Blindwerte für die 1.Impaktorstufe (Scheibchen von 1,23 cm² Fläche)

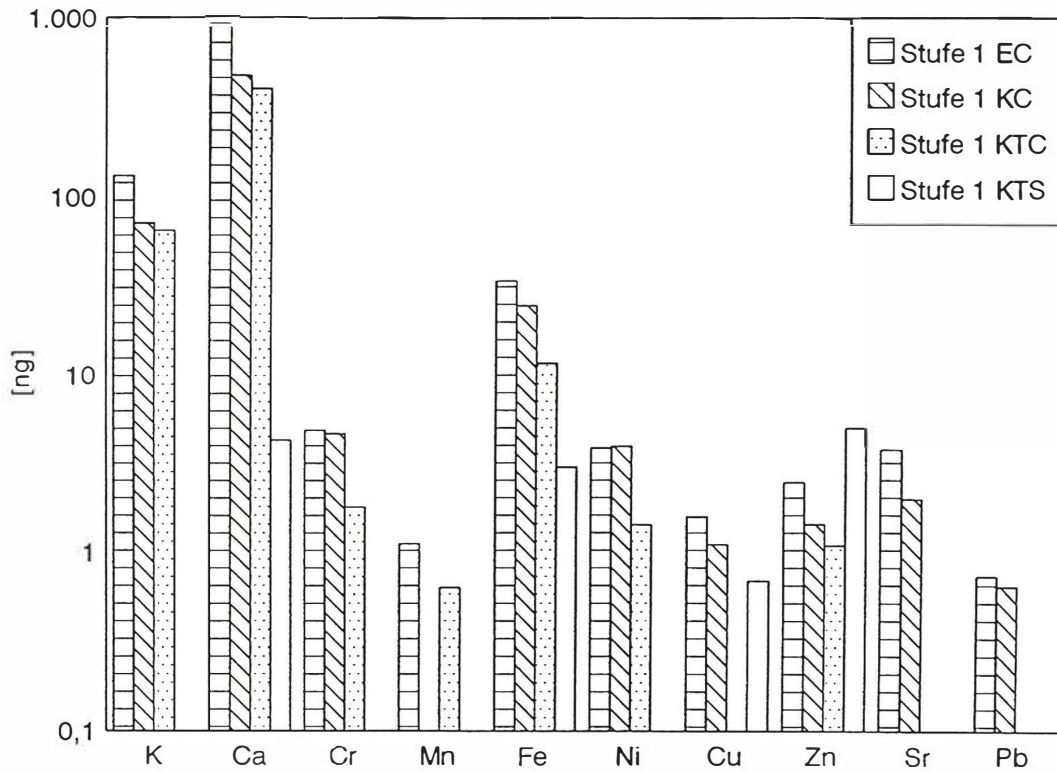


Abbildung 6.2. Von verschiedenen Materialien herrührende Blindwerte für die 2.Impaktorstufe (Scheibchen von 1,23 cm² Fläche)

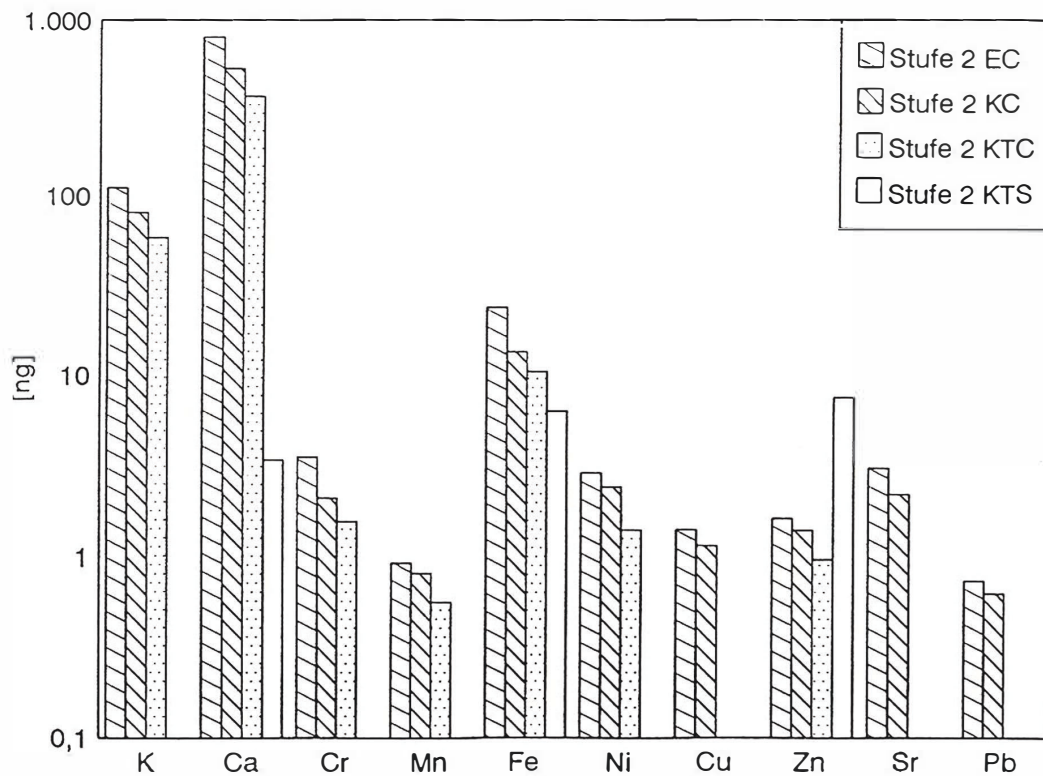


Abbildung 6.3. Von verschiedenen Materialien herrührende Blindwerte für die 3.Impaktorstufe (Scheibchen von 1,23 cm² Fläche)

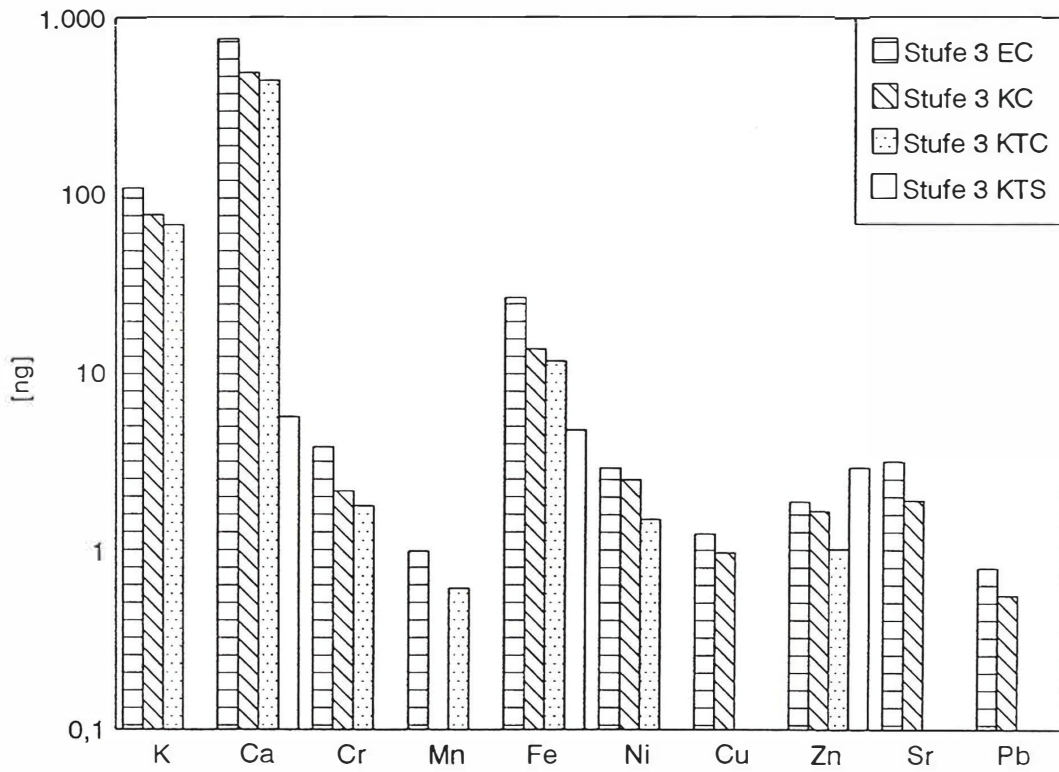


Abbildung 6.4. Von verschiedenen Materialien herrührende Blindwerte für die 4.Impaktorstufe (Scheibchen von 1,23 cm² Fläche)

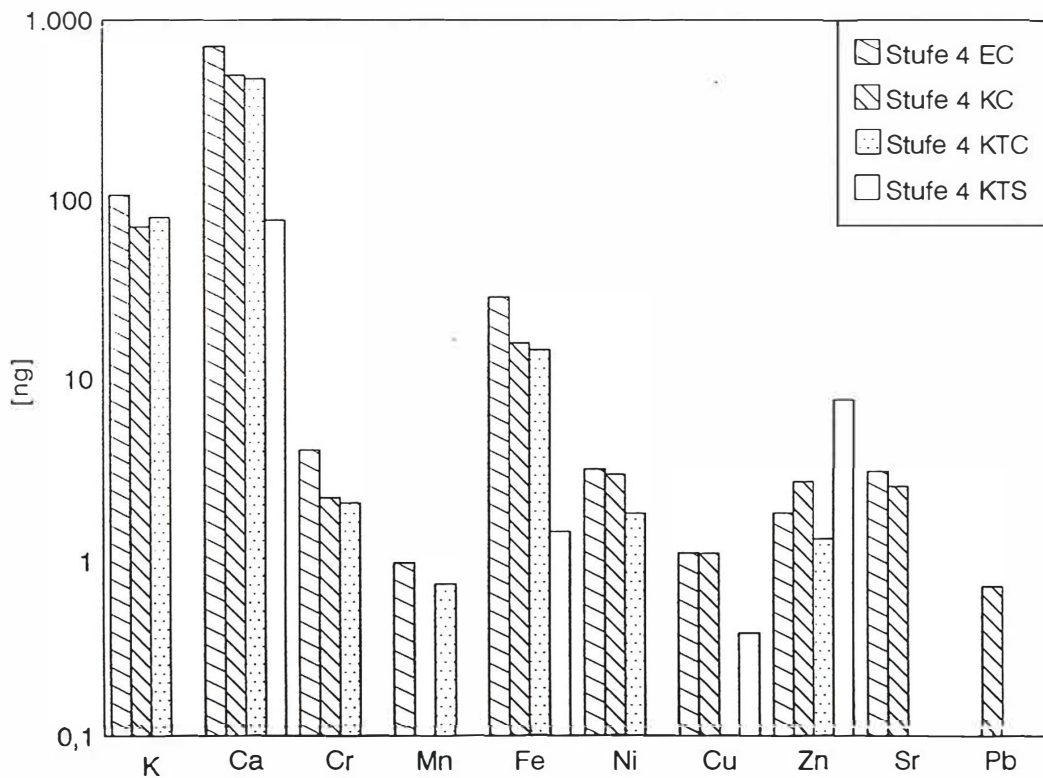


Abbildung 6.5. Von verschiedenen Materialien herrührende Blindwerte für die 5.Impaktorstufe (Scheibchen von 1,23 cm² Fläche)

6.6. Untersuchung der Memory-Effekte bei den verschiedenen Impaktoren

Wie unter Abschnitt 5.4. beim Filterhalter beschrieben, können durch den Einsatz ungeeigneten Materials neben Blindwerten auch Memory-Effekte die Ergebnisse beeinflussen. Um derartige Verfälschungen zu verhindern, war es notwendig, gegebenenfalls auftretende Memory-Effekte bei den einzelnen Impaktoren zu untersuchen.

Dazu wurden sowohl der Original-Impaktor als auch seine Nachbauten I und II nach vorausgegangener Probenahme ohne weitere Reinigung 1 h lang in der clean-bench betrieben. Für den Edelstahl-Impaktor erhielt man nach Aufschluß und Analyse der Filterscheibchen (Cellulosenitrat) die in Tabelle 6.9. dargestellten Ergebnisse.

Diese unterscheiden sich nur wenig von den zuvor bestimmten (s. Tab. 6.2.), so daß Memory-Effekte den Einsatz des Edelstahl-Impaktors nicht zusätzlich beeinträchtigen würden.

Tabelle 6.9. Ergebnisse der Untersuchung von Memory-Effekten bei Verwendung des Edelstahl-Impaktors und der Cellulosenitratfilter als Abscheidesubstrat (Filterscheibchen von 1,23 cm² Fläche, n=4)

Element	Stufe 1, ca. 22 Spots; cut-off: 0,05 µm [ng]	Stufe 2, ca. 10 Spots; cut-off: 0,14 µm [ng]	Stufe 3, ca. 1 Spot; cut-off: 0,42 µm [ng]	Stufe 4, ca. 2 Spots; cut-off: 1,2 µm [ng]	Stufe 5, ca. 1 Spot; cut-off: 3,5 µm [ng]
K	62±6	75±3	67±2	62±1	61±2
Ca	432±9	473±4	412±7	401±11	408±5
Cr	1,7±0,1	2,0±0,1	1,7±0,1	1,7±0,1	1,8±0,2
Mn	0,7±0,01	0,84±0,03	0,61±0,01	0,58±0,04	0,64±0,08
Fe	11,5±0,3	13,2±0,3	11,4±0,1	11,4±0,3	11,8±0,6
Ni	1,4±0,1	1,7±0,1	1,48±0,03	1,48±0,05	1,4±0,1
Cu	0,86±0,09	1,07±0,02	0,93±0,05	0,85±0,01	0,82±0,04
Zn	1,04±0,06	1,16±0,02	1,12±0,07	0,97±0,1	0,94±0,06
Sr	1,7±0,1	1,9±0,1	1,57±0,02	1,63±0,08	1,58±0,01

Anders liegen die Verhältnisse beim Impaktornachbau I, der mit Cellulosenitratmembranen (Ergebnisse s. Tab. 6.10.) betrieben wurde. Hier muß man, wenn man entsprechende Blindwerte (s. Tab. 6.3.) zum Vergleich heranzieht, von signifikanten Memory-Effekten ausgehen.

Dies liegt vermutlich an dem verwendeten antistatischen Kunststoff, der als relativ weiches Material schon bei leichtem Kratzen an der Oberfläche Bearbeitungsspuren zeigte. Beim Impaktornachbau I traten solche Fehler, die sich in Riefen und Unebenheiten auf der Oberfläche zeigten, aufgrund der mechanischen Bearbeitung verstärkt auf. An diesen Stellen

können sich Partikel während einer Probenahme bevorzugt anlagern und von hier die bei nachfolgendem Durchsaugen von Luft wieder freigesetzt werden. Um diese Memory-Effekte zu vermeiden, müsste der Impaktor vor jeder Probenahme gründlich gereinigt werden.

Beim Impaktornachbau II in Kombination mit dem Sprühfilm (Ergebnisse s. Tab. 6.11.) sind wiederum Memory-Effekte nicht auszumachen (Vergleich mit Tab. 6.8.). Dies liegt an den aus Teflon gefertigten Prallplatten.

Tabelle 6.10. Ergebnisse der Untersuchung von Memory-Effekten bei Verwendung des Impaktornachbaus II und der Cellulosenitratfilter als Abscheidesubstrat (Filterscheibchen von 1,23 cm² Fläche, n=4)

Element	Stufe 1, ca. 22 Spots; cut-off: 0,05 µm [ng]	Stufe 2, ca. 10 Spots; cut-off: 0,14 µm [ng]	Stufe 3, ca. 1 Spot; cut-off: 0,42 µm [ng]	Stufe 4, ca. 2 Spots; cut-off: 1,2 µm [ng]	Stufe 5, ca. 1 Spot; cut-off: 3,5 µm [ng]
K	140±7	66±1	64±2	64±1	58,7±1,3
Ca	935±5	407±6	407±15	434±50	534±4
Cr	3,7±0,2	1,9±0,1	1,9±0,1	1,7±0,1	1,81±0,19
Mn	1,5±0,2	0,68±0,08	0,64±0,09	0,61±0,04	0,59±0,05
Fe	24±1	11,6±0,6	13±1	12±2	11,6±0,5
Ni	4,6±0,1	1,53±0,04	1,45±0,01	1,37±0,03	1,51±0,04
Cu	3,9±0,1	3,3±0,1	0,87±0,03	0,91±0,01	0,79±0,02
Zn	7,4±0,1	1,18±0,01	1,10±0,05	0,97±0,06	9,53±0,42
Sr	3,5±0,1	1,55±0,02	1,6±0,1	1,7±0,1	1,63±0,05

Tabelle 6.11. Ergebnisse der Untersuchung von Memory-Effekten bei Verwendung des Impaktornachbaus II und des Sprühfilms als Abscheidesubstrat (Scheibchen von 1,23 cm² Fläche, n=4); NWG: Nachweisgrenze

Element	1.Stufe, ca. 22 Spots; cut-off: 0,05 µm [ng]	2.Stufe, ca. 10 Spots; cut-off: 0,14 µm [ng]	3.Stufe, ca. 1 Spot; cut-off: 0,42 µm [ng]	4.Stufe, ca. 2 Spots; cut-off: 1,2 µm [ng]	5.Stufe, ca. 1 Spot; cut-off: 3,5 µm [ng]
Ca	17,0±0,2	13±1	6,8±0,7	5,0±0,1	40±1
Fe	9,5±1,2	4,0±1,3	2,4±0,2	1,6±0,1	10,9±0,2
Cu	<NWG	0,64±0,13	<NWG	<NWG	<NWG
Zn	3,10±0,03	9,26±0,04	7,99±0,23	6,49±0,04	6,16±0,04

6.7. Bestimmung der Elementgehalte in jedem "Spot" der 3. Impaktorstufe

Bei den Blindwertbestimmungen und Untersuchungen zum Memory-Effekt konnte festgestellt werden, daß zwischen den Elementbelegungen der einzelnen Scheibchen einer Stufe erhebliche Schwankungen auftraten, die sich besonders stark im unteren Belegungsbereich bemerkbar machten. Deshalb wurde versucht, diese Schwankungen für eine Impaktorstufe zu quantifizieren.

Hierzu wurde nach einer einstündigen Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor am 07.07.95 auf der Grünfläche hinter dem ISAS jeder der 11 auf dem Cellulosenitratfilter der 3.Stufe vorhandenen "Spots" mit Luftstaub (Abb. 6.6.) ausgestanzt und im Sauerstoffplasma aufgeschlossen.

Tabelle 6.12. gibt die nach der Bestimmung mit TRFA erhaltenen Ergebnisse wieder.

Wie hieraus ersichtlich ist, waren die Belegungsschwankungen für die Elemente erheblich, was anhand der relativen Standardabweichungen (RSD) (letzte Spalte von Tab. 6.12.) deutlich wird. Die RSD-Werte lagen, außer für Zink und Blei, über 10% und betragen für Chrom und Nickel sogar mehr als 20%. Auch für die Summen der Elementbelegungen eines einzelnen Spots (letzte Zeile in Tab. 6.12.) ergab sich eine recht hohe RSD.

Diese Schwankungen zwischen den einzelnen Spots einer Impaktorstufe fallen um so mehr ins Gewicht, je geringer die abgeschiedene Staubmenge ist. Dies ist der Grund für die relativ großen Unsicherheiten bei der Ermittlung von Blindwerten und Memory-Effekten.

In der Praxis muß also darauf geachtet werden, daß bei einer Probenahme weder zuviel (Veränderung des Prallplatten - Düsen Abstandes) noch zu wenig Material abgeschieden und die Sammelzeit dahingehend angepaßt wird.

An einem Filter wie in Abbildung 6.6. dargestellt, das zur Probenahme auf der 3.Stufe eingesetzt wurde, läßt sich häufig bereits visuell erkennen, daß die Belegung der einzelnen Spots durchaus unterschiedlich ist, insbesondere wenn man den um jeden Spot befindlichen Hof betrachtet, der jeweils eine andere Größe und Schwärzung aufweist.

Tabelle 6.12. Bestimmung der Elementmassen in jedem "Spot" der 3.Stufe (Filterscheibchen von 1,23 cm² Fläche)

Element	Spot 1 [ng]	Spot 2 [ng]	Spot 3 [ng]	Spot 4 [ng]	Spot 5 [ng]	Spot 6 [ng]
Cr	11,8	12,8	5,89	10,7	5,18	12,7
Mn	10,5	9,84	7,32	9,42	9,03	10,1
Fe	77,4	79,1	49,8	72,6	58,2	81,6
Ni	5,77	8,55	5,13	7,14	4,4	7,26
Cu	1,38	1,33	1,01	1,26	1,27	1,02
Zn	29,8	28,1	22,6	27,2	29,0	28,1
Pb	10,89	10,6	10,5	11,1	11,23	11,2
Summe	147,5	150,3	102,3	139,4	118,3	152,0

Element	Spot 7 [ng]	Spot 8 [ng]	Spot 9 [ng]	Spot 10 [ng]	Spot 11 [ng]	Mittelwert [ng]	RSD [%]
Cr	6,99	6,2	5,8	8,05	7,91	8,55	34
Mn	8,47	8,6	8,14	8,36	8,97	8,98	10
Fe	58,9	55,4	58,5	59,5	58,1	64,5	17
Ni	4,85	5,01	4,26	4,32	4,35	5,55	26
Cu	1,0	1,0	0,99	0,79	0,94	1,09	17
Zn	24,9	25,8	25,6	24,3	25,7	26,5	8
Pb	9,45	10,8	9,23	10,2	10,84	10,5	6
Summe	114,6	112,8	112,5	115,5	116,8	125,6	14

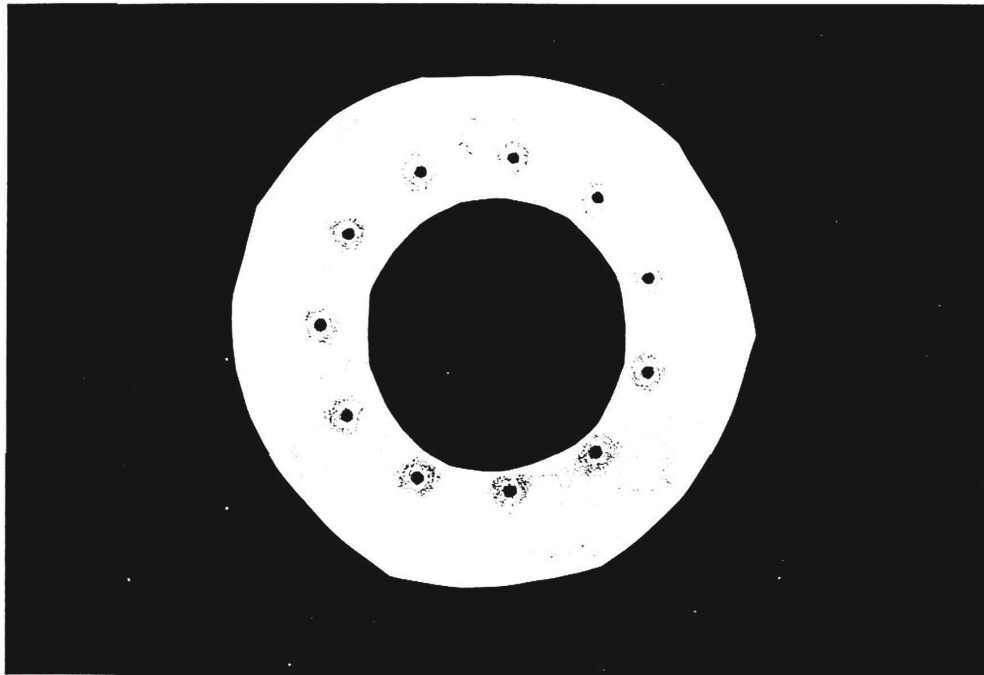


Abbildung 6.6. Belegtes Cellulosenitratfilter der 3. Impaktorstufe

6.8. Aufnahme von zwei Tagesgängen

Wie bereits unter Abschnitt 5.5. beschrieben, ermöglichen die kurzen Probenahmezeiten von 1 h die Durchführung von zeitaufgelösten Messungen, die bei Verwendung eines Kaskadenimpaktors bestimmten Partikelgrößenklassen zuzuordnen sind.

In diesem abschließenden Abschnitt 6.8. werden die Ergebnisse von zwei Tagesgängen, die mit dem Original-Berner-Impaktor und seinem Nachbau aufgenommen wurden, dargestellt und erläutert.

6.8.1. Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor

Die Aufnahme des ersten Tagesganges erfolgte am 13.07.95 mit dem Original-Impaktor aus Edelstahl, parallel zu Probenahmen mit dem Filterhalter (s. Abschnitt 5.6.). Der Sammelzeitraum erstreckte sich von 8.00 h morgens bis 17.00 h nachmittags, wobei nur zum Austausch der Cellulosenitratfilter eine Unterbrechung für je etwa eine halbe Stunde notwendig war. Um eine möglichst vollständige Aufzeichnung des Tagesganges zu erhalten, wurde auf eine Reinigung des Impaktors, die mehr als 1h beansprucht hätte, zwischen den einzelnen Probennahmeperioden verzichtet. Dies war wegen der zu vernachlässigenden Memory-Effekte (s. Abschnitt 6.6.) zu vertreten. Die nach Aufschluß und Analyse erhaltenen Elementkonzentrationen sind in den Abbildungen 6.7. bis 6.11. zusammengestellt. Sie wurden aus den Gesamtelementmengen auf jeder Impaktorstufe, nach Abzug der jeweiligen Blindwerte, errechnet.

Probenahmezeiten und -parameter:

13.07.95

Probe 1:	7.30 bis 9.00 Uhr	(1.Sammlung)
Probe 2:	9.30 bis 11.00 Uhr	(2.Sammlung)
Probe 3:	11.30 bis 13.00 Uhr	(3.Sammlung)
Probe 4:	13.30 bis 15.00 Uhr	(4.Sammlung)
Probe 5:	15.30 bis 17.00 Uhr	(5.Sammlung)

Der Durchfluß lag in allen Fällen bei 4,6 m³/h. Die Temperatur betrug zu Beginn der 1. Periode 20°C und am Ende der letzten 30°C. Es herrschte ein leichter Ostwind.

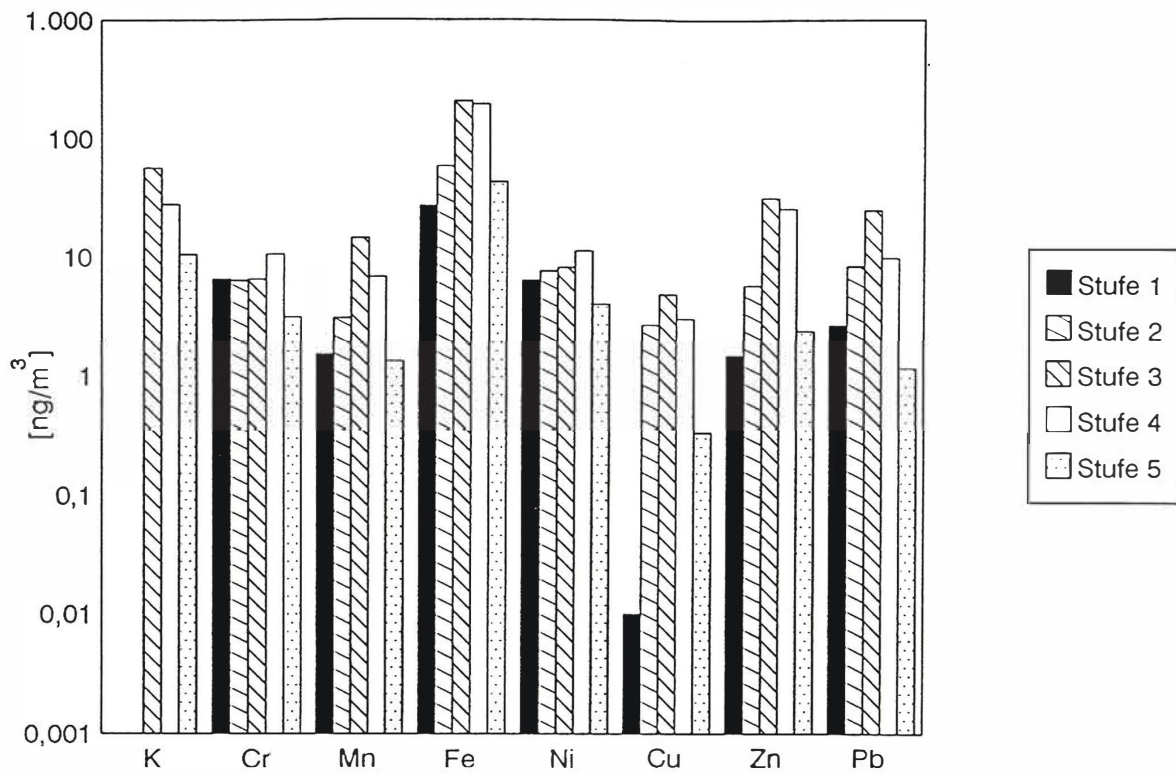


Abbildung 6.7. Konzentrationen der Elemente während der 1. Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor am 13.07.95

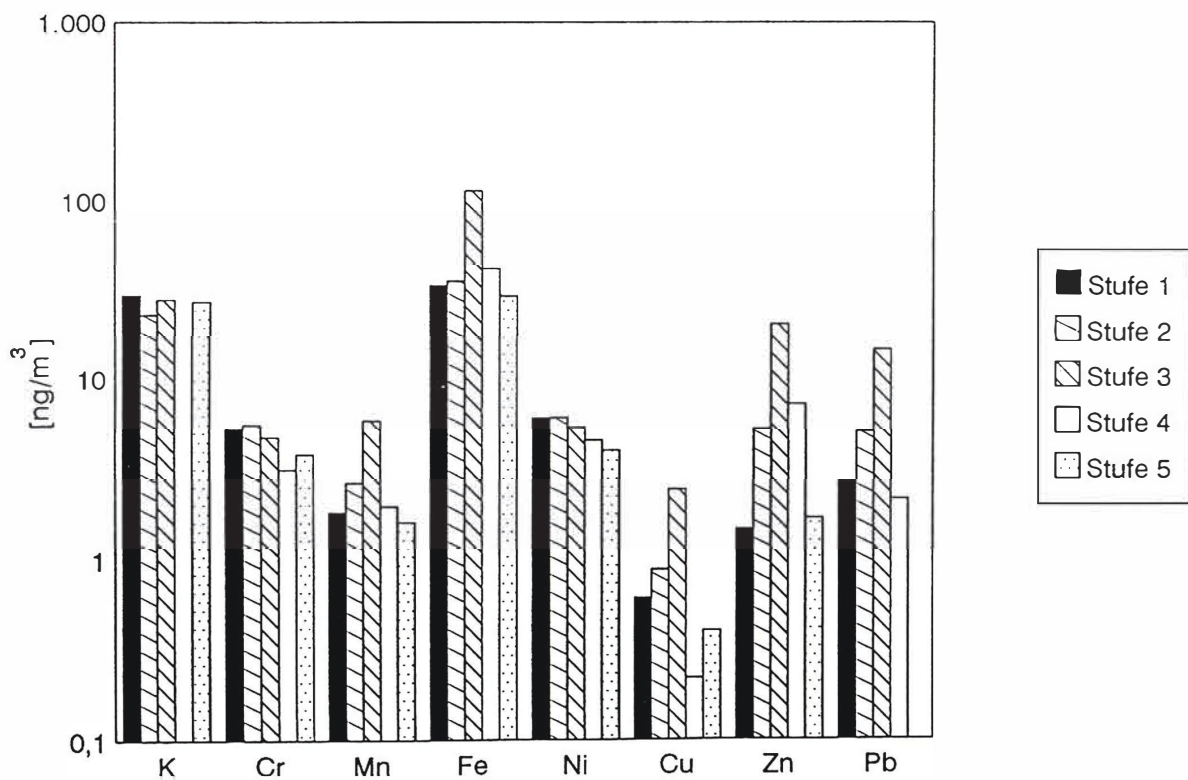


Abbildung 6.8. Konzentrationen der Elemente während der 2. Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor am 13.07.95

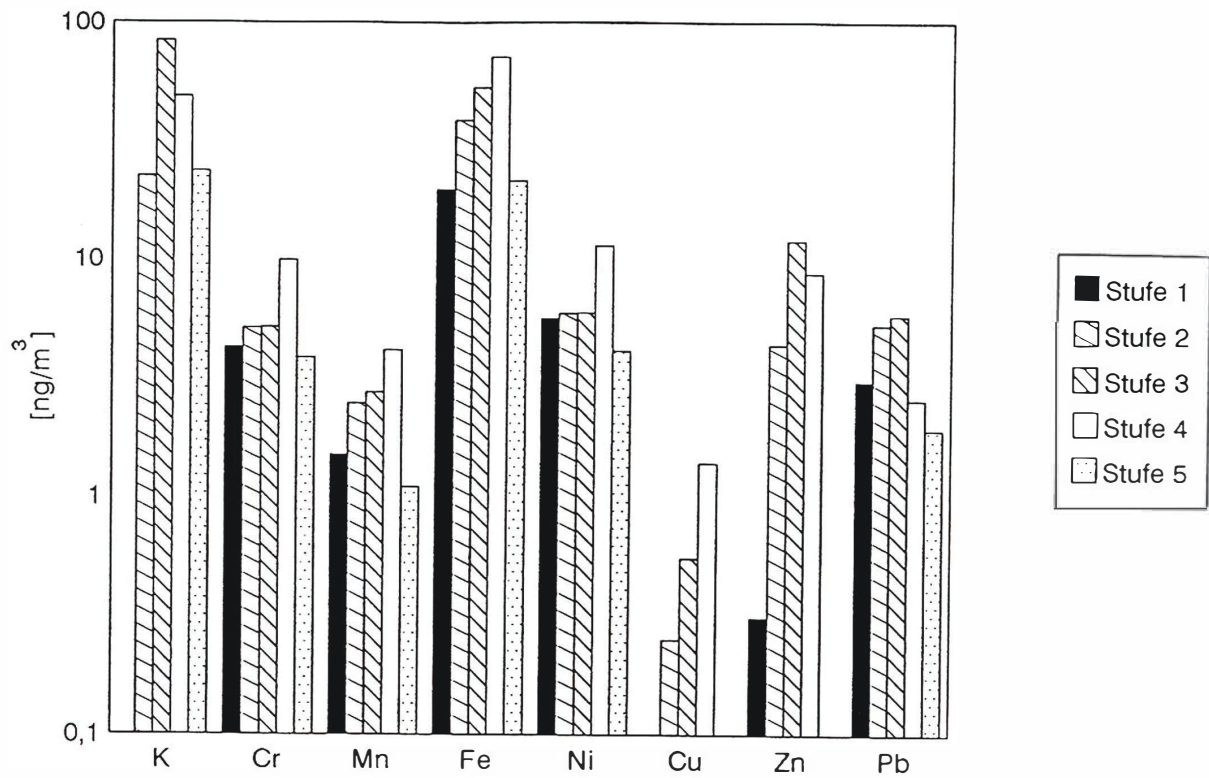


Abbildung 6.9. Konzentrationen der Elemente während der 3. Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor am 13.07.95

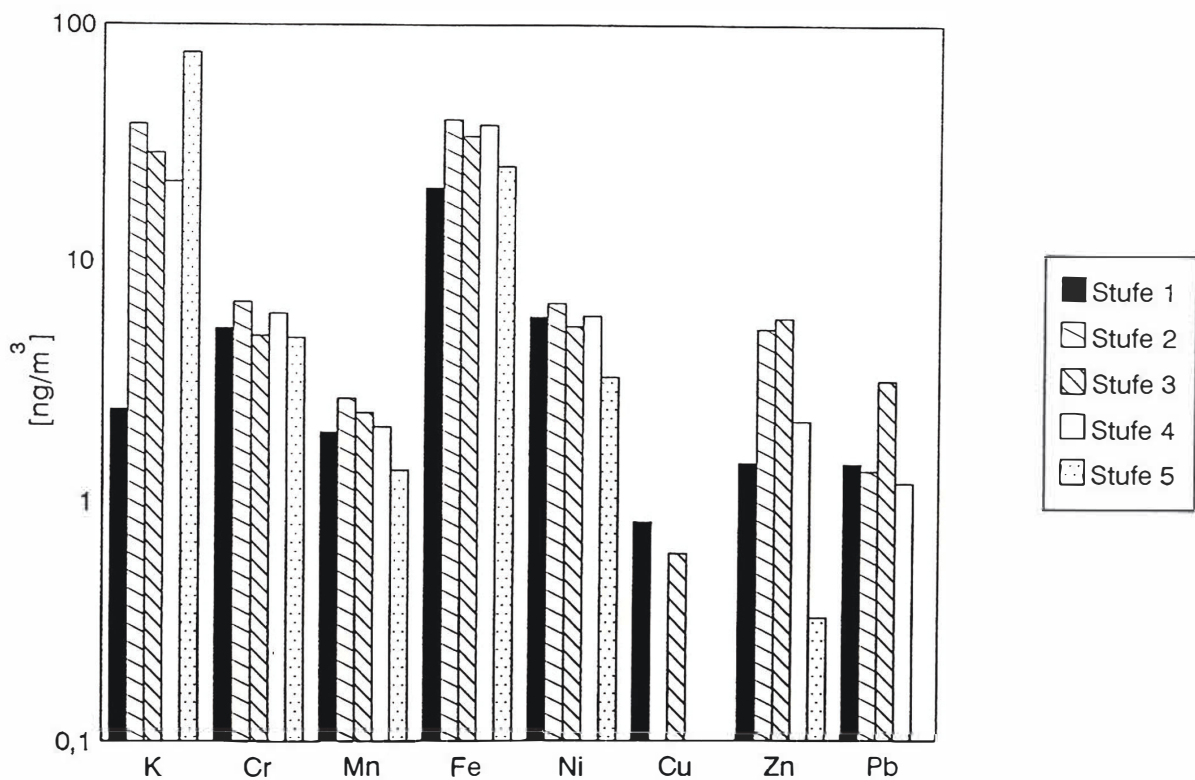


Abbildung 6.10. Konzentrationen der Elemente während der 4. Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor am 13.07.95

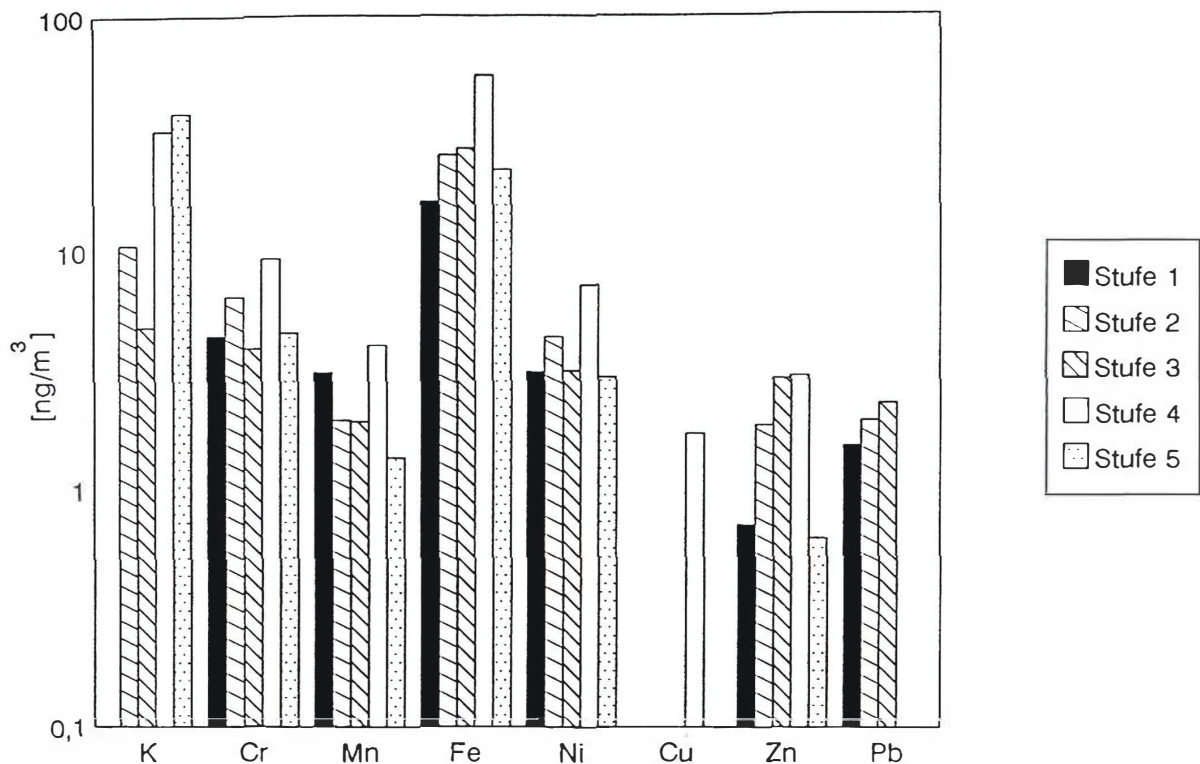


Abbildung 6.11. Konzentrationen der Elemente während der 5. Probenahme mit dem Edelstahl-Impaktor am 13.07.95

Vergleicht man die Ergebnisse aus den einzelnen Perioden miteinander, läßt sich feststellen, daß die Elementkonzentrationen während der 1. Probenahme (zwischen 7.30 und 9.00 Uhr) am höchsten lagen. Sie verringerten sich im Laufe des Tages, um dann für einige Elemente während der 4. Probenahme (zwischen 13.30 und 15.00 Uhr) noch einmal anzusteigen.

Für die einzelnen Elemente ergaben sich über den Tag verteilt sehr unterschiedliche Konzentrationsverläufe (vgl. Abb.6.12). So schwankten die Konzentrationen von Kalium, Chrom und Nickel zwischen einzelnen Perioden z.T. erheblich, während für Mangan und Eisen eine stetige Verringerung der Konzentration erkennbar war. Außer für diese beiden Elemente konnte auch für Zink und Blei eine ständige Konzentrationsabnahme im Laufe des Tages beobachtet werden.

Betrachtet man die Tagesgänge für die einzelnen Stufen, so ergibt sich ein von Element zu

Element unterschiedliches Bild, das anhand einer Meßreihe kaum aussagekräftig zu interpretieren ist.

Wichtiger erschien ein Vergleich mit den Ergebnissen der mit dem Filterhalter durchgeführten Messungen. Hierzu war es notwendig, die Konzentrationen der einzelnen Elemente, die durch Impaktorprobenahme erhalten worden waren, für alle Stufen während jeder Periode aufzusummieren.

Insgesamt ließ sich, zumindestens hinsichtlich des Verlaufes, eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den mit Impaktor und Filterhalter gewonnenen Tagesgängen feststellen, wie man aus den Abbildungen 6.12. und 6.13. ersehen kann. In beiden Fällen sanken die Elementkonzentrationen im Laufe des Tages ab, was besonders deutlich für Eisen festzustellen war.

Eisen zeigte als einziges Element bei der Probenahme mit dem Filterhalter eine höhere Konzentration als bei der mit Impaktor; für die übrigen Elemente lag der umgekehrte Fall vor. Dies war besonders ausgeprägt für Chrom, Mangan und Nickel, vermutlich als Folge der relativ hohen Blindwerte bei der Impaktorprobenahme. Nickel wurde beispielsweise bei der Probenahme mit Filterhalter nur während der ersten beiden Perioden gefunden, und Chrom lag hierbei in Konzentrationen zwischen 1,2 und 5,4 ng/m³ vor, während es bei der Probenahme mit Impaktor mit 22 bis 30 ng/m³ in deutlich höheren Konzentrationen (als Summe über alle Stufen) auftrat.

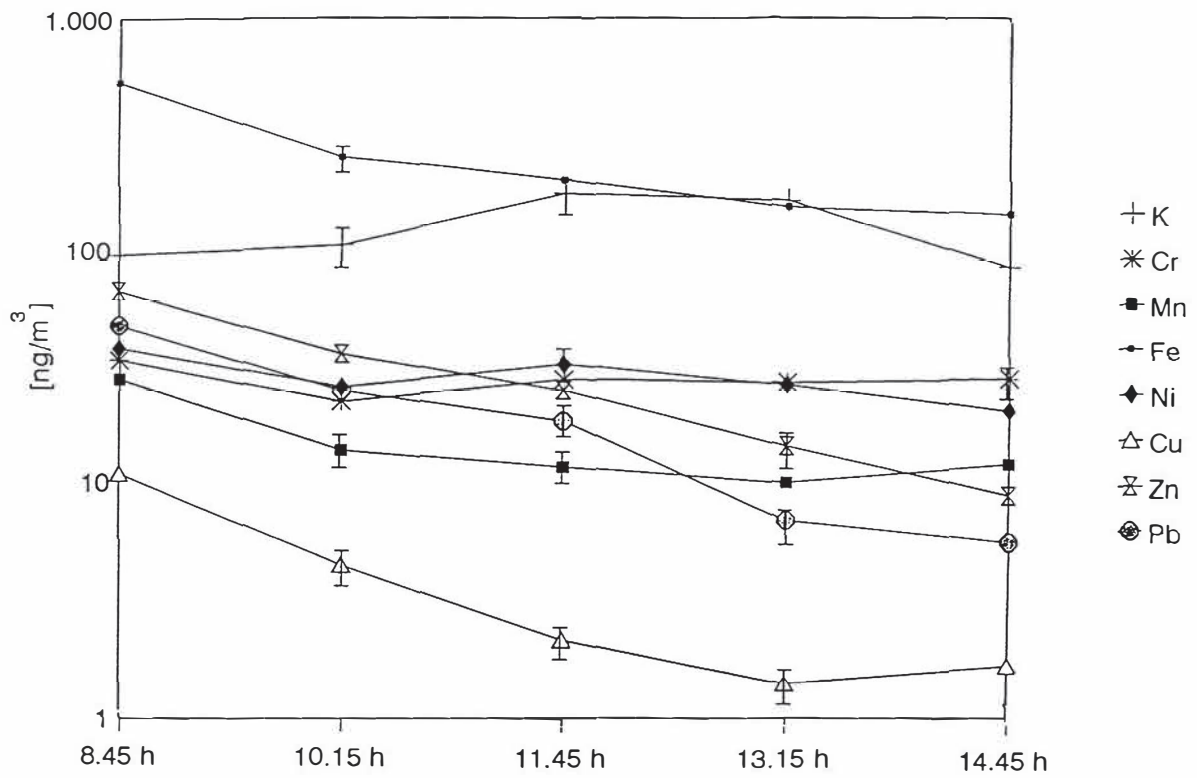


Abbildung 6.12. Tagesgang 13.07.95: Probenahme mit Edelstahl-Impaktor; Probevolumen je Periode: 4,6 m³

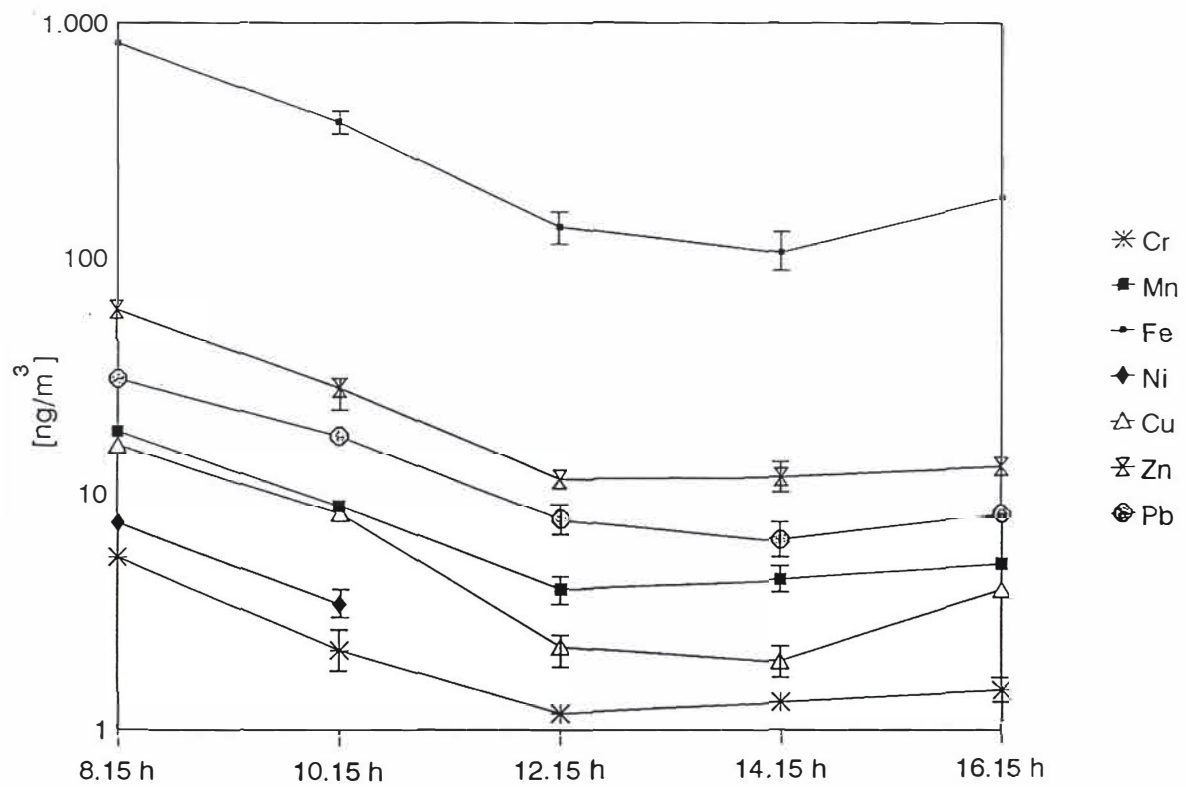


Abbildung 6.13. Tagesgang 13.07.95: Probenahme mit Filterhalter; Probevolumen je Periode: 0,4 m³

6.8.2. Probenahme mit dem Impaktornachbau II

Am 26.10.95, zwischen 8.15 und 15.15 Uhr wurde ein Tagesgang mit dem Impaktornachbau II aus Kunststoff, mit Sprühfilm als Abscheidesubstrat, aufgenommen. In den Abbildungen 6.14. bis 6.18. sind die dabei erhaltenen Ergebnisse aufgeführt. Sie wurden wiederum aus der Gesamtmenge eines jeden Elements pro Stufe, nach Abzug der jeweiligen Blindwerte, errechnet.

Probenahmezeiten und -parameter:

26.10.95

Probe 1:	8.15 bis 9.15 Uhr	(1.Sammlung)
Probe 2:	9.45 bis 10.45 Uhr	(2.Sammlung)
Probe 3:	11.15 bis 12.15 Uhr	(3.Sammlung)
Probe 4:	12.45 bis 13.45 Uhr	(4.Sammlung)
Probe 5:	14.15 bis 15.15 Uhr	(5.Sammlung)

Der Durchfluß lag in allen Fällen bei 4,6 m³/h. Die Temperatur betrug zu Beginn der 1. Periode 11°C und am Ende der letzten 18°C. Es herrschte ein leichter Ostwind.

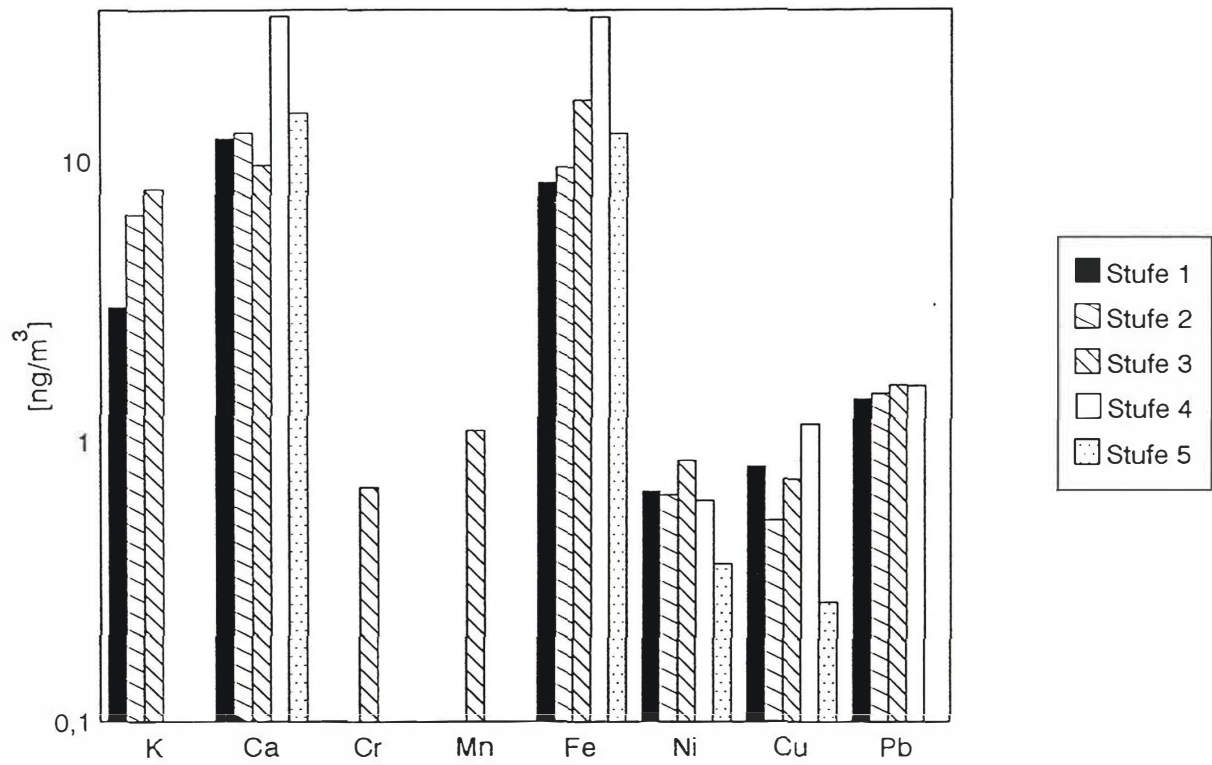


Abbildung 6.14. Elementkonzentrationen während der 1.Probenahme mit dem Impaktornachbau II am 26.10.95

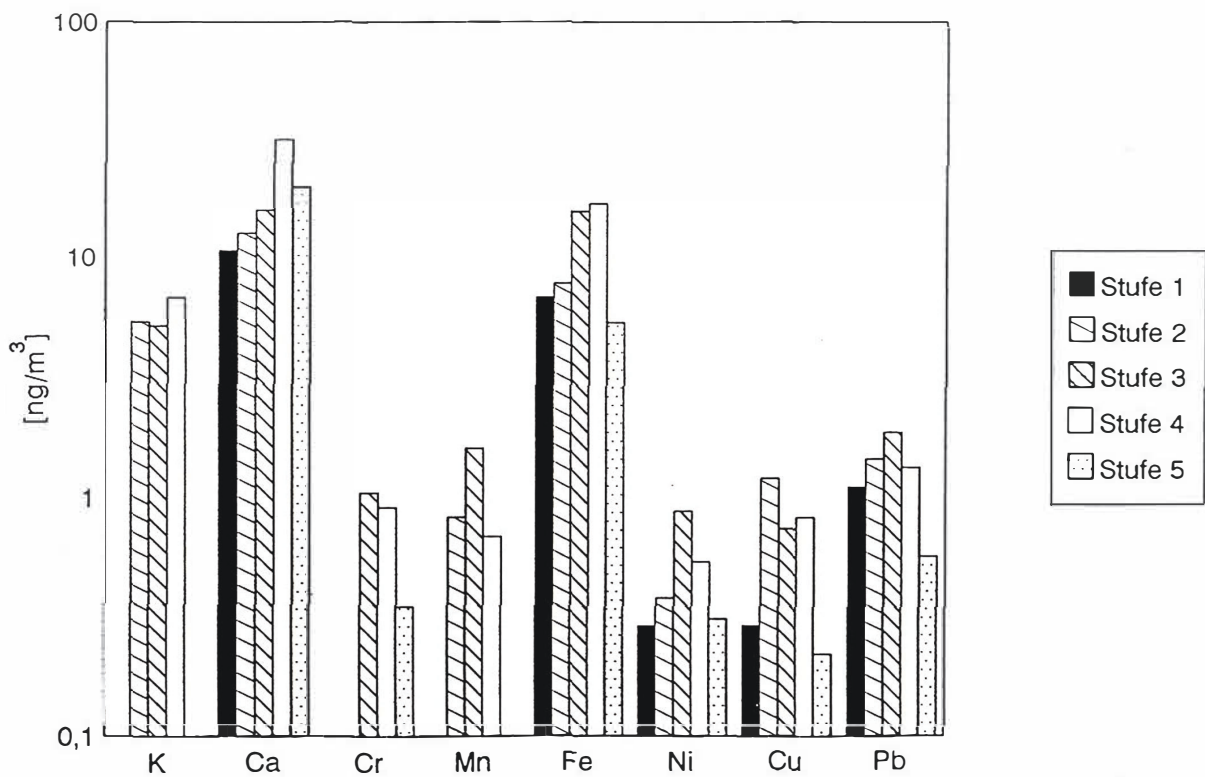


Abbildung 6.15. Elementkonzentrationen während der 2.Probenahme mit dem Impaktornachbau II am 26.10.95

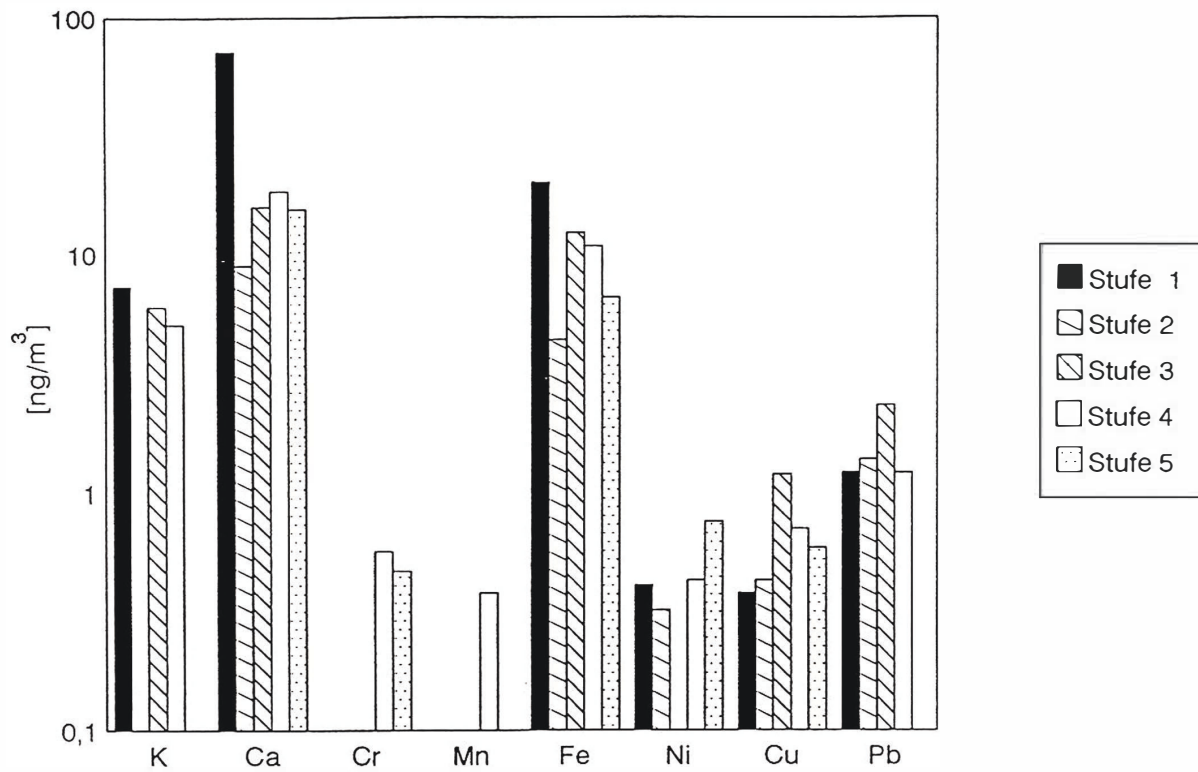


Abbildung 6.16. Elementkonzentrationen während der 3.Probenahme mit dem Impaktornachbau II am 26.10.95

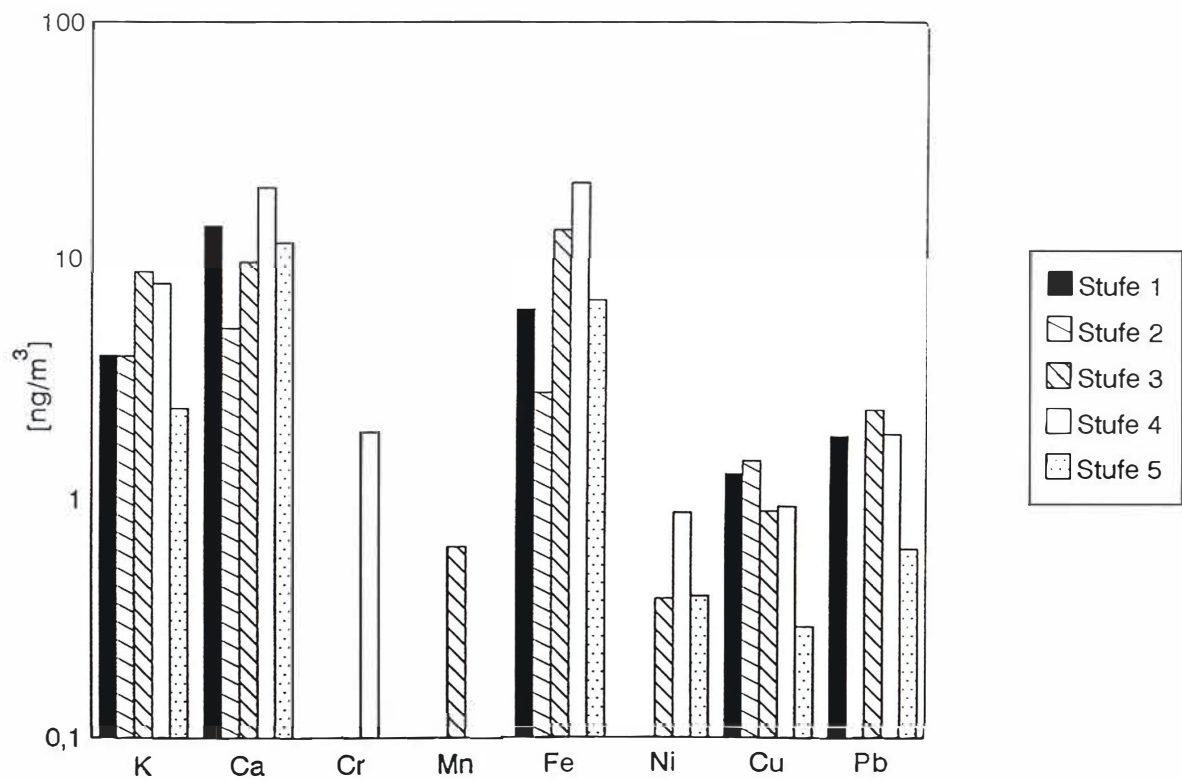


Abbildung 6.17. Elementkonzentrationen während der 4.Probenahme mit dem Impaktornachbau II am 26.10.95

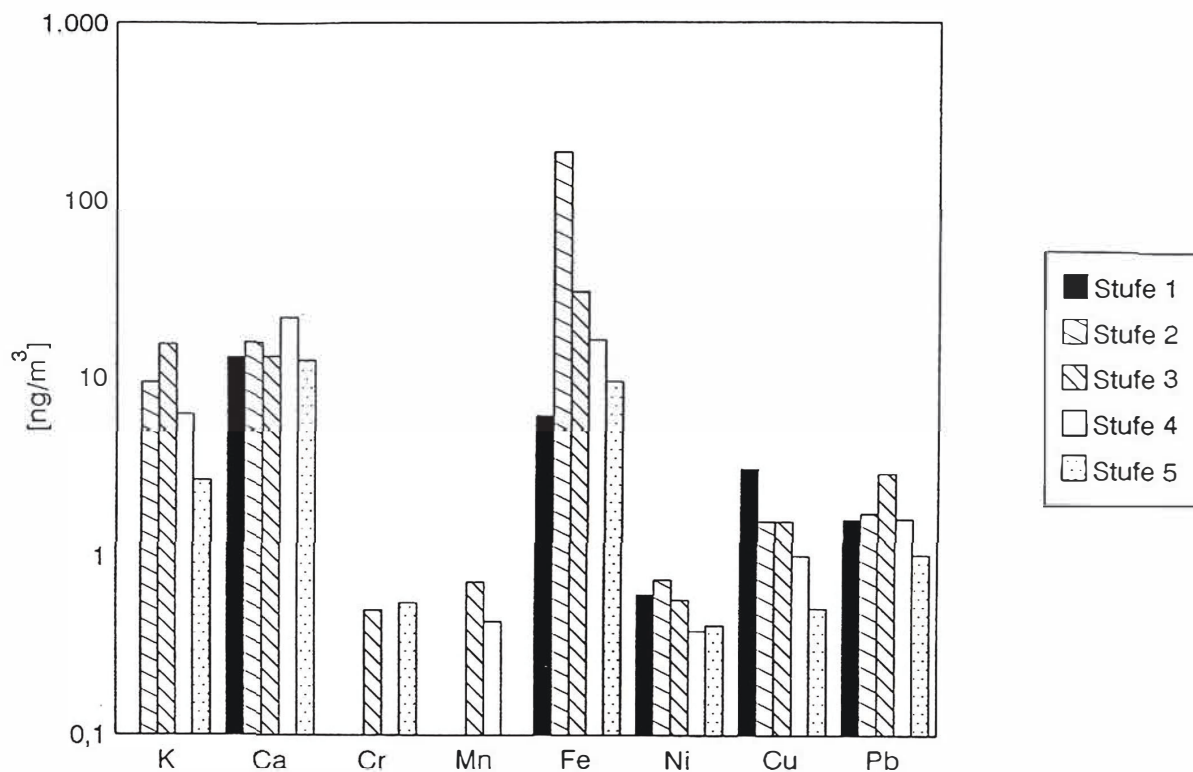


Abbildung 6.18. Elementkonzentrationen während der 5.Probenahme mit dem Impaktornachbau II am 26.10.95

Anhand der Abbildungen läßt sich feststellen, daß nur für die drei Elemente Calcium, Eisen und Kupfer über den gesamten Zeitraum und auf allen Stufen Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze gefunden wurden. Alle anderen Elemente zeigten nur für einige Perioden und dann auch nur auf einzelnen Stufen nachweisbare Mengen.

Die geringsten Gehalte wurden für Chrom und Mangan gefunden. Auffällig sind die zu hohen Konzentrationen führenden Ergebnisse für Eisen während der 5.Periode auf der 2. und 3.Stufe.

Zink blieb in jedem Fall unberücksichtigt, da wie unter Abschnitt 6.4. erwähnt, der verwendete Sprühfilm einen Zusatz von Zinksalz aufwies.

Auch am 26.10.95 wurden parallel zu den Impaktorprobenahmen Proben mit dem Filterhalter

genommen. Die entsprechend dem weiter oben beschriebenen Vorgehen erhaltenen Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.19. und 6.20. einander gegenübergestellt.

Wegen der deutlich unterschiedlichen Blindwerte von Cellulosenitratfilter (Probenahme mit Filterhalter) und Sprühfilm (Probenahme mit Impaktornachbau II) wurden Kalium, Calcium und Zink nicht in den Vergleich einbezogen. Dennoch muß man feststellen, daß bei diesem Beispiel die Tagesgänge weit weniger gut miteinander korrelieren als im Falle des Experiments am 13.07.95. Dieser Befund ist überraschend, könnte aber im Unterschied der linearen Ansauggeschwindigkeiten bei Filterhalter (ca. 3,9 m/s bei 0,4 m³/h) und Impaktor (ca. 6,1 m/s bei 4,6 m³/h) begründet sein. Möglicherweise sind auch Unterschiede in der Effizienz der Partikelabscheidung bei Filtration (Cellulosenitratfilter) und Impaktion (Sprühfilm) von grundsätzlicher Bedeutung.

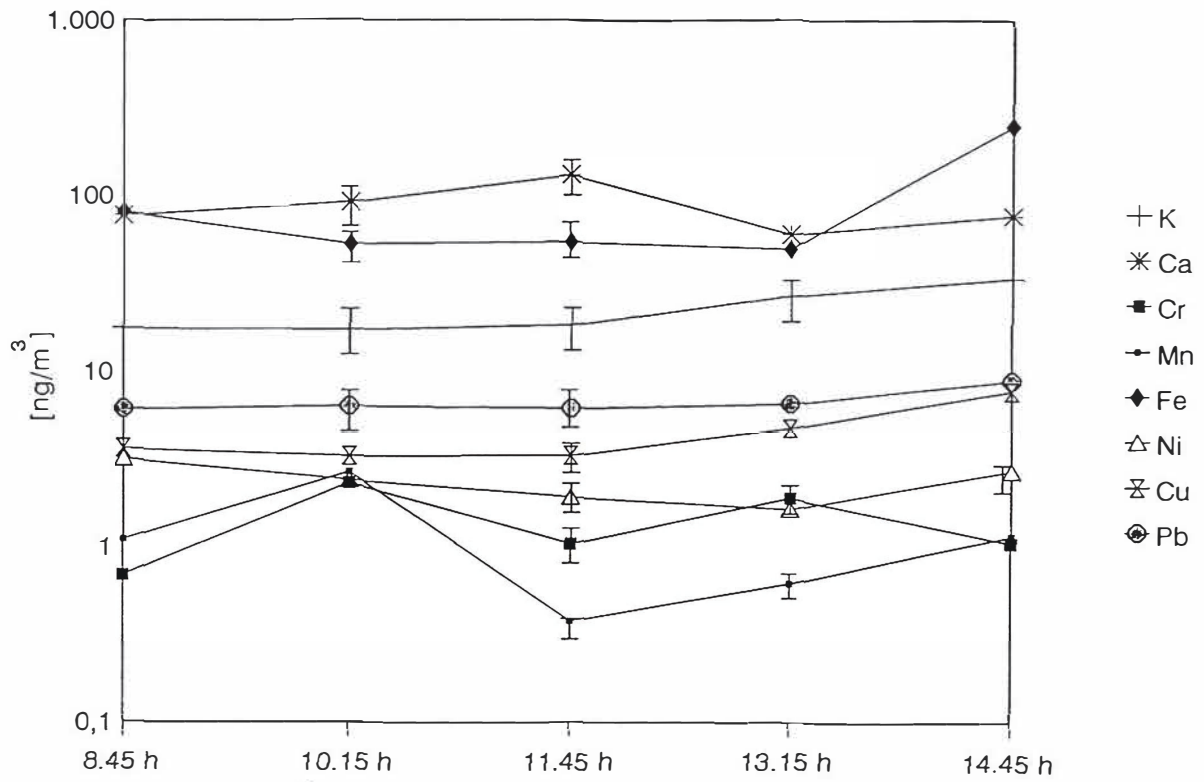


Abbildung 6.19. Tagesgang 26.10.95: Probenahme mit Impaktornachbau II; Probevolumen je Periode: 4,6 m³

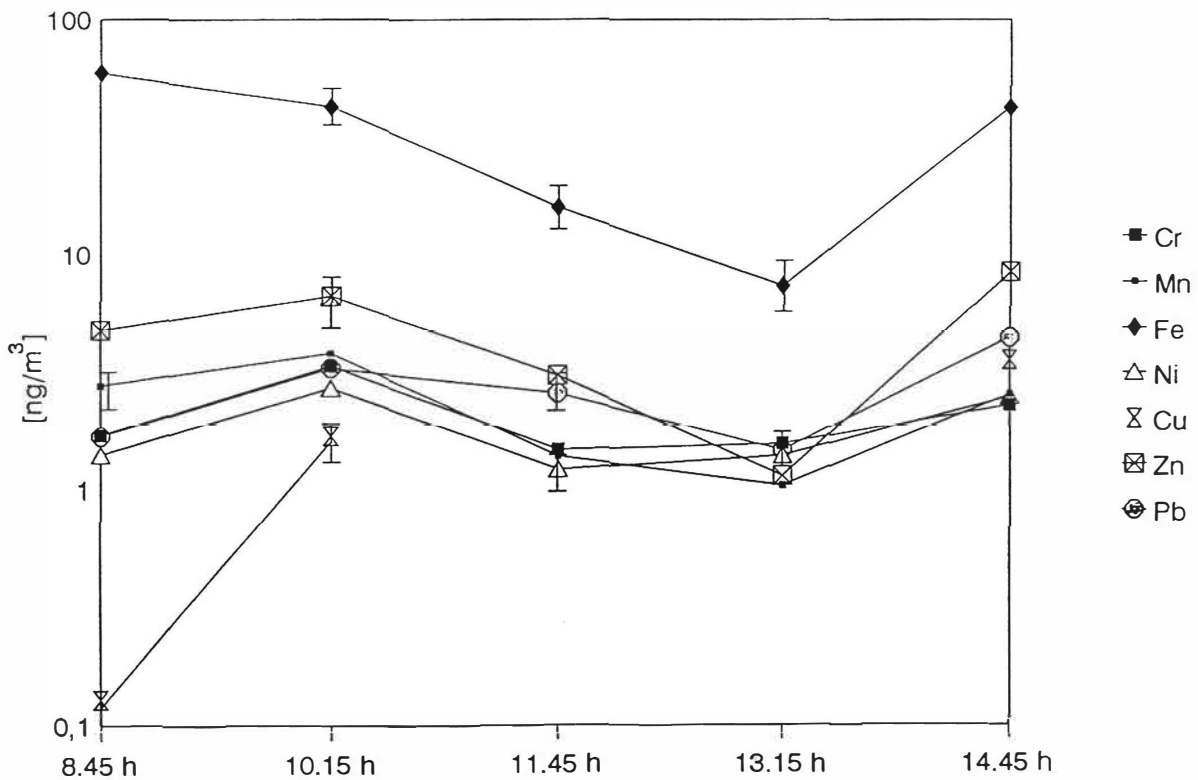


Abbildung 6.20. Tagesgang 26.10.95: Probenahme mit Filterhalter; Probevolumen je Periode: 0,4 m³

Leider konnte im Rahmen dieser Doktorarbeit kein Parallelvergleich von Original-Impaktor und Nachbau II durchgeführt werden, da eine zweite Drehschieber-Vakuumpumpe mit ausreichend hohem Durchfluß nicht zur Verfügung stand.

6.9. Zusammenfassung zu den Untersuchungen mit dem Berner-Impaktor und seinem Nachbau

Im vorliegenden Kapitel wurden die Untersuchungen zur Luftstaubprobenahme mit einem Berner-Impaktor und deren Anpassung an die Bestimmung mit TRFA beschrieben. Wie gezeigt, bildete die Bestimmung der Blindwerte des Probenahmesystems und deren Reduzierung einen Schwerpunkt. Durch den Nachbau des Berner-Impaktors aus einer Kombination von antistatischem Kunststoff, Aluminium und Teflon gelang es, die Blindwerte, die bei der Verwendung des Original-Impaktors aus Edelstahl ermittelt worden waren, erheblich zu senken. Außer durch richtige Wahl der für den Impaktornachbau verwendeten Werkstoffe konnte durch die Anwendung eines Sprühfilms für die Partikelabscheidung im Impaktor der Blindwert des Gesamtsystems noch weiter verringert werden. Einen anderen wichtigen Punkt dieses Kapitels stellen die Untersuchungen zu Memory-Effekten dar, die gerade für die Impaktorprobenahme eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen können. Zum Abschluß werden die Ergebnisse der Aufnahme von zwei Tagesgängen mit dem Original-Impaktor bzw. dem Impaktornachbau dargestellt und diskutiert.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Probenahme von luftgetragenen Partikeln sowohl mit einem Filterhalter als auch mit einem Berner-Impaktor und dessen modifiziertem Nachbau und die Anpassung dieser Techniken an die TRFA. Mit der TRFA stand eine Bestimmungsmethode zur Verfügung, die eine Ultraspurenanalyse bei Vorliegen kleinster Substanzmengen ermöglichte. So konnten die Sammelzeiten, selbst für Gebiete mit geringer Luftstaubkonzentration, von sonst üblichen 24 h oder mehr, auf 1 h reduziert werden. Die niedrigen Probenahmezeiten und die damit verbundenen geringen abgeschiedenen Elementmengen machten es jedoch notwendig, sowohl die Probenahmesysteme zu überprüfen und zu verbessern als auch die Probenvorbereitung zu verkürzen und für die anschließende Analyse zu optimieren.

Um die im ng/m^3 -Bereich bis pg/m^3 -Bereich liegenden Elementkonzentrationen auch bei kurzen Sammelzeiten mit der TRFA noch zuverlässig bestimmen zu können, mußte die Filtermatrix bzw. das Abscheidesubstrat im Impaktor vom Luftstaub abgetrennt werden. Dafür wurden drei verschiedene Aufschlußtechniken, der offene Aufschluß mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid, der Hochdruckaufschluß mit Salpetersäure und die Plasmaveraschung im Sauerstoffstrom, vergleichend herangezogen. Der offene Aufschluß führte zu einer schnellen Übersichtsanalyse, die jedoch vergleichsweise niedrige Wiederfindungen und Reproduzierbarkeiten aufwies. Auch der Hochdruckaufschluß zeigte eine schlechte Reproduzierbarkeit und beanspruchte darüberhinaus mit einer Dauer von 3 h einen erheblich höheren Zeitaufwand auf als die anderen Techniken. Die Plasmaveraschung im Sauerstoffstrom erwies sich dagegen als eine schnelle und blindwertarme Aufschlußmethode, die hohe Wiederfindungen mit guter Reproduzierbarkeit verknüpfte und deshalb für alle

nachfolgend durchgeführten Labor- und Felduntersuchungen eingesetzt wurde. Neben den Aufschlüssen der Filter aus regenerierter und modifizierter Cellulose wurden auch Extraktionen von Proben, die auf Nuclepore®-Filtern aus Polycarbonat gesammelt worden waren, untersucht. Die hiermit erhaltenen Ausbeuten waren aber noch schlechter als die mit dem offenen Aufschluß erzielten.

Einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit bildete die Überprüfung der beiden verwendeten Probenahmesysteme (Filterhalter, Impaktor) in Bezug auf Blindwerte und Memory-Effekte. Der für die Filterprobenahme angewendete Plexiglas®-Filterhalter zeigte geringe Blindwerte und Memory-Effekte und konnte problemlos eingesetzt werden.

Der kommerziell erhältliche, aus Edelstahl gefertigte Berner-Impaktor wies dagegen für alle Stufen erhöhte Blindwerte an Chrom, Mangan, Eisen, Nickel und Kupfer, typischen Bestandteilen von Edelstahl, auf. Durch die Verwendung eines antistatischen Kunststoffes sowie Aluminium und Teflon® für einen Nachbau des Berner-Impaktors konnten diese Blindwerte erheblich reduziert werden. Der Ersatz der zur Partikelabscheidung eingesetzten Filter aus Cellulosenitrat, welche hohe Blindwerte an Kalium und Calcium aufwiesen, durch einen in der Medizin als Wundverschluß eingesetzten Sprühfilm, gelang es, die Blindwerte bei der Impaktorprobenahme weiter abzusenken. Die am Impaktornachbau zunächst beobachteten Memory-Effekte konnten durch Einsatz von Impaktionsplatten aus Teflon® praktisch beseitigt werden.

Zum Abschluß der Arbeit wird die Aufnahme von zwei Tagesgängen beschrieben. Während des ersten kamen Filterhalter und Edelstahl-Impaktor, beim zweiten Filterhalter und Impaktornachbau II zum Einsatz.

8. Verwendete Geräte, Reagentien und Materialien

Geräte

Totalreflexions Röntgenfluoreszenz Spektrometer Extra II , R.Seifert, Ahrensburg

Hochdruckverascher HPA, Kürner Analysentechnik, Rosenheim

Kaltplasmaverascher CPA-4, Kürner Analysentechnik, Rosenheim

Kaskaden-Impaktor nach Prof.Berner LPI 80, Gesellschaft für Innovative Verfahrenstechnik mbH (GIV), Breuberg

Membranpumpe MW 63/4, K.+F. Neuberger, Freiburg

Drehschieber-Vakuumpumpe Seco, Busch, Maulburg

Durchflußmesser ohne Nadelventil, Porter Instruments Company, Hatfield PA, USA

Reagentien und Materialien

65% ige Salpetersäure "suprapur[®]", Merck, Darmstadt

30% ige Salzsäure "suprapur[®]", Merck, Darmstadt

30% iges Wasserstoffperoxid p.a., Merck, Darmstadt

ICP- Standardlösungen der Konzentration 1000 $\mu\text{g/ml}$ in 5 % HNO_3 , Johnson Matthey Alfa Products, Karlsruhe

Cellulosenitratmembranfilter, 37mm Durchmesser, 0,8 μm Porengröße, Sartorius, Göttingen

Celluloseacetatmembranfilter, 25mm Durchmesser, 0,8 μm Porengröße, Sartorius, Göttingen

Membranfilter aus regenerierter Cellulose, 25mm Durchmesser, 0,8 μm Porengröße, Sartorius, Göttingen

Polycarbonatfilter "Nuclepore®", Costar, Bodenheim

Flint "Sprühverband", Togonalwerk München (Spray 1)

Hansaplast "Sprühpflaster", Beiersdorf AG Hamburg (Spray 2)

Werkstoff "s"® schwarz (antistatisch), Murtfeld Kunststoffe, Dortmund

9. Literaturverzeichnis

- [1] **W.C.Hinds**, Aerosol Technology, John Wiley & Sons, New York (1982)
- [2] **S.K.Friedlander**, Smoke,Dust and Haze, John Wiley & Sons, New York (1977)
- [3] **K.H.Becker und J.Löbel**, Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten, Springer Vlg. (1985)
- [4] **A.Berner**, Staub-Reinhalt.Luft, 32, Nr.8, 315-320 (1972)
- [5] **A.Berner, C.Lürzer**, J.Phys.Chem., 84, 2079-2083 (1980)
- [6] **T.D.Brock, M.T.Madigan**, Biology of Microorganisms, 6.th Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.Y. (1991)
- [7] **D.Klockow**, Fresenius Z Anal Chem., 326, 5-24 (1987)
- [8] **R.Klockenkämper**, GIT Fachz.Lab., 33, 441-447 (1989)
- [9] **R.Klockenkämper**, Analytiker Taschenbuch, Bd.10, 111-152 (1991)
- [10] **R.Klockenkämper and A.von Bohlen**, J.Anal.At.Spectrom., 7, 273-279 (1992)
- [11] **U.Reus and A.Prange**, Spectroscopy Europe, 5, 1, 26-33 (1993)
- [12] **R.Klockenkämper**, Spectroscopy International, 2, 2 (1989)
- [13] **A.Ellis**, J.Anal.At.Spectrom., 9, 285R-305R (1994)
- [14] **H.Naumer und W.Heller**, Untersuchungsmethoden in der Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1986)
- [15] **J.Sneddon**, Talanta, 30, No.9, 631-648 (1983)
- [16] **J.A.C.Broekaert**, in Analytiker Taschenbuch, Bd.9, Springer Verlag (1990)
- [17] **J.A.C.Broekaert**, Atomic Spectroscopy, in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.B5, VCH Weinheim (1994)
- [18] **G.Tölg**, Talanta, 21, 327-345 (1974)

- [19] **P.Tschöpel**, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4.Auflage, Bd.5, VCH Weinheim (1980)
- [20] **J.Messerschmidt, F.Alt, G.Tölg, J.Angerer, and K.H.Schaller**, Fresenius J Anal Chem, 343, 391-394 (1992)
- [21] **R.Bock**, A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, International Textbook Company Ltd., London (1979)
- [22] **G.Knapp**, Fresenius Z Anal Chem, 317, 213-219 (1984)
- [23] **S.E.Raptis, G.Knapp, A.P.Schalk**, Fresenius Z Anal Chem, 316, 482-487 (1983)
- [24] **H.Bayer, A.von Bohlen, R.Klockenkämper and D.Klockow**, Mikrochim.Acta, 119, 167-176 (1995)
- [25] **R.Klockenkämper, H.Bayer, A.von Bohlen, M.Schmeling and D.Klockow**, Anal.Sci., Vol.11, 495-498 (1995)
- [26] **H.Bayer**, Diplomarbeit, Münster (1993)
- [27] **T.E.Graedel, P.J.Crutzen**, Chemie der Atmosphäre, Spektrum Verlag, Heidelberg (1994)
- [28] **R.Nießner**, Angew.Chem., 103, 542-552 (1991)
- [29] **M.V.Johnston and A.S.Wexler**, Anal.Chem., Dec 1, 721A-726A (1995)
- [30] **Handbook of Environmental Control**, Vol.I:Air pollution, CRC-Press (1972)
- [31] **G.Hacisalihoglu, F.Eliyakut, I.Olmez, T.I.Balkas, G.Tuncel**, Atmos. Environ., 26A, 3207-3218 (1992)
- [32] **C.Boni,E.Caruso,E.Cereda,G.Lombardo,G.M.Braga Marcazzan,P.Redaeli**, J.Aerosol Sci., 19, 7, 1271-74 (1988)
- [33] **B.Treiger, J.Injuk,I.Bondarenko,P.Van Espen,R.Van Grieken**, Spektrochim.Acta, 49B, 4, 345-353 (1994)

- [34] **C.M.Romo-Kröger**, Environm. Pollution, 68, 161-170 (1990)
- [35] **J.S.Reid, R.G.Flocchini, T.A.Cahill, R.S.Ruth, D.P.Salgado**, Atmos. Environ., 28, 9, 1699-1706 (1994)
- [36] **J.Miranda, T.A.Cahill, J.R.Morales, F.Aldape, J.Flores, M.&R.V.Diaz**, Atmos.Environ., 28, 14, 2299-2306 (1994)
- [37] **M.Grasserbauer, S.Paleczek, J.Rendl, A.Kasper, H.Puxbaum**, Fresenius J Anal Chem, 350, 431-439 (1994)
- [38] **F.Francois, W.Maenhaut, J.-L.Colin, R.Losno, M.Schulz, T.Stahlschmidt, L.Spokes, T.Jickells**, Atmos.Environ., 29, 7, 837-849 (1995)
- [39] **J.Injuk and R.van Grieken**, J. Atmos. Chem., 20, 179-212 (1995)
- [40] **L.Gomes and D.A.Gillette**, Atmos.Environ., 27A, 2539-2544 (1993)
- [41] **J.Injuk, H.Van Malderen, R.Van Grieken, E.Swietlicki, J.M.Knox, R.Schofield**, X-Ray Spectrom., 20, 220-228 (1993)
- [42] **R.A.Eldred, T.A.Cahill**, Atmos. Environ., 28, 5, 1009-1019 (1994)
- [43] **M.S.Ahlberg and F.C.Adams**, X-Ray Spectrom., 7, No.2, 73-80 (1978)
- [44] **S.Landsberger**, J.Trace and Microprobe Techn., 10, No.1, 1-41 (1992)
- [45] **S.Landsberger and D.Wu**, J.of Radioanal. & Nucl. Chem., 167, No.2, 219-225 (1993)
- [46] **H.A.Trindade, W.C.Pfeiffer, H.Londres and C.L.Costa Ribeiro**, Environm.Sci.Technol., 15, No.1, 84-89 (1981)
- [47] **L.Morselli, S.Zappoli, M.Gallorini and E.Rizzio**, Analyst, 113, 1575-1578 (1988)
- [48] **R.E.Clement, G.A.Eiceman and C.J.Koester**, Anal. Chem., 67, 221R-255R (1995)
- [49] **R.E.Hillamo**, Dissertation No.14, Finnish Meteorological Institute, Helsinki (1994)
- [50] **R.E.Hillamo, E.I.Kauppinen**, Aerosol Sci. & Technol.,14, 33-47 (1991)

- [51] **R.M.Staebler, G.den Hartog, B.Georgi and T.Düsterdiek**, J. Geophys.Res., 99, D12, 25429-25437 (1994)
- [52] **V.A.Marple, B.Y.H.Liu**, Aerosols in the Mining and Industrial Work Environments, Ann Arbor Science, Michigan (1983)
- [53] **J.Dixkens, H.Fissan and T.Dose**, Spectrochim. Acta., 48B, No.2, 231-238 (1993)
- [54] **J.Dixkens, H.Fissan**, J.Aerosol Sci., 22, 1, 375-378 (1991)
- [55] **C.D.Dreetz and W.Lund**, Anal.Chim.Acta, 262, 299-305 (1992)
- [56] **K.R.Akselsson**, Nucl.Instrum.Methods Phys.Res., B3, 425-430 (1984)
- [57] **M.Grasserbauer, H.Puxbaum and O.Weiss**, Fresenius Z Anal Chem, 291, 354-365 (1978)
- [58] **C.M.Rojas, D.Goossens and R.Van Grieken**, J.Aerosol Sci., 20, No.5, 569-574 (1989)
- [59] **A.Salva, A.von Bohlen, R.Klockenkämper and D.Klockow**, Quim. Anal., 12, 57-62 (1993)
- [60] **C.H.Murphy**, Handbook of Particle Sampling and Analysis Methods, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, FL, USA (1984)
- [61] **D.Klockow, B.Jablonski and R.Nießner**, Atmos.Environ., 13, 1665-1676 (1979)
- [62] **X.Q.Zhang, P.H.McMurry**, Atmos.Environ., 26, 18, 3305-3312 (1992)
- [63] **X.Q.Zhang, P.H.McMurry**, Environm.Sci.Technol., 24, 456-459 (1991)
- [64] **P.C.Reist**, Introduction To Aerosol Science, Macmillan Publishing Company, New York (1984)
- [65] **V.A.Marple, K.Willeke**, Atmos.Environ., 10, 891-896 (1976)
- [66] **K.T.Whitby**, Atmos.Environ., 12, 135-159 (1978)
- [67] **F.Miller, D.Gardner, J.Graham**, J.Air.Pollut.Control.Assoc., 29, 610-613 (1979)

- [68] **D.R.Lawson**, *Atmos. Environ.*, 14, 195-199 (1980)
- [69] **GIV**, Produktinformation zum LPI 80 (1994)
- [70] **V.Berner**, *Staub-Reinhalt.Luft*, 43, 5, 189-192 (1983)
- [71] **W.Maenhaut, G.Ducastel, R.E.Hillamo, T.A. Pakkanen**, *Nucl.Instrum.Methods Phys.Res.*, B 75, 249-56 (1993)
- [72] **V.A.Marple, K.L.Rubow, S.M.Behm**, *Aerosol Sci.Technol.*, 14, 434 (1991)
- [73] **H.Puxbaum**, *Fresenius Z Anal Chem*, 298, 110-122 (1979)
- [74] **A.R.McFarland, J.B.Wedding, J.E.Cermak**, *Atmos. Environ.*, 11, 535-539 (1977)
- [75] **Y.Yoneda and T.Horiuchi**, *T.Rev.Sci.Instrum.*, 42, 1069-1070 (1971)
- [76] **A.von Bohlen, P.Rechmann, J.L.Tourmann and R.Klockenkämper**, *J.Trace Elem.Electrolytes Health Dis.*, 8, 37-42 (1994)
- [77] **K.Günther, A.von Bohlen, G.Paprott and R.Klockenkämper**, *Fresenius J Anal Chem*, 342, 444-448 (1992)
- [78] **R.Klockenkämper, A.von Bohlen, B.Wiecken**, *Spectrochim. Acta*, 44B, 511 (1989)
- [79] **K.H.Lieser, M.Flakowski, P.Hoffmann**, *Fresenius J Anal Chem*, 350, 135-138 (1994)
- [80] **U.Reus, B.Markert, C.Hoffmeister, D.Spott and H.Guhr**, *Fresenius J Anal Chem*, 347, 430-435 (1993)
- [81] **R.Pepelnik, B.Erbslöh, W.Michaelis and A.Prange**, *Spectrochim.Acta*, 48B No.2, 223-229 (1993)
- [82] **R.-P.Stössel and A.Prange**, *Anal. Chem.* 57, 2880-2885 (1985)
- [83] **W.Michaelis**, *Fresenius Z Anal Chem*, 324, 662-671 (1986)
- [84] **M.S.Cresser, J.Armstrong, J.M.Cook, J.R.Dean, P.Watkins and M.Cave**, *J.Anal.At.Spectrom.*, 10, 9R-48R (1995)
- [85] **G.Tölg and R.Klockenkämper**, *Spectrochim.Acta*, 48B No.2, 111-127 (1993)

- [86] **T.Kamakara, J.Sugamoto, N.Tsuchiya, Y.Matsushita**, Adv.in X-Ray Chem.Anal., Japan, 26, 169-174 (1995)
- [87] **T.C.Huang and W.Y.Lee**, Adv.in X-Ray Chem.Anal., Japan, 26, 125-128 (1995)
- [88] **D.K.G.de Boer**, Spectrochim.Acta, 46B, 1433-1436 (1991)
- [89] **H.Schwenke, J.Knoth**, Anal.Sci., 11(3), 533-537 (1995)
- [90] **R.S.Hockett**, Adv.X-Ray Anal., 37, 565-75 (1994)
- [91] **R.Klockenkämper and A.von Bohlen**, Spectrochim.Acta, 44B, No.5, 461-469 (1989)
- [92] **R.Klockenkämper, J.Knoth, A.Prange and H.Schwenke**, Anal. Chem., 64, No.23, 1115A-1021A (1992)
- [93] **H.Schwenke and J.Knoth**, Handbook of X-Ray Spectrometry, Methods and Techniques, Chapter 9, Vol 14, Marcel Dekker, New York (1994)
- [94] **R.Klockenkämper**, Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, J.Wiley and Sons, New York (1996)
- [95] **K.F.J.Heinrich**, Electron Beam X-Ray Microanalysis, van Nostrand Reinhold Company, N.Y. (1981)
- [96] **L.Moens, W.Devos, R.Klockenkämper and A.von Bohlen**, Trends Anal.Chem., 13, No.5, 198-205 (1994)
- [97] **J.Injuk and R.Van Grieken**, Spectrochim.Acta Part B, 50, 1787-1803 (1995)
- [98] **P.Ketelsen and A.Knöchel**, Fresenius Z Anal Chem, 317, 333-342 (1984)
- [99] **D.J.Leland, D.B.Bilbrey, D.E.Leyden, P.Wobrauschek, H.Aiginger and H.Puxbaum**, Anal.Chem., 59, 1911-1914 (1987)
- [100] **W.Michaelis, H.Böddeker, J.Knoth, H.Schwenke**, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht, GKSS 83/E/33 (1983)

- [101] **P.Ketelsen, A.Knöchel**, Staub-Reinhalt.Luft, 45, 4, 175-178 (1985)
- [102] **T.A.Pakkanen and R.E.Hillamo**, J.Anal.At.Spectrom, 8, 79-84 (1993)
- [103] **P.S.Low and G.J.Hsu**, Fresenius J Anal Chem, 337, 299-305 (1990)
- [104] **T.Yamashige, M.Yamamoto and H.Sunahara**, Analyst, 114, 1071-1074 (1989)
- [105] **C.F.Wang, T.T.Miau, J.Y.Perng, S.J.Yeh, P.C.Chiang, H.T.Tsai and M.H.Yang**, Analyst, 114, 1067-1070 (1989)
- [106] **B.Bartels, K.Freitag, R.Rath**, Forum Städte-Hygiene, 32, 220-224 (1981)
- [107] **U.Reus, K.Freitag, A.Haase and J.-F.Alexandre**, Spectra 2000, 143, 42-46 (1989)
- [108] **P.Tschöpel, L.Kotz, W.Schulz, M.Veber und G.Tölg**, Fresenius Z Anal Chem, 302, 1-14 (1980)
- [109] **W.Funk, V.Damman, C.Vonderheid und G.Oehlmann**, Statistische Methoden in der Wasseranalytik, VCH Weinheim (1985)
- [110] **R.Klockenkämper**, Statistische Bewertung von Analysenergebnissen, Vorlesungsschrift
- [111] **E.C.Kuehner, R.Alvarez, P.J.Paulsen, T.J.Murphy**, Anal.Chem., 44, 2050-2056 (1972)
- [112] **H.Kürner**, Labo-Kennziffer-Fachzeitschrift für Labortechnik, 1-4 (1989)
- [113] **K.Hoppstock, F.Alt, K.Camman und G.Weber**, Fresenius Z Anal Chem, 335, 813 (1989)
- [114] **M.Schmeling, F.Alt, R.Klockenkämper and D.Klockow**, Fresenius J Anal Chem, im Druck
- [115] **G.Kaiser, P.Tschöpel und G.Tölg**, Fresenius Z Anal Chem, 253, 177-179 (1971)
- [116] **K.Larjava, J.Reith and D.Klockow**, Intern.J. Environ. Anal. Chem., Vol.38, 31-85 (1990)

Lebenslauf

Name	Martina Schmeling
Adresse	Harnackstr.31, 44139 Dortmund
Geburtsdatum und Ort	21.11.1966 in Hannover
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

August 1973- Juli 1977	Grundschule Hannover-Wülfel
August 1977- Juni 1987	Ratsgymnasium Hannover mit Abschluß der Allgemeinen Hochschulreife

Studium

WS 1987/88	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hannover
SS 1989	Diplom-Chemiker Vorprüfung
WS 1989/90	Studienortwechsel von der Universität Hannover zur Westfälischen Wilhelms Universität Münster
SS 1991	Diplom-Chemiker Hauptprüfung
September 1991- Juni 1992	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) in Zusammenarbeit mit der Universität Münster
seit September 1992	Dissertation am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie in Dortmund

Universitätsbibliothek Dortmund



10001006

