

**Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen
und Entwicklung eines automatisierten
Probenahme- und Analysensystems**

Dissertation

**zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg**

vorgelegt von

**Olaf Haupt
aus Hamburg**

Hamburg 1999

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Rehder

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 11.03.1999

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 1994 bis Januar 1999 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Dannecker, der diese Arbeit stets mit besonders großem Interesse verfolgt hat, bin ich für seine engagierte Unterstützung, die wissenschaftlichen Ratschläge und die Freiheiten in der Forschung sehr dankbar.

Herrn R. Harmel gilt mein ganz besonderer Dank für die sehr gute Zusammenarbeit und seinen unermüdlichen Schaffensdrang in der Aufrechterhaltung der EDV-Systeme.

Ich danke meinen Freunden, Herrn M. Schäfer, Herrn T. und Frau C. Stahlschmidt, und vielen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises für das hervorragende Arbeitsklima. Mit ihrer hohen Diskussionsbereitschaft und täglichen Unterstützung haben sie einen Teil zu dieser Arbeit beigetragen. Ich möchte an dieser Stelle besonders Frau T. Krugman und die zahlreichen Praktikanten und Hilfskräfte erwähnen, die es mir ermöglicht haben, viele Ideen in die Tat umzusetzen.

Herr Dr. J. Heckel und Herr C. Schäfer von der Fa. SPECTRO A.I. haben durch ihre Zusammenarbeit mit unserem Institut für einen erfolgreichen Abschluß des Projektes zur Entwicklung eines automatisierten Probenahme- und Analysensystems beigetragen.

Den Herren Dr. M. Steiger und Dr. M. Schulz möchte ich für ihre Skepsis danken, die immer wieder Ansporn für weitere Untersuchungen war.

Ohne die finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) in Bonn sowie der Fa. SPECTRO A. I. in Kleve wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Meiner Familie, insbesondere meiner Frau Sabine und meinem Sohn Lennard, möchte ich für die ständige Abwechslung und Motivation danken.

Veröffentlichungen

- O. Haupt, B. Klaue, C. Schäfer and W. Dannecker: *Preparation of Quartz Fibre Filter Standards for X-Ray Fluorescence Analysis of Aerosol Samples*, X-Ray Spectrom., Vol. 24, 267-275 (1995).
- U. Richter, G. Steinhoff, O. Haupt und W. Dannecker: *Slurry-Technik zur Untersuchung von Luftstaubproben mittels GFAAS und ICP-MS*, CANAS '95 Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, 511-519 (1996).
- O. Haupt, C. Schäfer, S. Strauß and W. Dannecker: *Production of calibration standards for x-ray fluorescence analysis of aerosol particles precipitated on different filter materials*, Fresenius J. Anal. Chem, 355, 375-378 (1996).
- C. Schäfer, O. Haupt and W. Dannecker: *Comparison of two different approaches to calibrate an energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of aerosol loaded filters*, Fresenius J. Anal. Chem, 355, 379-381 (1996).
- O. Haupt, K. Linnow, R. Harmel, C. Schäfer and W. Dannecker: *Qualitative X-Ray Fluorescence Analysis of Emitted Aerosol Particles from Incineration Plants Sampled on Quartz Fibre Filters*, X-Ray Spectrom., Vol. 26, 79-84 (1997).
- Th. Stahlschmidt, O. Haupt, M. Schulz and W. Dannecker: *Ein neues Filterbandmaterial für die sequentielle Probenahme von Immissionsstäuben und deren nachfolgender Elementanalyse*, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 58, 199-204 (1998).
- O. Haupt, R. Harmel and W. Dannecker: *Calibration Standards for XRFA of Emitted Aerosol Particles Collected on a Newly Developed Filter Band with an Automated Sampler*, Advances in X-Ray Analysis, im Druck.
- C. Schäfer, R. Harmel, O. Haupt and W. Dannecker: *Development of an Automated Sampling and Measuring Device for Particle Emissions*, Proceedings of the European Conference on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry 1998, im Druck
- R. Harmel, U. Otto, O. Haupt, C. Schäfer and W. Dannecker: *Reduction of the Sample Size in the Analysis of Rock by EDXRF*, Advances in X-Ray Analysis, im Druck.
- O. Haupt, R. Harmel, C. Schäfer and W. Dannecker: *Automated Monitoring of Stack Gas Emissions by EDXRF*, Advances in X-Ray Analysis, im Druck.

1	Einleitung und Problemstellung.....	1
2	Grundlagen der Analysemethoden.....	5
2.1	Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFS).....	5
2.1.1	Theorie der Röntgenfluoreszenzspektrometrie	5
2.1.2	Anregung zur Fluoreszenzstrahlung	9
2.1.3	Schwächung der Röntgenstrahlung	12
2.1.4	COMPTON- und RAYLEIGH-Streuung	14
2.1.5	Anregung der Elemente in der Probe zur Fluoreszenzstrahlung	16
2.1.6	Matrixeffekte	18
2.1.7	Kalibriermodelle	19
2.1.8	Probearten	22
2.1.9	Röntgenfluoreszenzspektrometer und Detektion der Fluoreszenzstrahlung	25
2.1.10	Weitere Methoden in der Röntgenfluoreszenzspektrometrie.....	37
2.2	Analytische Referenzmethoden zur Überprüfung der Meßergebnisse.....	39
2.2.1	Druckloser oxidativer Aufschluß und Elutionsverfahren	39
2.2.2	Atomemissionsspektrometrie mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-AES).....	40
2.2.3	Massenspektrometrie mit Anregung durch ICP (ICP-MS).....	41
2.2.4	Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS / F-AAS).....	42
2.2.5	Ionenchromatographie (IC).....	44
2.2.6	Neutronenaktivierungsanalyse (NAA).....	44
2.2.7	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	46
3	Kalibrierverfahren des energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB.....	47
3.1	Standardreferenzmaterialien für die Kalibrierung des Spektrometers.....	47
3.2	Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen auf Filtern	49
3.3	Herstellung der Kalibrierstandards	53
3.3.1	Herstellung von Standardreferenzfiltern mit Hilfe von Aerosolgeneratoren	54
3.3.2	Mehrfachzerstäuberammer	65
3.3.3	Ultraschall-Aerosolgenerator	67
3.3.4	Vergleich zwischen den Kalibriermethoden „Aerosolgenerator“ und „VDI-Richtlinie 2267“	70
3.4	Erstellen der Kalibrierung für das X-LAB	74
3.4.1	Kalibrierfunktionen für Kationenstandardfilter.....	75
3.4.2	Kalibrierfunktionen für Anionenstandardfilter.....	79
3.4.3	Kalibrierbereiche für die Analyse von Aerosolen auf Filtern.....	83
3.4.4	Nachweisgrenzen für die Analyse von Aerosolen auf Filtern.....	84
3.4.5	Vergleich der Nachweisgrenzen verschiedener Filterchargen und Kalibrierungen	89
3.4.6	Erfassungsgrenze c_E und Bestimmungsgrenze c_B	90
3.4.7	Vergleich mit dem zertifizierten Standardreferenzmaterial BCR CRM 128	91
3.5	Planung und Durchführung eines Ringversuches zur Analyse der Filterstandards unter Einsatz der Röntgenfluoreszenzspektrometrie	93
3.6	Vergleichsanalysen mit Referenzmethoden.....	99
3.7	Analytische Fehler und Präzision der Röntgenfluoreszenzspektrometrie	103
3.8	Qualitätssicherung und Langzeitstabilität des Spektrometers X-LAB	106

4	Aerosole und ihre Probenahme.....	112
4.1	Aerosole	112
4.2	Verwendete Filtermaterialien.....	113
4.2.1	Entwicklung geeigneter Filtermaterialien	114
4.2.2	Blindwerte der Filtermaterialien.....	116
4.3	Immissionsprobenahmen	119
4.3.1	Immissionsprobenahme mit High-Volume-Samplern (HVS)	120
4.3.2	Immissionsprobenahme mit Low-Volume-Samplern (LVS)	126
4.3.3	Immissionsprobenahme mit dem Beta-Staubmeter	129
4.4	Emissionsprobenahmen	133
4.4.1	Grenzwerte und Vorschriften	134
4.4.2	Problematik der Emissionsprobenahme aus strömenden Gasen	136
4.4.3	Abscheidung partikulärer und gasförmiger Schwermetalle auf Filtern	138
5	Entwicklung des automatischen Probenahme- und Analysensystems X-DUST	141
5.1	Vorversuche zur Dimensionierung des kombinierten Probenahme- und Analysensystems	143
5.2	Komponenten des automatischen Probenahme- und Analysensystems X-DUST.....	146
5.2.1	Nulldrucksonde zur isokinetischen Probenahme.....	148
5.2.2	Automatisiertes Probenahmegerät	150
5.2.3	Absaugregelautomatik.....	151
5.2.4	Röntgenfluoreszenzeinheit des X-DUST zur quantitativen Analyse.....	152
5.2.5	Blockschaltbild.....	154
5.2.6	Fließdiagramm eines Probenahme- und Analysenzyklus	157
5.2.7	Strahlenschutz.....	157
5.3	Kalibrierung des energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers im X-DUST	158
5.4	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen des X-DUST	162
6	Einsatz des automatischen Probenahme- und Analysensystems X-DUST	163
6.1	Probenahme an der Kupferhütte NORDDEUTSCHE AFFINERIE.....	163
6.1.1	Parameter der Probenahme an der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE.....	163
6.1.2	Ergebnisse der Probenahme an der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE.....	164
6.2	Probenahme an der MÜLLVERBRENNUNGSANLAGE in Stapelfeld.....	175
6.2.1	Parameter der Probenahme an der MVA Stapelfeld	175
6.2.2	Ergebnisse der Probenahme an der MVA Stapelfeld	177
7	Zusammenfassung.....	185
8	Literaturverzeichnis.....	192
9	Anhang	205

1 Einleitung und Problemstellung

Die ständig wachsende Belastung der Umwelt im Zuge der fortschreitenden Industrialisierung hat die Menschen aufgeschreckt. Längst ist die Bedeutung einer sauberen Umwelt als wesentlicher Teil der Lebensqualität ins Bewußtsein der breiten Öffentlichkeit gerückt. So hat neben der Reduzierung der Verunreinigungen von Gewässern und Böden die Verminderung der Schadstoffbelastung in der Luft an Bedeutung gewonnen.

Ein Großteil der Luftverunreinigungen entstammen anthropogenen Quellen wie dem Kraftfahrzeugverkehr, den Kraftwerken, den metallurgischen Betrieben, Zementwerken, Abfallverbrennungsanlagen sowie den privaten Haushalten. Solche Luftverunreinigungen gelten als Ursache für das Waldsterben, den Sauren Regen, den Treibhauseffekt und das Ozonloch. Begriffe aus der Klimaforschung wie El Niño und La Niña gelangen immer mehr in das öffentliche Interesse. Auch die einmalige Verleihung des mit 1 Mio. US-Dollar höchst dotierten Wissenschaftspreises von der amerikanischen JAMES-S.-McDONNELL-STIFTUNG an den Klimaforscher S. RAHMSTORF vom Potsdamer INSTITUT FÜR KLIMAFOLGENFORSCHUNG zeigt, daß die Erforschung globaler Zusammenhänge in der Umwelt an Bedeutung gewinnt.

Eine Reihe von Elementen in den Aerosolen haben neben den globalen Einflüssen und der katalytischen Wirkung bei luftchemischen Reaktionen, etwa der Bildung von Schwefelsäure durch die Oxidation von Schwefeldioxid, eine unmittelbare toxische Wirkung. Die Stärke der toxischen und kanzerogenen Wirkung einiger Elemente (wie Be, V, As, Se, Cd, Hg oder auch Pb) hängt in hohem Maß von der Größe der Partikel ab, in denen die Elemente auftreten. Staubpartikel mit einem Durchmesser $< 3,5 \mu\text{m}$ sind stark lungengängig und werden im Alveolarbereich abgeschieden (REITER und PÖTZEL, 1985). Sie können dort das Lungengewebe direkt schädigen oder in den Blutkreislauf aufgenommen und so über den ganzen Körper verteilt werden.

Partikel $< 2,5 \mu\text{m}$ werden überwiegend von anthropogenen Quellen emittiert. Sie entstehen u. a. bei Hochtemperaturprozessen, wenn Schwermetalle wie Mn, Cu, Zn, Cd und Pb z. B. aus einer Schmelze verdampfen und beim Kondensieren Partikel mit Durchmessern von $0,2 - 0,4 \mu\text{m}$ bilden. NACHTWEYH (1996) bestimmte für die Partikel im Reingas von Müllverbrennungsanlagen Durchmesser zwischen $0,05$ bis $1 \mu\text{m}$.

Partikel mit einem Aerodynamischen Durchmesser $AD > 10 \mu\text{m}$ werden heute von kombinierten Abgasreinigungsanlagen mit filtrierenden, elektrischen und gaswaschenden Abscheidevorrichtungen sowie Massenkraftabscheidern nahezu vollständig erfaßt. Die Abscheidegrade für feinere Teilchen sind jedoch deutlich geringer. Wegen der guten Abscheidung der groben Partikel liegen im emittierten Abgas im allgemeinen nur sehr geringe Reststaubgehalte von $1 - 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vor. Die Abgasreinigung an Verbrennungsanlagen muß laut der 17. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (17. BImSchV) vom 23.11.1990 zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BImSchG) so ausgelegt sein, daß die partikelförmigen Emissionen die Summengrenzwerte von $30 \text{mg}/\text{m}^3$ als Halbstundenwerte und $10 \text{mg}/\text{m}^3$ als Tagesmittelwert nicht überschreiten.

Neben den Grenzwerten für den emittierten Gesamtstaub gibt es Grenzwerte für die Emission von Spurenstoffen aus industriellen Anlagen. Für Verbrennungsanlagen von Abfällen und ähnlichen brennbaren Stoffen sind diese in der 17. BImSchV festgelegt. Für alle anderen emittierenden Anlagen gelten die Grenzwerte aus der „Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft / TA Luft)“ vom 27.02.1986.

Die Europäische Union (EU) hat 1994 Emissionsgrenzwerte für Müllverbrennungsanlagen festgelegt, die doppelt so hoch sind wie die Grenzwerte in der 17. BImSchV. Nach neueren Plänen sollen die EU-Grenzwerte denen der 17. BImSchV angepaßt werden. Mit der Überprüfung der Einhaltung der vorgeschriebenen Grenzwerte werden bislang unabhängige Institute beauftragt, die nach Voranmeldung Stichproben aus dem Abgas der emittierenden Anlage entnehmen und die Elementgehalte anschließend im Labor bestimmen. Eine kontinuierliche Kontrolle der Schadstoffgehalte von Spurenelementen im Abgas ist in Ermangelung geeigneter Gerätesysteme bislang nicht möglich gewesen.

Weiterhin fehlt für eine statistisch abgesicherte Beurteilung der Umweltrelevanz von Schwermetall-Emissionen eine gemeinsame Datenbasis. Da bei vielen Prozessen die Zusammensetzung des Abgases variieren kann, ist es kaum möglich, mit Hilfe einer begrenzten Anzahl diskontinuierlicher Probenahmen an emittierenden Anlagen vergleichbare Untersuchungsergebnisse zu sammeln. Solche Daten sind jedoch für die Berechnungen der anthropogenen Einflüsse von Emissionen auf die Umwelt notwendig. BUEKENS bemängelte diesen Umstand bei der Veröffentlichung von Meßergebnissen in dem von THOMÉ-KOZMIENSKY 1985 herausgegebenen Buch „Müllverbrennung und Umwelt“. Es besteht die Notwendigkeit eines kontinuierlich arbeitenden Probenahme- und Analysensystems, das die lückenlose Aufnahme von Emissionsdaten über längere Zeiträume ermöglicht.

Die Reingase der emittierenden Anlagen enthalten heute überwiegend sehr kleine Partikel ($< 2,5 \mu\text{m}$), die nach ihrer Emission dem Ferntransport unterliegen. Aufgrund dieser Erkenntnis hat die Amerikanische Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) ein Programm gestartet, in dem die globalen Auswirkungen von regionalen Ausstößen kleiner Partikel beobachtet und bei der Einplanung weiterer Emittenten berücksichtigt werden sollen. Für diesen Zweck ist es notwendig, neben der Durchführung von kontinuierlichen Emissionsprobenahmen auch Probenahmestationen für die Überwachung der Immissionssituation einzurichten, um auftretende Schadstoffbelastungen langfristig erfassen und beurteilen zu können. Nur eine zeitlich möglichst hoch aufgelöste Betrachtung der beiden Bereiche Emission und Immission nebeneinander macht eine Einschätzung der komplexen Zusammenhänge und der globalen Auswirkungen möglich.

Im Immissionsbereich stehen für die Probenahme von Aerosolen je nach Fragestellung unterschiedliche Systeme zu Verfügung, deren Eigenschaften in dieser Arbeit miteinander verglichen und kritisch hinterfragt werden sollten. Für Probenahmen über Zeiträume von mehreren Tagen und mit hohen Volumenströmen von bis zu $100 \text{ m}^3/\text{h}$ eignen sich High-Volume-Sampler (HVS), wobei zur gezielten Vorabscheidung von bestimmten Partikelgrößen Impaktoren genutzt werden können. Für eine Elementanalyse der Partikel auf dem HVS-Filter, der einen Durchmesser von 257 mm hat, werden zur Reduzierung des Analysenaufwandes oftmals kleinere Teilproben ausgestanzt und untersucht. Die Interpretation der Analysenergebnisse hängt dabei von der homogenen Belegung der gesamten Filterfläche ab.

Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit auch Homogenitätsuntersuchungen an HVS-Proben durchgeführt werden.

Weitere Systeme für die Probenahme partikulärer Bestandteile im Immissionsbereich sind die Low-Volume-Sampler (LVS) und die automatisch arbeitenden Probenahmegeräte, die in der Regel für die Bestimmung des Staubgehaltes eingesetzt werden. LVS-Probenahmesysteme werden mit einem maximalen Volumendurchsatz von 4 m³/h betrieben und finden bei Kurzzeitprobenahmen unter Einsatz von Planfiltern Verwendung. Die Bestimmung des Staubgehaltes erfolgt gravimetrisch im Labor. Bei den automatisch arbeitenden Probenahmegeräten (z. B. dem Beta-Staubmeter) werden die Aerosolpartikel auf einem Glasfaser-Filterband abgeschieden und die Gesamtstaubkonzentration noch am Probenahmeort radiometrisch bestimmt. Für einen Vergleich der gravimetrisch und radiometrisch ermittelten Staubgehalte stellte sich die Aufgabe, mit den LVS- und Beta-Staubmeter-Probenahmesystemen zeitgleiche Probenahmen durchzuführen und auszuwerten.

Als Abscheidemedium für die zu untersuchenden Aerosolpartikel können verschiedene Filtermaterialien verwendet werden, die sich in die beiden Gruppen der Oberflächen- und Tiefbettfilter einteilen lassen. Für diese Arbeit sollten Tiefbettfilter aus hochreinen Quarzfasern verwendet werden, die eine hohe Beladungskapazität, eine hohe chemische und thermische Resistenz gegenüber aggressiven Stoffen, hohe Abscheideraten und geringe Blindwerte besitzen. Glasfasermedien, die in automatischen Probenahmesystemen in Form eines Filterbandes eingesetzt werden, weisen für eine quantitative Elementanalyse zu hohe und zu stark schwankende Blindwerte auf.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war es, für die große Anzahl von Filterproben eine Analysenmethode zu konzipieren und zu etablieren, die eine schnelle, automatische und weitgehend zerstörungsfreie quantitative Multielementanalyse von aerosolbeladenen Quarzfaser-Filtern ermöglicht. Weiterhin sollte diese Methode ausreichend niedrige Nachweisgrenzen besitzen und der Aufwand für die Probenvorbereitung sollte möglichst gering sein. Eine Analysenmethode, die diese Kriterien erfüllt, ist die Röntgenfluoreszenzspektrometrie. Nachdem Vorarbeiten in unserem Arbeitskreis (HAUPT, 1994) gezeigt haben, daß das energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB der Fa. SPECTRO A. I. aus Kleve für die quantitative Analyse von Aerosolproben geeignet ist, galt es zunächst eine weiterführende Kalibrierung für die quantitative Multielementanalyse von insgesamt 24 Elementen (20 Kationen und 4 Anionen) zu erstellen. Dazu gehörte neben der Kalibrierung des Spektrometers für die Elemente, die im Immissionsbereich von Interesse sind, auch die Kalibrierung weiterer Elemente, die in der 17. BImSchV und der TA-Luft genannt werden.

Für die Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers sollten Standards eingesetzt werden, die den realen Aerosolproben möglichst ähnlich sind. Da nur zwei zertifizierte Standardreferenzfilter für diesen Zweck erhältlich waren, mußten im Rahmen dieser Arbeit Standardreferenzmaterialien hergestellt werden, die in ihrer qualitativen und quantitativen Elementzusammensetzung, ihrer Partikelgrößenverteilung und ihrer Abscheidecharakteristik mit einem realen, aerosolbeladenen Filter vergleichbar sind. Für die Herstellung der Kalibrierstandards wurde eigens ein Aerosolgenerator aufgebaut, dessen Parameter hinsichtlich der Effektivität, Stabilität und Partikelgrößenverteilung zu bestimmen und zu optimieren waren.

Für die Validierung der Standardfilter sollten vergleichende Analysen mit Referenzverfahren wie der Atomabsorptions-, Atomemissions- und Massenspektrometrie sowie der Ionenchromatographie und der Neutronenaktivierungsanalyse durchgeführt werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines automatisch arbeitenden Probenahme- und Analysensystems, um eine kontinuierliche Bestimmung der Schadstoffemissionen von industriellen Anlagen hinsichtlich der toxischen Spurenelementkonzentrationen zu ermöglichen. Verschiedene Autoren (SELTZER, 1998, und GOMES et al., 1996) hatten bereits versucht, Gerätesysteme für die kontinuierliche Überwachung emittierender Anlagen auf der Basis der Atomemissionsspektrometrie zu konstruieren.

Das im Rahmen dieser Arbeit zu entwickelnde Gerätesystem konnte mit finanzieller Unterstützung des Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) in Zusammenarbeit mit dem industriellen Projektpartner SPECTRO A. I. (Kleve) gebaut und sollte an emittierenden Anlagen getestet werden. Das kombinierte Gerätesystem ermöglicht eine Probenahme der emittierten Stäube gemäß der VDI-Richtlinie 2066, der eine Multielementanalyse mit Hilfe eines speziell zu entwickelnden energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers nachgeschaltet wird.

Für kontinuierlich betriebene Probenahmesysteme sind Filtermaterialien in Bandform erforderlich, die bisher nur aus Glasfasern erhältlich waren und für eine nachgeschaltete quantitative Elementanalyse zu hohe und zu stark schwankende Blindwerte aufweisen. Die im Rahmen der Arbeit eingesetzten hochreinen Quarzfasermaterialien besitzen die erforderliche chemische Reinheit, aber keine ausreichende mechanische Stabilität, um als Bandmaterial eingesetzt werden zu können. Es mußte folglich ein spezielles Filtermaterial entwickelt werden, das für den Einsatz in automatisch transportierenden Probenahmesystemen auch mechanisch geeignet ist. Diese Aufgabe konnte schließlich in enger Zusammenarbeit mit der Fa. MUNKTELL FILTER AB (Schweden) gelöst werden.

Die Gerätekombination zur automatischen Probenahme und anschließenden Direktanalyse von Emissionsstäuben auf Filtern soll die bis heute üblichen Verfahrenswege ersetzen, die aus Probenahme, Probentransport, Probenvorbereitung (z. B. in Lösungbringen der Filter einschließlich Probe durch oxidativen Aufschluß) und Vermessen der Aufschlußlösungen meist mittels atomspektrometrischer Methoden bestehen. Somit besitzt das im Rahmen der Arbeit entwickelte und hier vorgestellte Gerätesystem Modellcharakter.

2 Grundlagen der Analysenmethoden

2.1 Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFS)

Im Jahre 1895 entdeckte W. C. Röntgen die nach ihm benannten Röntgenstrahlen („X-Strahlen“). Seither gibt es ein breites Anwendungsfeld für diese energiereiche Strahlung.

Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie wird in steigendem Maße auch zur qualitativen und quantitativen Analyse verschiedenartigster Proben eingesetzt. Es ist eine zerstörungsfrei arbeitende Multielementanalysemethode, wobei die Probe praktisch unverändert aus der Analyse hervorgeht. Der Energiebereich der Röntgenstrahlung reicht von 50 eV bis ca. 100 keV, das entspricht einem Wellenlängenbereich von 25 nm bis 0,01 nm. Der Zusammenhang zwischen der Energie E und der Wellenlänge λ wird durch die PLANCK-EINSTEIN-Beziehung beschrieben:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \begin{array}{l} h = \text{PLANCKsches Wirkungsquantum} = 6,6257 \cdot 10^{-34} \text{ [J s]} \\ \nu = \text{Frequenz [s}^{-1}\text{]} \\ c = \text{Lichtgeschwindigkeit} = 2,9979 \cdot 10^{10} \text{ [cm s}^{-1}\text{]} \\ \lambda = \text{Wellenlänge [nm]} \end{array} \quad (1)$$

Berücksichtigt man, daß bei der Röntgenfluoreszenz die Energie E in eV ($= 1,602 \cdot 10^{-19}$ J) bzw. keV und die Wellenlänge λ in nm (Umrechnung: $1 \text{ cm} = 10^7 \text{ nm} = 10^8 \text{ \AA}$) angegeben werden, so ergibt sich für λ :

$$\lambda = \frac{1239,9}{eV} \quad (2)$$

E ausgedrückt in keV ergibt sich damit zu:

$$E = \frac{1,2399}{\lambda} \quad (3)$$

Im niederenergetischen Bereich des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung grenzt die Röntgenstrahlung an die Ultraviolett-Strahlung (UV), im höherenergetischen Bereich an die energiereiche Gammastrahlung.

2.1.1 Theorie der Röntgenfluoreszenzspektrometrie

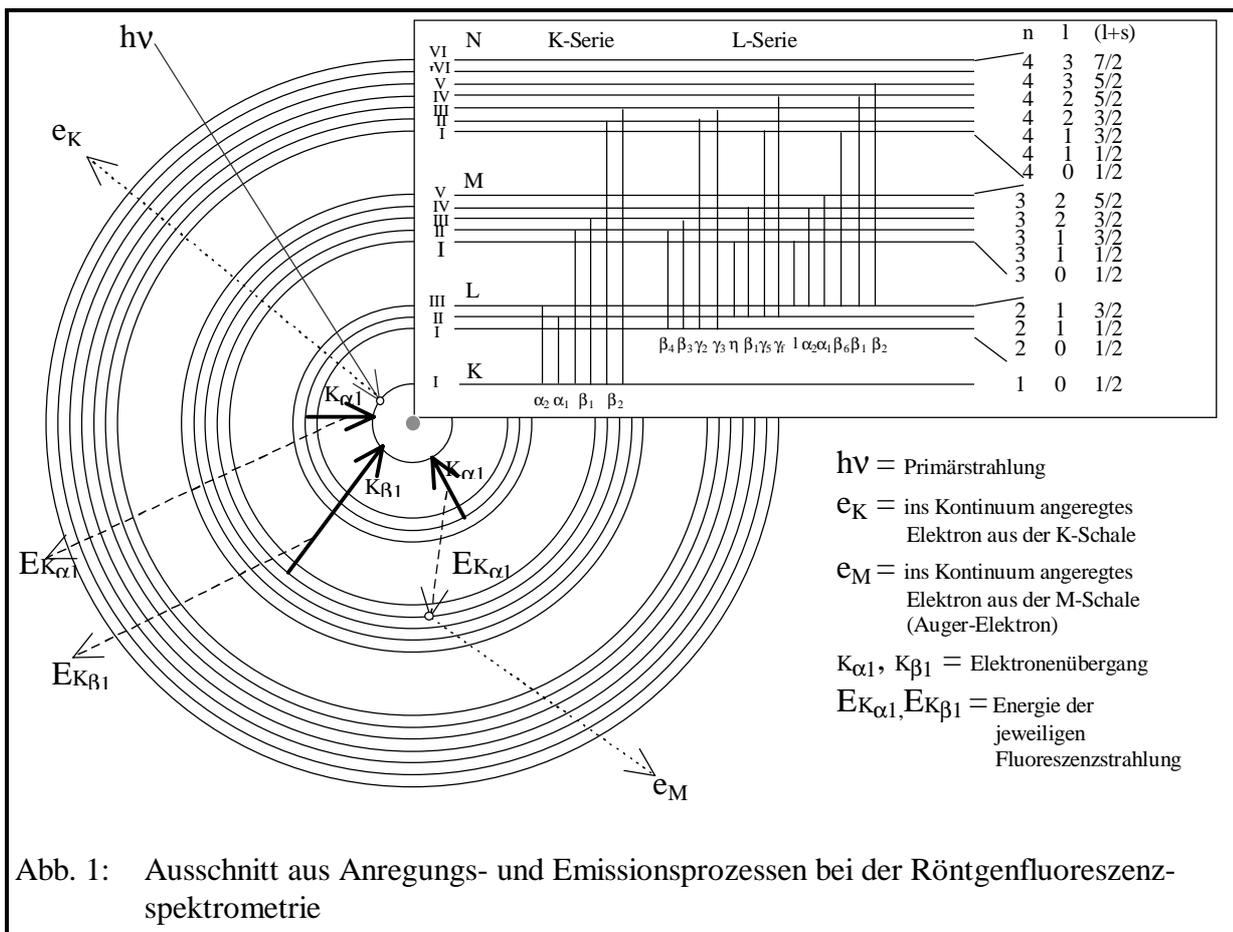
Durch energiereiche Strahlung können kernnahe Elektronen aus den K-, L- oder M-Schalen des Atoms energetisch angeregt werden. Ist die Übertragung des Energiebetrages bei der Bestrahlung größer als die Bindungsenergie vom Elektron zum Kern, kann dieses bis ins Kontinuum angehoben werden. Der ionisierte Zustand hält bis zu ca. 10^{-8} Sekunden an, bevor andere Elektronen aus Schalen höherer Quantenzahl die Leerstellen auffüllen. Bei diesem Vorgang des Wiederauffüllens wird Energie in Form eines Röntgenquants emittiert, und man spricht von Röntgenfluoreszenzstrahlung.

Die Energie des frei werdenden Röntgenquants entspricht der Energiedifferenz aus dem Elektronensprung zwischen den Energieniveaus ($n_2 \rightarrow n_1$). Die emittierte Röntgenstrahlung ist für jedes Element spezifisch und wird daher auch als charakteristische Röntgenstrahlung bezeichnet. Nach dem MOSELEYschen Gesetz hängt die Wellenlänge λ der emittierten Strahlung von der Ordnungszahl Z des bestrahlten Elementes in folgender Weise ab (MARKOWICZ et al., 1993):

$$\frac{1}{\lambda_{n_2 \rightarrow n_1}} = R_H \cdot \left(\left(\frac{1}{n_1^2} \right) - \left(\frac{1}{n_2^2} \right) \right) \cdot (Z - \sigma)^2 \tag{4}$$

- R_H = RYDBERG-Konstante ($1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$)
- n = Hauptquantenzahl der Energieniveaus
- Z = Ordnungszahl
- σ = Abschirmungskonstante

Röntgenstrahlung entsteht durch Einwirkung energiereicher Strahlung auf Materie. In Abb. 1 werden die grundlegenden Prozesse dargestellt, die bei der Anregung durch energiereiche Strahlung auftreten können.



Ist, wie in Abb. 1 dargestellt, die Energie ($h\nu$) der eintreffenden Primärstrahlung größer als die Bindungsenergie eines Elektrons aus der K-Schale, so wird das Elektron e_K ins Kontinuum angeregt, es entsteht eine Fehlstelle und die K-Schale ist ionisiert.

Die Ionisierung wird durch Auffüllen der Fehlstelle mit einem Elektron höherer Hauptquantenzahl aufgehoben. Je nachdem, aus welcher Schale das Elektron ins Kontinuum angeregt wurde und welchen Ursprungs das auffüllende Elektron ist, findet eine eindeutige Zuordnung der emittierten charakteristischen Strahlung statt. Es gibt zwei Schreibweisen, mit denen die charakteristische Strahlung eines Elementes eindeutig beschrieben werden kann. Zum einen nach der SIEGBAHN- und zum anderen nach der IUPAC-Nomenklatur (International Union of Pure and Applied Chemistry). Wird zum Beispiel die Ionisierung der K-Schale durch Elektronen höherer Quantenzahlen aufgehoben und dabei die Energien E_K bestimmter Wellenlängen emittiert, spricht man bei dem daraus resultierenden Linienspektrum von der K-Serie. Reicht die Energie der Primärstrahlung nicht für die Ionisierung der K-Schale, sondern werden Elektronen aus der L-Schale (E_L) angeregt, wird das resultierende Linienspektrum als L-Serie bezeichnet. Das Auffüllen kann durch Elektronen aus unterschiedlichen Schalen erfolgen, und es werden Fluoreszenzstrahlungen unterschiedlicher Wellenlänge emittiert.

Eine Unterscheidung erfolgt nach SIEGBAHN für jede Serie durch griechische Indizes, wobei die intensivitätsstärkste Linie mit α , die nächst stärkere mit β usw. bezeichnet wird (siehe Abb. 1). Bei hochauflösenden Meßanordnungen können noch weitere Aufspaltungen erkannt werden, die mit Hilfe natürlicher Zahlen unterteilt werden. Das Intensitätsverhältnis von K_{α} - zu K_{β} -Linien wird für jedes Element durch den jeweiligen Gewichtungsfaktor g angegeben:

$$g = \frac{I(K_{\alpha})}{I(K_{\beta})} \quad (5)$$

In Tab. 1 sind die jeweiligen Nomenklaturen nach SIEGBAHN und nach IUPAC für die verschiedenen Elektronenübergänge aufgeführt.

Tab. 1: Gegenüberstellung der SIEGBAHN- und IUPAC-Nomenklatur für verschiedene Elektronenübergänge bei der Röntgenfluoreszenz (JENKINS et al., 1991)

SIEGBAHN	IUPAC	SIEGBAHN	IUPAC	SIEGBAHN	IUPAC	SIEGBAHN	IUPAC
$K_{\alpha 1}$	K-L ₃	$L_{\alpha 1}$	L ₃ -M ₅	$L_{\beta 10}$	L ₁ -M ₄	$L_{\gamma 8}^I$	L ₂ -N ₆₍₇₎
$K_{\alpha 2}$	K-L ₂	$L_{\alpha 2}$	L ₃ -M ₄	$L_{\beta 15}$	L ₃ -N ₄	L_{η}	L ₂ -M ₁
$K_{\beta 1}$	K-M ₃	$L_{\beta 1}$	L ₂ -M ₄	$L_{\beta 17}$	L ₂ -M ₃	LI	L ₃ -M ₁
$K_{\beta 2}^I$	K-N ₃	$L_{\beta 2}$	L ₃ -N ₅	$L_{\gamma 1}$	L ₂ -N ₄	Ls	L ₃ -M ₃
$K_{\beta 2}^{II}$	K-N ₂	$L_{\beta 3}$	L ₁ -M ₃	$L_{\gamma 2}$	L ₁ -N ₂	Lt	L ₃ -M ₂
$K_{\beta 3}$	K-M ₂	$L_{\beta 4}$	L ₁ -M ₂	$L_{\gamma 3}$	L ₁ -N ₃	Lu	L ₃ -M _{6,7}
$K_{\beta 4}^I$	K-N ₅	$L_{\beta 5}$	L ₃ -O _{4,5}	$L_{\gamma 4}$	L ₁ -O ₃	Lv	L ₂ -N ₆₍₇₎
$K_{\beta 4}^{II}$	K-N ₄	$L_{\beta 6}$	L ₃ -N ₁	$L_{\gamma 4}^I$	L ₁ -O ₂	$M_{\alpha 1}$	M ₅ -N ₇
$K_{\beta 4x}$	K-N ₄	$L_{\beta 7}$	L ₃ -O ₁	$L_{\gamma 5}$	L ₂ -N ₁	$M_{\alpha 2}$	M ₅ -N ₆
$K_{\beta 5}^I$	K-M ₅	$L_{\beta 7}^I$	L ₃ -N _{6,7}	$L_{\gamma 6}$	L ₂ -O ₄	M_{β}	M ₄ -N ₆
$K_{\beta 5}^{II}$	K-M ₄	$L_{\beta 9}$	L ₁ -M ₅	$L_{\gamma 8}$	L ₂ -O ₁	M_{γ}	M ₃ -N ₅

Die Anzahl der Elektronen in der Atomhülle hängt von der Ordnungszahl Z ab. Für die Besetzung der Schalen gilt das PAULI-Prinzip. Jedes Elektron läßt sich anhand von vier Quantenzahlen charakterisieren. Die Hauptquantenzahl n bezeichnet die Elektronenschale ($n = 1$ ist die K-Schale, $n = 2$ ist die L-Schale), die Drehimpulsquantenzahl l hat Werte von 0 bis $n-1$ ($l = 0$ entspricht einem s-Orbital, $l = 1$ einem p-Orbital usw.), die magnetische Quantenzahl m hat Werte von 0 und $\pm l$ und die Spinquantenzahl s Werte von $+1/2$ oder $-1/2$. Nach den Auswahlregeln der Quantenmechanik sind nicht alle Quantenübergänge erlaubt. Es gilt:

$$\Delta n \neq 0, \quad \Delta l = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta(l+s) = 0 \text{ oder } \pm 1 \quad (6)$$

AUGER-Effekt und Fluoreszenzausbeute

Nachdem ein Elektron aus einer kernnahen Schale ins Kontinuum angeregt wurde, befindet sich das Atom in einem ionisierten Zustand. Die Fehlstellen werden durch Übergänge von Elektronen höherer Energie ausgeglichen, wobei eine Energie definierter Wellenlänge emittiert wird. Diese Energie kann auf zwei konkurrierenden Wegen freigesetzt werden. Zum einen auf direktem Wege als Röntgenphoton ohne Wechselwirkungen innerhalb des Atoms, zum anderen als AUGER-Elektron, wobei das emittierte Röntgenphoton innerhalb des Atoms andere Elektronen aus energetisch höher gelegenen Schalen anregt und seine Energie dadurch absorbiert wird (siehe Abb. 1, e_M).

Die Wahrscheinlichkeit für ein Röntgenphoton, das Atom auf direktem Wege zu verlassen, ohne von anderen Elektronen absorbiert zu werden, wird als Fluoreszenzausbeute (ω) angegeben. Es gilt:

$$\omega = \frac{I_S}{n_{h\nu}} \quad (7)$$

$n_{h\nu}$ ist die Anzahl der erzeugten primären Photonen, die sich aus der Summe der emittierten und im Atom absorbierten Photonen ergibt. I_S ist dabei die absolute Anzahl der charakteristischen Sekundärphotonen, die von einer Probe emittiert werden. Für jede Schale wird eine eigene Fluoreszenzausbeute angegeben. Für die K-Schale ergibt sich die Fluoreszenzausbeute ω_K aus der Summe aller Photonen I_{S_K} , die innerhalb eines Zeitintervalls beim Auffüllen der K-Schale von dem Atom emittiert werden, dividiert durch die in der gleichen Zeit entstandenen Fehlstellen N_K . Es gilt:

$$\omega_K = \frac{I_{S_{K-L_3}} + I_{S_{K-L_2}} + I_{S_{K-M_3}} + \dots}{N_K} = \frac{\Sigma(I_{S_K})}{N_K} \quad (8)$$

Für höhere Atomshalen lassen sich die Fluoreszenzausbeuten in ähnlicher Weise berechnen. Es ist zu beachten, daß höhere Schalen entartet sind und eine mittlere Fluoreszenzausbeute aus den gemittelten Fluoreszenzausbeuten der einzelnen Unterschalen berechnet wird. Zusätzlich können innerhalb von Unterschalen mit der selben Quantenzahl Umlagerungen von Elektronen stattfinden, wobei dann keine Strahlung emittiert wird (COSTER-KRONIG-Umlagerung).

Bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie gibt es mehrere bedeutende Teilbereiche. Zunächst muß eine energiereiche Strahlung, die Primärstrahlung, zur Anregung der Elektronen im Atom erzeugt werden. Diese Primärstrahlung besteht entweder aus Elektronen-, Gamma- oder Röntgenstrahlen und regt die Elemente in der Probe zur Sekundärstrahlung in Form von Röntgenfluoreszenzstrahlung an. Die elementspezifische Sekundärstrahlung wird anschließend im Detektor aufgenommen und elektronisch verarbeitet. Die Zuordnung der gemessenen Intensitäten zu den jeweiligen Elementen und der Zusammenhang zwischen Konzentration und Intensität erlaubt eine quantitative Analyse der Elemente.

2.1.2 Anregung zur Fluoreszenzstrahlung

Die Anregung der Probe zur Emission von Röntgenstrahlung kann mit Hilfe von verschiedenen Quellen erfolgen, wie z. B. durch energiereiche Strahlung oder Teilchen. Ionenstrahlen aus Protonen (H^+ , He^+ -Ionen) oder Alphateilchen ermöglichen eine Anregung durch Partikel. Diese Art der Anregung nennt man PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Die Probe wird hierfür z. B. in die unmittelbare Nähe eines Teilchenbeschleunigers gebracht, wo Energien zwischen 1 und 4 MeV genutzt werden können. Diese Methode ist auf Grund seiner energiereichen Anregungsstrahlung sehr nachweisstark (RAITH et al. 1977).

Eine andere energiereiche Anregungsquelle ist die Synchrotron-Strahlung aus Speicherringen, wie z. B. dem HASYLAB (Hamburger Synchrotron Labor) beim Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg. Hochbeschleunigte Elektronen oder Photonen mit Energien von mehreren GeV werden im Speicherring mit Hilfe von Magneten in der Bahn gehalten. In den Kurven wird der Strahl auf Grund der enger liegenden Magneten beschleunigt, und es entsteht energiereiche Strahlung, die an definierten Stellen außerhalb des Speicherringes, den sog. „Beam-lines“, für analytische Zwecke genutzt werden kann (JONES 1989). Mit Hilfe der Anregung durch Synchrotronstrahlung (SYRFA) können auch schwere Elemente, wie z. B. Blei, noch optimal zur Fluoreszenzstrahlung angeregt werden. Es ist sogar notwendig, die energiereiche Strahlung zu begrenzen, da für die Röntgenfluoreszenzanalyse meist nur Energien bis 80 keV benötigt werden. Mit Hilfe von Kollimatoren werden die Strahlen gebündelt und bestimmte Energiebereiche ausgeblendet.

Ein weiterer wichtiger Aspekt neben der Gesamtanalyse von Proben ist die Mikroanalyse (Microbeam) von Oberflächen heterogener Zusammensetzung mit Auflösungen im μm -Bereich. Diese hochauflösende Methode arbeitet mit einem gebündelten Elektronenstrahl im Vakuum (EMA = Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analysator). TREIGER et al. (1993) berichten über die Analyse einzelner Aerosolpartikel, die auf Filtern gesammelt und anschließend mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDAX) bei einer Auflösung von $2,5 \mu\text{m}$ analysiert wurden. Bei der EDAX werden aus einer Glühkathode Elektronen emittiert und direkt zum Probenmaterial hin beschleunigt. Die Probe muß mit dem Probenhalter, der als Anode geschaltet ist, elektrisch leitend verbunden sein. Dafür bedarf es einer speziellen Probenvorbereitung, bei der die Proben mit Kohlenstoff oder Gold belegt werden („sputtern“). Bei dieser Analysenmethode können besonders leichte Elemente wie F, Mg, Al und K gut zur Fluoreszenzstrahlung angeregt werden. Die an der Glühkathode emittierten Elektronen werden beim Auftreffen auf die Probe bereits in den ersten μm abgebremst. Dies hat einen hohen Bremsstrahlungsuntergrund zur Folge (s. S. 11 ff.). Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls ist diese Untersuchungsmethode auf Probenoberflächen begrenzt.

Zur Anwendung in der Röntgenfluoreszenzanalyse kommen auch niederenergetische Strahlungen, die von Radioisotopen wie z. B. ^{55}Fe (HOFFMANN et al., 1983), ^{109}Cd (RHODES et al., 1982) oder ^{241}Am (WEDLER, 1987) emittiert werden. Da die zerstörungsfreie Röntgenfluoreszenzanalyse mit Hilfe von Isotopen ohne zusätzliche Stromversorgung unter atmosphärischen Bedingungen arbeitet und fast ohne Probenvorbereitung auskommt, kann sie hervorragend als chemischer Sensor in transportablen Geräten eingesetzt werden.

PIOREK stellte 1994 ein transportables Gerät mit Anregung über Radioisotope für die Analyse von auf Filtern abgeschiedenen Aerosole vor. Auf Grund der geringen Anregungsenergie und den damit verbundenen hohen Nachweisgrenzen ist diese Methode jedoch auf Proben von Industriegebieten und Ballungsräumen limitiert.

Die am häufigsten eingesetzten Anregungsquellen in der Röntgenfluoreszenzanalyse sind Röntgenröhren mit unterschiedlichen Anodenmaterialien, wie Rh, Mo, W, Cr, Sc, Ag, Pt oder Au. Nach ihrem Aufbau werden sie in Seiten- oder Endfensterröhren unterschieden. In Abb. 2 ist der schematische Aufbau einer Seitenfenster-Röntgenröhre dargestellt.

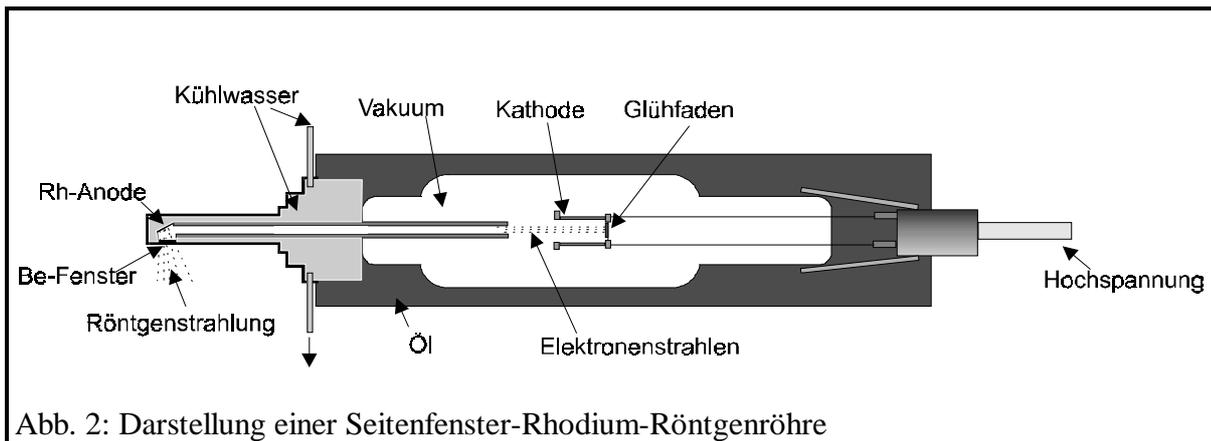


Abb. 2: Darstellung einer Seitenfenster-Rhodium-Röntgenröhre

Der evakuierte Glaskörper mit dem angeschmolzenen Anodenträger ist in einem ölgefüllten Metallgehäuse eingelassen und wird mit Wasser gekühlt. Über einen Röntgengenerator werden Spannungen zwischen 20 und 200 kV und Ströme von 5 bis 80 mA bei maximaler Leistung bis zu 3 kW erzeugt. In der Röntgenröhre werden durch die angelegte Hochspannung Elektronen aus der Glühkathode emittiert und zur Anode hin beschleunigt. Treffen die beschleunigten Elektronen auf das Anodenmaterial, wird die kinetische Energie der Elektronen durch Wechselwirkung mit den Atomen des Anodenmaterials zur Emission der charakteristischen Strahlung (siehe Kapitel 2.1.1) und der Kontinuumstrahlung - der sog. Bremsstrahlung - vom Anodenmaterial genutzt. Sie wird durch Abbremsen von hochbeschleunigten Elektronen im elektrischen Feld der Atomkerne der bestrahlten Materie erzeugt.

Abb. 3 zeigt den Verlauf der Kontinuumstrahlung einer Rhodium-Röhre bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen. Zusätzlich sind die charakteristischen Emissionslinien der Elemente Sm, Rh und Ti eingetragen. Haben die Elektronen ihre gesamte kinetische Energie abgegeben, ist die kurzwellige Grenze λ_{\min} erreicht. Nach DUANE-HUNT (1912) läßt sich die Wellenlänge der kurzwelligen (hochenergetischen) Grenze λ_{\min} durch die folgende direkte Beziehung zur angelegten Spannung [kV] berechnen:

$$\lambda_{\min} = \frac{1,239}{kV} \quad (9)$$

Es besteht Übereinstimmung mit Gleichung (2), berechnet aus der PLANCK-EINSTEIN-Beziehung.

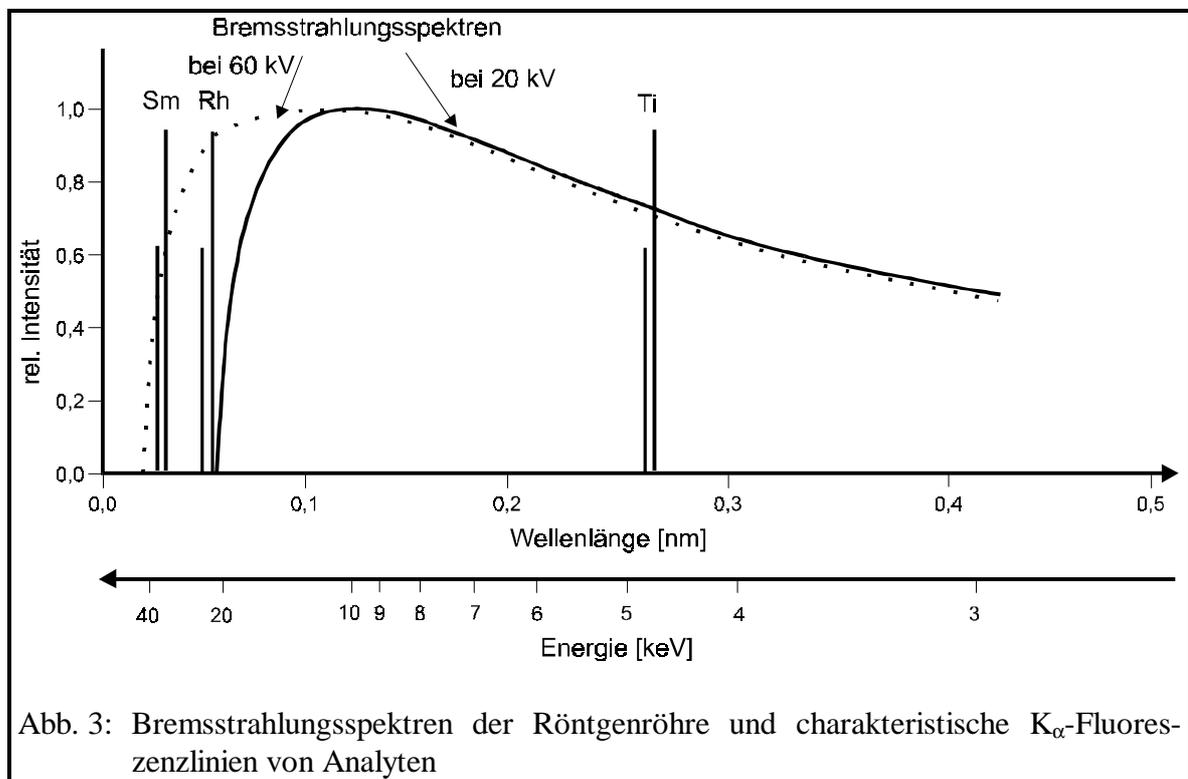
Die Bremsstrahlung macht einen Großteil des Untergrundes im Röntgenspektrum aus und kann durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung beeinflusst werden. Je höher die Beschleunigungsspannung, desto kleiner wird auch λ_{\min} .

Die spektrale Häufigkeitsverteilung $I(\lambda)d\lambda$ der Röntgenquanten in der Bremsstrahlung ist von der Ordnungszahl Z des Anodenmaterials und vom Röhrenstrom i abhängig. Sie wird durch die KRAMERsche Formel in der folgenden Form beschrieben:

$$I(\lambda)d\lambda = k \cdot i \cdot Z \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (10)$$

$I(\lambda)d\lambda$ = spektrale Häufigkeitsverteilung, k = Konstante, i = Röhrenstrom, Z = Ordnungszahl

Die in Abb. 3 zusätzlich dargestellten charakteristischen K_{α} -Fluoreszenzlinien der Analyte Ti und Sm neben den K_{α} -Fluoreszenzlinien und dem Bremsstrahlungsspektrum einer Rh-Röntgenröhre zeigen, daß mit der Bremsstrahlung bei einer Anregungsspannung von 60 kV Elemente angeregt werden können, die für die charakteristische Röntgenstrahlung der Rh-Röhre energetisch zu hoch liegen. Dies gilt beispielsweise für Samarium, das als Sekundärtarget eingesetzt werden kann.



Die gesamte emittierte Intensität (I) einer Röntgenröhre ist proportional zur Summe der Fläche unter der Kurve der Bremsstrahlung zuzüglich ihrer charakteristischen Strahlung. Sie ist eine Funktion der angelegten Spannung V (in Volt), der Stromstärke i (in Ampere), der Ordnungszahl Z des Anodenmaterials und einer Proportionalitätskonstanten K ($1,4 \cdot 10^{-9}$).

Es gilt:

$$I = KiZV^2 \quad (11)$$

Bei einer angelegten Spannung von 45 kV und einem Strom von 30 mA beträgt die emittierte Intensität einer Rhodium-Röntgenröhre ($Z = 45$) ca. 3,8 W. Die zugeführte Energie beträgt hingegen 1350 W (45 kV x 0,030 A). Die Differenz zwischen zugeführter und emittierter Energie wird in Form von Wärme abgegeben, daher muß die Röhre gekühlt werden.

2.1.3 Schwächung der Röntgenstrahlung

Wenn ein monochromatischer Röntgenstrahl der Wellenlänge λ mit der Intensität I_0 auf Materie trifft, wird durch Streuung und Absorption eine Schwächung zur geringeren Intensitäten I_x erfolgen. Der Intensitätsverlust durch eine infinitesimal dünne Schicht der Dicke dx ergibt sich zu

$$dI = -\mu_l I_0 dx \quad (12)$$

mit μ_l als linearen Schwächungskoeffizienten des Materials für die Wellenlänge λ . Um die Intensitätsschwächung I_x in einer endlichen Schicht x zu erhalten, wird Gleichung (12) integriert und man erhält das LAMBERT-BEERSche Gesetz der folgenden Form:

$$I_x = I_0 e^{-\mu_l x} \quad (13)$$

Der lineare Schwächungskoeffizient μ_l gibt für eine definierte Fläche den Intensitätsverlust pro Zentimeter durchstrahlten Materials an und hat die Einheit [cm^{-1}]. In der Röntgenfluoreszenz wird die Schwächung pro Masse verwendet, wobei die Dichte ρ mit einbezogen werden muß. Es ergibt sich der sog. Massenschwächungskoeffizient (MSK)

$$\mu = \frac{\mu_l}{\rho} \quad (14)$$

mit der Einheit cm^2/g . Aus den Gleichungen (13) und (14) folgt:

$$I_x = I_0 e^{-\mu \rho x} \quad (15)$$

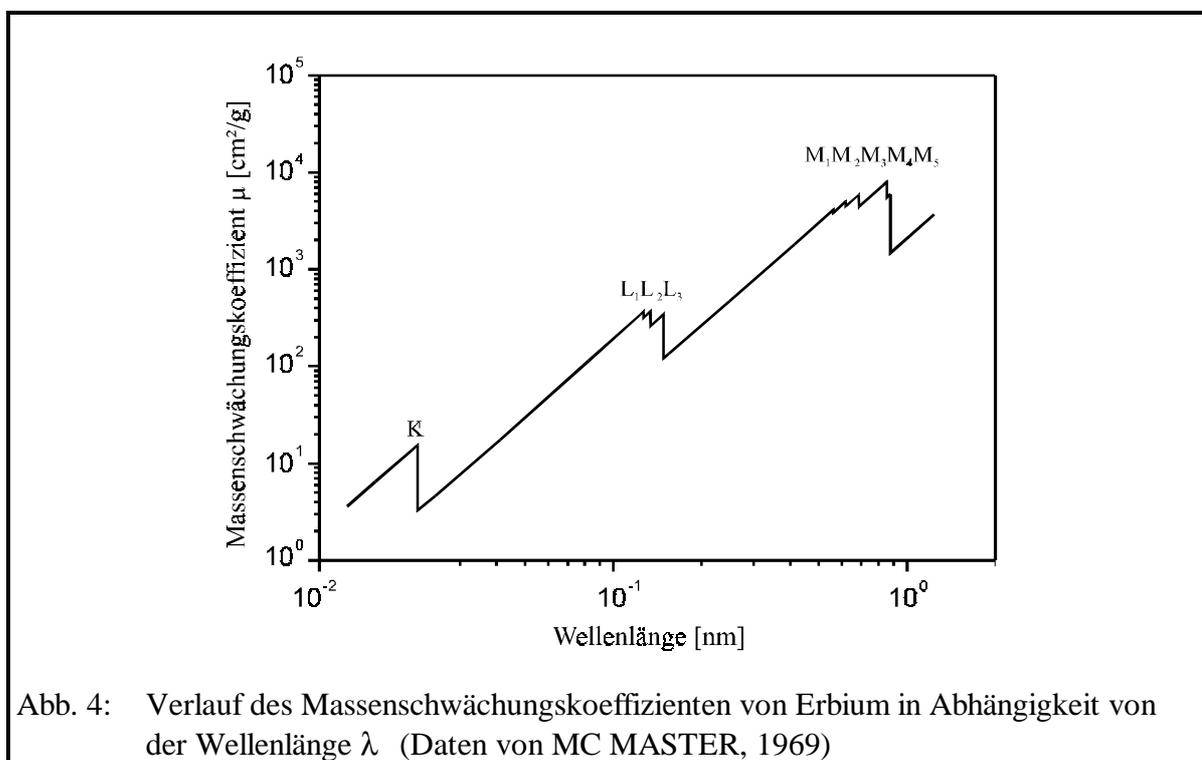
Sind in einer Probe mehrere Elemente vorhanden, so kann durch Aufsummieren des MSK für jedes einzelne Element (i) unter besonderer Berücksichtigung seines Massenanteils C_i der Massenschwächungskoeffizient für die gesamte Probe (μ_G) bestimmt werden:

$$\mu_G = \sum_i C_i \mu_i \quad (16)$$

Der MSK μ ist für jedes Element charakteristisch und hängt von der einfallenden Wellenlänge λ ab. In Abb. 4 ist der schematische Verlauf des Massenschwächungskoeffizienten von Erbium in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Es sei an dieser Stelle auf die doppelt logarithmische Darstellung in der Grafik hingewiesen. Abnehmende Wellenlängen bedeuten zunehmende Energien der Röntgenphotonen und bewirken zunächst einen exponentiell abfallenden MSK.

Bei einer hinreichend kleinen Wellenlänge kommt es durch Tiefenionisation in den Elementatomen der Probe zu einem sprunghaften Anstieg des MSK. Der Kurvenverlauf wird danach exponentiell abfallend fortgesetzt, bis in der nächsten Schale erneut Tiefenionisation auftritt.

An Stellen, an denen Tiefenionisation auftritt, erhält man die sog. Absorptionskanten. Für jede Schale eines Atoms erhält man je nach deren Entartung entsprechend viele Absorptionskanten. Für die K-Schale ergibt sich genau eine Absorptionskante, für die L-Schale ergeben sich bereits drei Absorptionskanten und für die M-Schalen fünf Absorptionskanten. Der Verlauf des MSK in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist in Abb. 4 beispielhaft für das Element Erbium dargestellt (Daten von MC MASTER, 1969).



Der Zusammenhang zwischen dem MSK eines Elementes, seiner Ordnungszahl Z und der einfallenden Wellenlänge λ wird nach HAHN-WEINHEIMER (1995) näherungsweise durch die Beziehung $\mu \approx Z^4 \cdot \lambda^3$ beschrieben. Eine detailliertere Gleichung geben DALTON und GOLDAK (1969) mit $\mu \approx b Z^k \lambda^n$. Je nach Ordnungszahl Z des betrachteten Elementes und Wellenlänge λ der anregenden Strahlung gelten für b , k und n die in Tab. 2 angegebenen Werte.

Tab. 2: Experimentelle Daten der Konstanten b und Exponenten k und n für $\mu \approx bZ^k \cdot \lambda^n$

Ordnungszahl Z	Wellenlängenbereich λ	b	k	n
22 - 29	$\lambda < \text{K-Abs.Kante}$	0,01603	2,668	2,750
22 - 29	$\text{K-Abs.Kante} < \lambda < \text{L}_I\text{-Abs.Kante}$	0,0003746	3,163	2,784
59 - 68	$\text{K-Abs.Kante} < \lambda < \text{L}_I\text{- Abs.Kante}$	0,001216	2,827	2,644

2.1.4 COMPTON- und RAYLEIGH-Streuung

Die Schwächung der Strahlungsintensität wird durch zwei Prozesse hervorgerufen: durch die Absorption und durch die Streuung. Der Massenschwächungskoeffizient ist somit die Summe aus photoelektrischem Massenschwächungskoeffizienten τ , der bei Absorption durch den photoelektrischen Effekt auftritt, und der Streuung ξ . Als photoelektrischen Effekt bezeichnet man den Vorgang bei der Fluoreszenz, bei dem eintretende Photonen die Elektronen in den Schalen anregen und entweder als charakteristische Strahlung oder als AUGER-Elektronen emittiert werden (siehe Kapitel 2.1.1).

Streuung tritt auf, wenn einfallende Röntgenquanten an mehr oder weniger stark gebundenen Elektronen der Atome reflektiert werden. Man unterscheidet zwei Arten von Streuung, die COMPTON- (ξ_C) und die RAYLEIGH-Streuung (ξ_R). Bei der RAYLEIGH-Streuung trifft ein Photon auf ein fest gebundenes Elektron eines Atoms in der Probe. Das fest gebundene Elektron nimmt keine kinetische Energie des Photons auf, und das Atom wird folglich weder ionisiert noch energetisch angeregt. Das auftreffende Photon wird bei der RAYLEIGH-Streuung mit unveränderter Frequenz und einer konstruktiven Phasenverschiebung gestreut. Der Anteil der als kohärent bezeichneten RAYLEIGH-Streuung nimmt mit sinkender Energie des Photons und mit steigender Ordnungszahl des bestrahlten Elementes zu.

COMPTON-Streuung tritt auf, wenn ein Photon auf ein äußeres, locker gebundenes Elektron im Analytatom trifft und infolge eines elastischen Stoßes einen Teil seiner Energie an das Elektron abgibt. Die Wellenlänge des Photons wird dabei zu längeren Wellenlängen hin verschoben, und man spricht von einer inkohärenten Streuung. Der Anteil an inkohärenter Streuung nimmt mit steigender Strahlungsenergie des Photons und mit sinkender Masse des Analyten zu.

Die Verschiebung der Wellenlänge des Photons bei der COMPTON-Streuung ergibt sich zu

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\varphi) \quad (17)$$

mit h als PLANCKsches Wirkungsquantum, m_0 als Restmasse des Elektrons und c als Lichtgeschwindigkeit. Für einen Winkel zwischen eintretender und reflektierter Strahlung von $\varphi = 90^\circ$, wie er in vielen kommerziellen Geräten vorliegt, ergibt sich aus Gleichung (17) eine Verschiebung der Wellenlänge um $\Delta\lambda = 2,42631 \times 10^{-3}(1 - \cos\varphi) = 0,00242631 \text{ nm}$ zu höheren Wellenlängen hin.

MARKOWICZ bestimmt die Energieänderung des Photons nach folgender Gleichung:

$$\Delta E = h\nu_0 - h\nu = h\nu_0 \frac{\gamma(1 - \cos\varphi)}{1 + \gamma(1 - \cos\varphi)} \quad , \quad (18)$$

wobei $\gamma = \frac{h\nu_0}{m_0c^2}$ und ν_0 die Frequenz des einfallenden Photons sind.

In Abb. 5 wird das Röntgenfluoreszenzspektrum eines Standard-Aerosol-Quarzfaser-Filters gezeigt, wobei zur Anregung ein Palladium-Sekundärtarget eingesetzt wurde. Deutlich zu sehen ist die Pd-Streustrahlung. Die RAYLEIGH-Streupeaks von Pd- $K\alpha$ und Pd- $K\beta$ liegen bei 21,174 keV bzw. 23,815 keV. Die COMPTON-Streupeaks von Pd- $K\alpha$ und Pd- $K\beta$ liegen zu niedrigeren Energien verschoben bei 20,213 keV bzw. 22,720 keV. Aus dem Verhältnis von COMPTON- zu RAYLEIGH-Strahlung (inkohärent/kohärent) läßt sich ableiten, was für eine Matrix in der Probe vorliegt (siehe auch Kapitel 2.1.8). Wie bereits erwähnt, nimmt die inkohärente Compton-Streustrahlung zu leichteren Elementen hin zu. Je größer der COMPTON-Peak im Verhältnis zum RAYLEIGH-Peak ist, desto leichter ist die Probematrix. Bei Quarzfaserfiltern, die mit Partikeln belegt wurden, handelt es sich immer um eine leichte Matrix (vergleiche Kapitel 2.1.8).

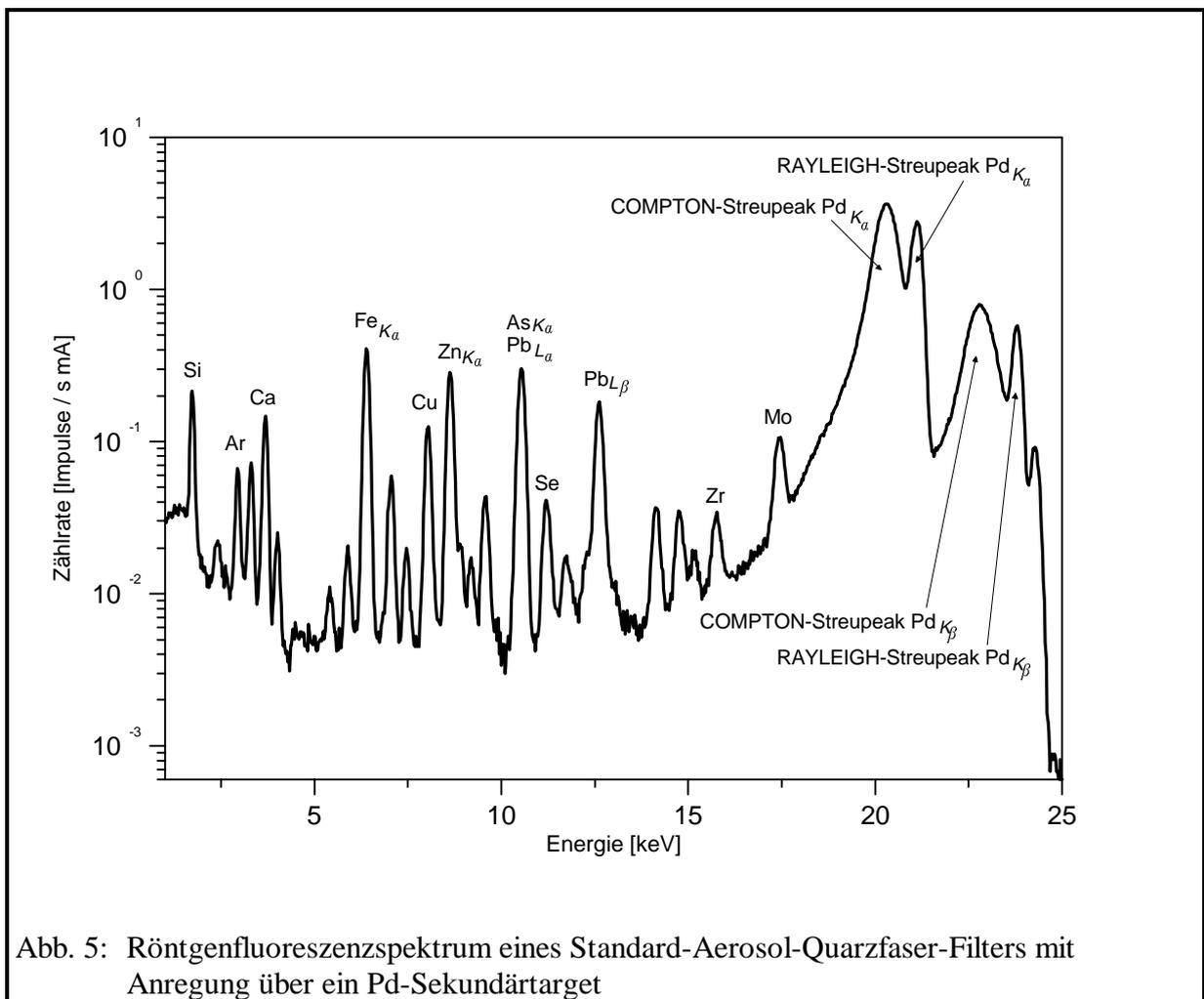


Abb. 5: Röntgenfluoreszenzspektrum eines Standard-Aerosol-Quarzfaser-Filters mit Anregung über ein Pd-Sekundärtarget

Bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie sind sowohl die primären als auch die sekundären Fluoreszenzstrahlungen zu betrachten, also auch deren Streuung und Einfluß auf den Photoelektrischen Effekt. Die Interaktionen zwischen RAYLEIGH-Streuung und Photoelektrischem Effekt, COMPTON-Streuung und Photoelektrischem Effekt und umgekehrt werden bei FERNANDEZ (1992) ausführlich beschrieben und sollen hier nicht weiter ausgeführt werden.

2.1.5 Anregung der Elemente in der Probe zur Fluoreszenzstrahlung

Ein Spektrum, wie es in Abb. 5 zu sehen ist, resultiert aus den oben genannten Anregungs- und Streuprozessen in der Probe. Die Strahlungsgeometrie von anregender Primärstrahlung und daraus resultierender Fluoreszenzstrahlung wird in Abb. 6 schematisch dargestellt. Beim Eindringen von monochromatischer Primärstrahlung I_{p0} in eine unendlich dicke Schicht unter dem

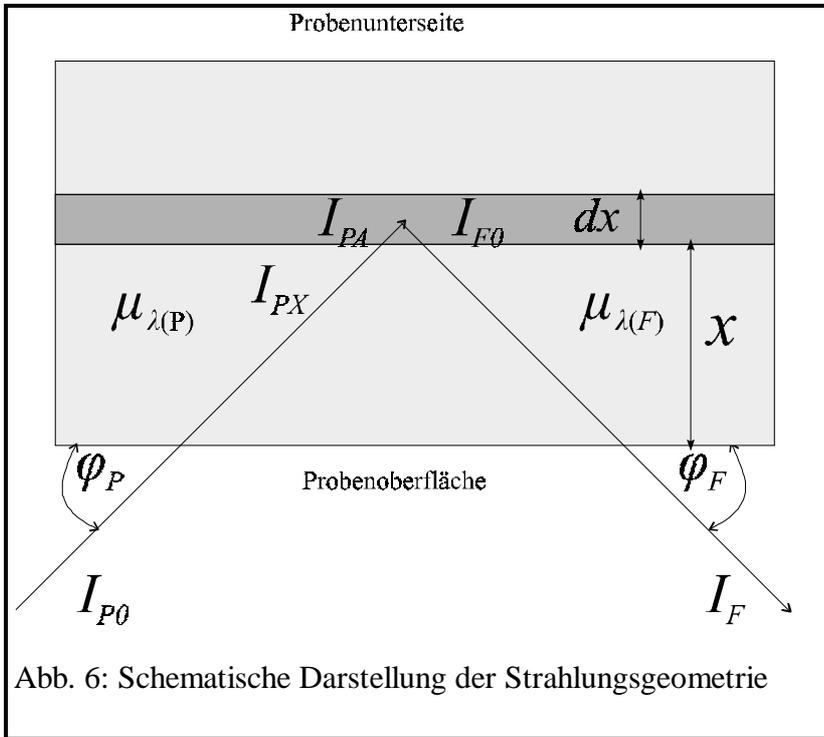


Abb. 6: Schematische Darstellung der Strahlungsgeometrie

Winkel φ_P in die Schichttiefe x der Probe, wo eine endlich dünne Probenschicht dx zur Fluoreszenzstrahlung ange-regt werden soll, erfolgt eine Schwächung von I_{p0} in Ab-hängigkeit vom Massenschwächungskoeffizienten $\mu_{\lambda(P)}$ der Probe. Die Eindring-tiefe der Röntgenstrahlen in das Probenmaterial ist abhän-gig von der eingesetzten Strahlungsenergie und dem Probenmaterial selbst. Je schwerer die Matrix einer Probe, desto größer ist die Massenschwächung und desto kleiner ist die Eindringtiefe der Primärstrahlung. Nach LACHANCE und CLAISSE (1995) ergibt sich unter Be-

rücksichtigung von Gl. (15) und (16) für die Intensität bei monochromatischer Primärstrahlung in der Tiefe x :

$$I_{PX} = I_{p0} e^{-\mu_{\lambda(P)} \rho \frac{1}{\sin \varphi_P} x} \quad (19)$$

Die Intensität der aus Schicht dx emittierten charakteristischen Fluoreszenzstrahlung I_{F0} von Element i ergibt sich aus dem Produkt der in Schicht dx ankommenden Primärstrahlungsintensität I_{PX} , dem in dx absorbierten Anteil monochromatischer Primärstrahlung I_{PA} und der Wahr-scheinlichkeit $W_{i\lambda}$, daß der absorbierte Anteil zur Emission einer bestimmten Linie führt. Der absorbierte Anteil der Primärstrahlung I_{PA} ist:

$$I_{PA} = C_i \mu_{i\lambda(P)} \rho dx \frac{1}{\sin \varphi_P} \quad (20)$$

$W_{i\lambda}$ ergibt sich aus der Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron im Atom i durch die einstrahlende Wellenlänge λ angeregt wird, ein Schalenübergang nach den Quantenregeln stattfindet und da-durch ein Photon ohne Auftreten eines AUGER-Effektes emittiert wird. Es gilt:

$$I_{F0} = I_{PX} \cdot I_{PA} \cdot W_{i\lambda} \quad (21)$$

Die Fluoreszenzstrahlung I_{F0} wird beim Austreten unter dem Winkel φ_F teilweise wieder in der Probe absorbiert. Für die tatsächlich aus der Probe austretende Fluoreszenzstrahlung I_F gilt Gleichung (19), wobei I_{P0} durch I_{F0} und $\sin \varphi_P$ durch $\sin \varphi_F$ ersetzt werden. Es ist zu berücksichtigen, daß die charakteristischen Photonen in alle Richtungen emittiert werden und nur ein Anteil von $\Omega/4\pi$ durch einen Kollimator oder eine Blende mit dem Öffnungswinkel Ω bis zum Detektor gelangt. Die Winkelabhängigkeit und der Einfluß der einzelnen Massenschwächungskoeffizienten kann durch die folgende Gleichung zu einem sog. effektiven Massenschwächungskoeffizienten μ_{eff} zusammengefaßt werden:

$$\mu_{eff} = \mu_{i\lambda(P)} \left(\frac{1}{\sin \varphi_P} \right) + \mu_{i\lambda(F)} \left(\frac{1}{\sin \varphi_F} \right) \quad (22)$$

Integriert man von der Probentiefe $x = 0$ bis $x = \infty$ und faßt konstante Werte zu einer element-spezifischen Proportionalitätskonstante $G_i = W_{i\lambda} \frac{\Omega}{4\pi} \left(\frac{1}{\sin \varphi_P} \right)$ zusammen, erhält man für die aus der Probe austretende Fluoreszenzstrahlung I_F :

$$I_F = G_i C_i \frac{I_{P0} \mu_{i\lambda}}{\mu_{eff}} \quad (23)$$

Bei einer polychromatischen Anregungsstrahlung erhält man durch Integration über den Wellenlängenbereich λ_{min} bis λ_{abs} für die Fluoreszenzstrahlungsintensität I_{Fpoly} :

$$I_{Fpoly} = G_i C_i \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{abs}} \frac{I_{P0} \mu_{i\lambda}}{\mu_{eff}} d\lambda \quad (24)$$

Alle Annahmen bis Gleichung (24) gelten nur für den Fall, daß die gesamte Anregung in der Probe ausschließlich durch die eintretende Primärstrahlung erfolgt. Für dünne Schichten, wie sie zum Beispiel bei aerosolbeladenen Filtermaterialien vorliegen sollten, ist diese Annahme ausreichend. Geht man aber von Mehrschichtsystemen aus, müssen Verstärkungseffekte durch Sekundäranregungen von charakteristischen Fluoreszenzstrahlen anderer Elemente innerhalb der Probe berücksichtigt werden. Die Fluoreszenzintensität I_{Fpoly} des Elementes i , resultierend aus der polychromatischen Anregungsstrahlung, wird durch Anregung der Sekundärstrahlung des Elementes j verstärkt und ergibt sich zu $I_{ijFpoly}$:

$$I_{ijFpoly} = G_i C_i \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{abs,j}} \frac{I_{P0} \mu_{i\lambda}}{\mu_{eff}} (\omega_{ij\lambda} C_j) d\lambda \quad (25)$$

mit

$$\omega_{ij\lambda} = \left[\left(0,5 \cdot W_{j\lambda} \mu_{i\lambda_j} \frac{\mu_{j\lambda}}{\mu_{i\lambda}} \right) \left(\left(\frac{1}{\mu_p \frac{1}{\sin \rho_p}} \right) \ln \left(1 + \frac{\left(\mu_p \frac{1}{\sin \rho_p} \right)}{\mu_{\lambda_j}} \right) \right) + \left(\left(\frac{1}{\mu_F \frac{1}{\sin \rho_F}} \right) \ln \left(1 + \frac{\left(\mu_F \frac{1}{\sin \rho_F} \right)}{\mu_{\lambda_j}} \right) \right) \right]_{\lambda_j} \quad (26)$$

Die Verstärkung der Fluoreszenzintensität von i durch die Fluoreszenzstrahlung von j setzt voraus, daß die einfallende Primärstrahlung eine kürzere Wellenlänge besitzt als die Absorptionskante von j . Weiterhin müssen die von j emittierten Fluoreszenzstrahlen kurzwelliger sein als die Absorptionskanten von i . Für eine tertiäre Anregung ließe sich eine ähnliche Formulierung aufstellen. Näheres dazu findet sich bei LACHANCE und CLAISSE (1995).

2.1.6 Matrixeffekte

Die gemessene Intensität eines Elementes in der Probe hängt neben seiner Konzentration entscheidend von der umgebenden Matrix ab. Die in den Kapiteln 2.1.3 bis 2.1.5 genannten Schwächungs-, Streu-, Absorptions- und Verstärkungseffekte gehören zu den Matrixeffekten, die die gemessene Intensität eines Elementes in der Probe beeinflussen können. Durch die Matrixelemente kann Absorption der einfallenden Primärstrahlung auftreten, so daß Elemente in tiefer gelegenen Schichten nicht vollständig angeregt werden.

Die charakteristische Fluoreszenzstrahlung des Analytelementes kann durch die Matrix innerhalb der Probe absorbiert werden, was zu einem Intensitätsverlust führen würde. Weiterhin kann das Analytelement durch die Fluoreszenzstrahlung von Matrixelementen zu einer zusätzlichen Fluoreszenzstrahlung angeregt werden. Dies würde beim Analytelement zu einer Intensitätsverstärkung führen. Für eine Kalibrierung sind somit Standardmaterialien, die in ihrer Matrix den zu analysierenden „realen Proben“ entsprechen, eine wichtige Voraussetzung für eine quantitative Analyse.

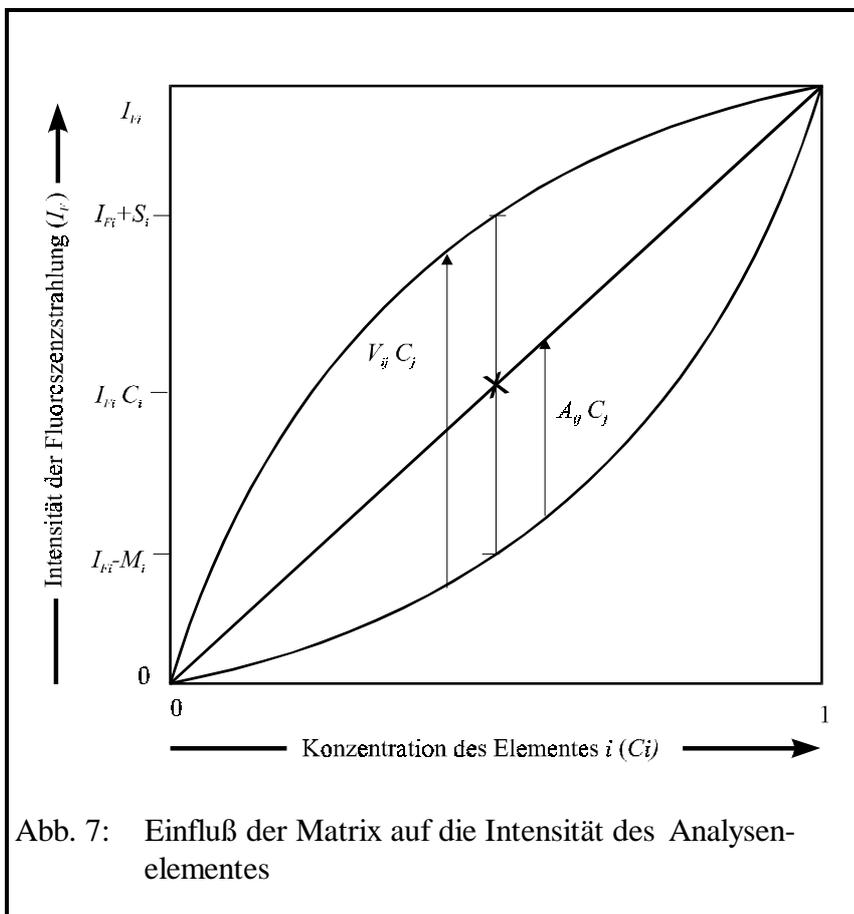


Abb. 7: Einfluß der Matrix auf die Intensität des Analyselementes

In Abb. 7 wird der Einfluß von Absorptions- und Verstärkungseffekten auf die gemessene Intensität bei unterschiedlichen Konzentrationen eines Elementes i in einer Matrix j schematisch dargestellt.

Sind keine Matrixeinflüsse vorhanden, erhält man zwischen der Konzentration des Elementes C_i und der gemessenen Fluoreszenzintensität I_F einen linearen Zusammenhang. Absorption (A_{ij}) in der Probe hat eine Schwächung der Intensität um den Faktor M_i zur Folge, Verstärkungseffekte (V_{ij}) durch Sekundäranregung bewirken eine Zunahme der Intensität um den Faktor S_i .

2.1.7 Kalibriermodelle

In der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Zusammensetzung der Probe über die gemessenen Intensitäten für jedes Element bestimmt. Die Intensität ist dabei durch die pro Zeiteinheit im Detektor erhaltene Zählrate definiert. Sie kann zusätzlich auf weitere Parameter wie z. B. die Stromstärke normiert werden. Die Konzentration des Analyten ist eine Funktion seiner Zählrate und der Konzentration der Matrixelemente. Für eine korrekte Kalibrierung ist es notwendig, die Matrix der Probe genauer zu bestimmen oder sie über theoretische Ansätze näherungsweise zu berechnen. Eine Kalibrierung für ein Element unter Berücksichtigung der Matrixeffekte auf rein theoretischer Basis ist möglich, wenn alle Parameter der Analysemethode und der Probenzusammensetzung bekannt sind.

2.1.7.1 Fundamentalparameter-Methode

Bereits 1955 und 1958 erstellte SHERMAN eine theoretische Herleitung der Fluoreszenzintensitäten in unterschiedlichen Proben für den Fall, daß alle Parameter des Röntgenfluoreszenzspektrometers und der zu analysierenden Probe bekannt sind. Die theoretisch berechneten Fluoreszenzintensitäten ergaben eine gute Übereinstimmung mit den von ihm experimentell ermittelten Daten. Ähnliche Ansätze zur theoretischen Bestimmung der Fluoreszenzintensität eines Elementes i in einer definierten Matrix j wurden von LACHANCE und TRAILL (1966), RASBERRY und HEINRICH (1974) und JENKINS (1979) gemacht. In den Ansätzen wurden die oben genannten Anregungs-, Verstärkungs- und Abschwächungseffekte mit aufgenommen.

Die Fundamentalparameter-Methode ist keine feststehende Gleichung, sie basiert vielmehr auf einem iterativen Algorithmus, der wie folgt abläuft: Für eine unbekannt Probe werden aus den Intensitäten, die man bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erhält, erste vorläufige Konzentrationen berechnet, die anhand der oben dargestellten Gleichungen wieder in Intensitäten zurückgerechnet werden können. Diese zurückgerechneten Intensitäten werden mit den gemessenen Intensitäten verglichen und bei ungenügender Übereinstimmung solange angepaßt, bis eine nicht mehr zu optimierende Übereinstimmung besteht.

Das in Gleichung (25) dargestellte Integral ermöglicht die Berechnung der Intensität eines Elementes i in der Matrix j unter der Voraussetzung, daß alle grundlegenden Parameter, wie der Analyt, Interferenzelemente, Konzentrationen, Massenschwächungskoeffizienten, Fluoreszenzausbeute, Übergangswahrscheinlichkeiten, Winkel zwischen anregender und detektierter Strahlung, spektrale Verteilung der Primärstrahlung und viele weitere Parameter bekannt sind. Eine tabellarische Aufstellung elementspezifischer Fundamentalparameter findet sich bei DE BOER (1989).

Ziel einer Analyse ist es jedoch nicht, aus bekannten Parametern wie etwa der Konzentration eines Elementes seine Intensität zu berechnen, sondern umgekehrt, aus den gemessenen Intensitäten die Elementgehalte zu bestimmen. Eine eindeutige Bestimmung der Konzentration aus der Integralgleichung (25) ist nicht möglich. CRISS und BIRKS ersetzten 1968 dieses Integral durch eine Summe endlicher und diskreter monochromatischer Wellenlängenintervalle $\Delta\lambda$.

Es folgt daraus die Gleichung:

$$I_{ijFpoly} = G_i C_i \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_{P0} \mu_{i\lambda}}{\mu_{eff}} (\omega_{ij\lambda} C_j) \Delta\lambda \quad (27)$$

Eines der größten Probleme bei der Verwendung von Fundamentalparametern ist die genaue Kenntnis über die spektrale Verteilung der polychromatischen Primärstrahlung. BROLL (1990) vereinfachte die Gleichung (27), indem er von monochromatischer Anregungsstrahlung ausging. ROUSSEAU gibt in seinen Arbeiten von 1984 und 1986 eine theoretische Einführung in die Fundamentalparameter-Methode und vergleicht deren praktische Anwendung bei polychromatischer Primärstrahlung mit experimentell ermittelten Ergebnissen. 1991 erstellten HE und VAN ESPEN in ihrer Arbeit eine Fundamentalparameter-Methode, mit der unter Einbeziehung der kohärenten und inkohärenten Streustrahlung die Zusammensetzung und Masse der leichten Matrix in einer Probe bestimmt werden konnten. Es wurde gezeigt, daß dadurch eine Kalibrierung mit nur einem einzigen Standard möglich ist.

CLAISSE und QUINTIN führten schon 1967 eine Vereinfachung der komplexen Fundamentalparameter-Methode über sog. α -Koeffizienten ein. Diese α -Koeffizienten müssen für eine bekannte Elementzusammensetzung unter definierten experimentellen Bedingungen einmal ermittelt und können dann für diese Meßanordnung immer wieder verwendet werden. Die Faktorenbestimmung der α -Koeffizienten erfolgt halbempirisch und ermöglicht eine wesentlich vereinfachte Fundamentalparameter-Methode. Sie wird bei vielen Autoren wie CRISS und BIRKS (1968), ROUSSEAU und CLAISSE (1974), CRISS et al. (1978), MUIA und VAN GRIEKEN (1991) und LACHANCE (1993) verwendet, um unterschiedlichste Fragestellungen in der Analyse verschiedener Proben zu bearbeiten.

Um die α -Koeffizienten zu bestimmen, müssen viele ausreichend gut definierte Standards hergestellt und vermessen werden. Ihre Anzahl sollte in etwa der Anzahl der zu bestimmenden Elemente in der Probe entsprechen. Eine quantitative Bestimmung von Elementen kann mit Fundamentalparametern über einen größeren Konzentrationsbereich erfolgen, als dies mit rein empirischen Kalibriermodellen möglich ist. Empirische Modelle legen lineare Kalibrierfunktionen zwischen Zählrate und Elementkonzentrationen zugrunde. Da die Berücksichtigung aller oben genannten Parameter sehr aufwendig ist, wird für die geometrischen Parameter der Meßanordnung meist ein Geometriefaktor F angegeben. Die Fundamentalparameter-Methode liefert häufig weniger akkurate Ergebnisse als eine rein empirische Kalibrierung, die in dem gewünschten Konzentrationsbereich durchgeführt wird (VINCZE et al. 1993).

Abhilfe bei Unsicherheiten kann über mathematische Simulationen mit Hilfe von „Monte Carlo“-Programmen geschaffen werden. Die Methode der „Monte Carlo“-Simulation wurde 1975 von HAWTHORNE und GARDNER für die Anregung homogener Proben durch kontinuierliche und diskrete Photonen herkömmlicher Röntgenröhren beschrieben. Seitdem gibt es zahlreiche Arbeiten, die eine Anwendung dieser Methode dokumentieren. LANKOSZ (1992) setzte ein „Monte Carlo“-Modell für die Simulation der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse von Partikeln unterschiedlicher Größe ein, wobei auch der Einfluß von Sekundärstrahlungseffekten berechnet wurde. SÁNCHEZ und SARTORI (1994) simulierten mit Hilfe eines „Monte Carlo“-Programmes den Anteil an Fluoreszenzstrahlung in reinen Einzelementproben, der als Streustrahlung in der Probe verloren geht.

2.1.7.2 COMPTON-Streumodell

Mit dieser Methode lassen sich Elementkonzentrationen ohne genauere Kenntnis der Probenmatrix bestimmen. Ähnlich einem internen Standard wird die inkohärent gestreute Anregungsstrahlung als Normierungsintensität genutzt, um Absorptionseffekte der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Analyten zu kompensieren. ANDERMANN und KEMP (1958) beobachteten, daß die emittierten Intensitäten der Fluoreszenzstrahlung (I_F) und der in der Probe inkohärent gestreuten Primärstrahlung (ξ_C) bei Wellenlängen nahe der Fluoreszenzlinien in derselben Weise beeinflußt werden. Das Verhältnis der Zählrate einer Fluoreszenzlinie zu der Zählrate der in der Probe inkohärent gestreuten Primärstrahlung steht in einer linearen Beziehung zur Konzentration des Analyten (C_i) in der Probe, wobei a und b Korrekturkonstanten sind:

$$\frac{I_F}{\xi_C} = a \cdot C_i + b \quad (28)$$

Dieses Modell ist wegen der nutzbaren Streustrahlung aus einem begrenzten Energiebereich (zwischen 15 und 25 keV) auf die Elemente mit einer Ordnungszahl $Z > 20$ beschränkt. Bei leichteren Elementen ist die Anregung durch diese Strahlungsenergien nicht mehr ausreichend. Erweiterungen des COMPTON-Modells zur Matrixkorrektur sind beim Auftreten folgender Effekte notwendig:

- Auftreten von Absorptionskanten zwischen der Fluoreszenzlinie des Analyten und der inkohärenten Streulinie. Es muß um den Faktor des atomaren Kantensprungverhältnisses korrigiert werden.
- Auftreten von Sekundäranregungen durch Matrixelemente, wodurch eine Konzentrationsabhängigkeit der Gleichung 28 entsteht.
- Auftreten von Transmissionseffekten bei einer leichten Matrix, wodurch keine vollständige Absorption der anregenden Strahlung und der Streustrahlung erfolgt.

WILLIS (1991) nutzte dieses Modell zur Bestimmung von Matrixeffekten und Berechnung des mittleren Massenschwächungskoeffizienten in geologischen Proben. Er beobachtete, daß sich die Rhodium- K_α -COMPTON-Linie bei Proben mit einem niedrigen mittleren Massenschwächungskoeffizienten zu längeren Wellenlängen verschiebt. GIAUQUE (1994) nutzte neben der inkohärenten COMPTON-Streustrahlung auch die kohärente RAYLEIGH-Streustrahlung, um eine Bestimmung der mittleren Massendichte und die Berechnung des mittleren Massenschwächungskoeffizienten der gesamten Probe über einen weiten Energiebereich von 3 bis 32 keV zu ermöglichen.

2.1.7.3 Intensitäts- und Konzentrationsmodelle

Sowohl das Intensitäts- als auch das Konzentrationsmodell sind empirische Modelle und basieren auf einem relativ hohen experimentellen Aufwand mit einer genügend hohen Anzahl an Standards für eine Kalibrierung. Die Modelle werden eingesetzt, wenn der Konzentrationsbereich der zu analysierenden Elemente nicht zu groß ist. Hier bringt ein Fundamentalparameter-Modell keine Vorteile. Beim Konzentrationsmodell wird zugrunde gelegt, daß die Konzentration des zu analysierenden Elementes eine Funktion der Konzentration aller Elemente in der Probe ist. Dies ist zum Beispiel bei Stählen und anderen Proben mit starken Sekundärangregungstendenzen der Fall. Näheres findet sich bei DE JONGH (1973), der zusätzlich empirische Einflußkoeffizienten (r_{ij}) verwendete, um die physikalischen Parameter zu berechnen.

Intensitätsmodelle gehen davon aus, daß die Konzentration des zu analysierenden Elementes eine Funktion der Intensität, also der gemessenen Zählrate, ist. Das bekannteste Intensitätsmodell wurde von LUKAS-TOOTH und PRICE im Jahre 1961 aufgestellt und zeigt folgenden Zusammenhang zwischen der zu bestimmenden Konzentration des Analyten C_i und seiner gemessenen Intensität I_i :

$$C_i = a + b \cdot I_i \left[1 + \sum_j r_{ij} I_j \right] \quad (29)$$

Auch hier werden rein empirische Einflußkoeffizienten (r_{ij}) verwendet, und neben der Intensität des zu analysierenden Elementes werden unter anderem die Intensitäten aller anderen Elemente bei der Berechnung berücksichtigt. Bei der Verwendung dieser Modelle muß der gesamte interessierende Elementbereich auf einmal analysiert werden. Diese Methode wird hauptsächlich zur Analyse von Schlacken in Form von Pulverpreßlingen und im Bereich der Edelmetallanalytik zur Bestimmung der Legierungsbestandteile eingesetzt.

2.1.8 Probearten

Bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie handelt es sich um eine zerstörungsfrei arbeitende Analysemethoden, mit der verschiedenste Proben ohne umfangreiche Probenvorbereitung direkt analysiert werden können. Dies hat zur Folge, daß für die unterschiedlichen Proben eigene Methoden und Kalibrierungen erstellt werden müssen. Es werden geologische, biologische, metallische, oxidische, organische, feste und flüssige Proben in unterschiedlichster Form untersucht, wie z. B. als Preßtabletten (Pellet), Glasschmelzen (Fusion), auf Filtern abgeschieden oder als lose Schüttung in Küvetten. Für die quantitative Auswertung einer unbekannt Probe muß die Zusammensetzung der Probenmatrix bestimmt werden, um die oben genannten Schwächungs- und Verstärkungseffekte mit berücksichtigen zu können. Die mittlere Ordnungszahl der Matrix einer unbekannt Probe kann in einer sog. Rückstreuung ermittelt werden.

Bei dem Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB der Fa. SPECTRO A. I. wird die mittlere Ordnungszahl einer Probe aus dem Zählratenverhältnis von inkohärenter zu kohärenter K_α -Linie des Streutargets (Pd- K_α -Streutarget) berechnet (SPECTRO A. I. Handbuch 1993). Mit Hilfe von Standardmaterialien bekannter Matrixzusammensetzung werden im Vorwege die Intensitätsverhältnisse von COMPTON- zu RAYLEIGH-Streupeak ermittelt.

Diese werden in drei Bereiche von leichter, mittlerer und schwerer Matrix eingeteilt und in einer Bibliothek archiviert. Für eine unbekannte Probe kann mit einer Rückstreuungsmessung das Intensitätsverhältnisses von COMPTON- zu RAYLEIGH-Streupeak ermittelt und anschließend anhand eines Vergleichs mit den archivierten Standardwerten die mittlere Ordnungszahl der Probe bestimmt werden.

In Abb. 8 ist das Intensitätsverhältnis der inkohärenten Streustrahlung zur kohärenten Streustrahlung in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl aufgetragen. Für verschiedene Probearten wurde das Verhältnis der inkohärent gestreuten zur kohärent gestreuten Pd-K $_{\alpha}$ -Strahlung ermittelt und daraus eine Unterteilung in leichte, mittlere und schwere Matrix vorgenommen (gestrichelte Linien). Zum Vergleich sind in Abb. 8 zusätzlich die experimentell ermittelten Streustrahlungsverhältnisse von verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen mittleren Ordnungszahlen wie z. B. reinem Titan, Gesteinspellets, Glaschmelzen und Quarzfaserfiltermaterialien eingetragen.

Quarzfaserfilter mit den abgeschiedenen Aerosolproben haben je nach Gesamtbelegung und Elementzusammensetzung ein Verhältnis der inkohärent zu kohärent gestreuten Pd-K $_{\alpha}$ -Strahlung von 2,21 bis 2,33 und liegen somit im oberen Bereich der leichten Matrix, teilweise schon im Bereich der mittleren Matrix. Mit Hilfe des Streustrahlungsverhältnisses läßt sich der Massenschwächungskoeffizient der gesamten Probe μ_G bestimmen.

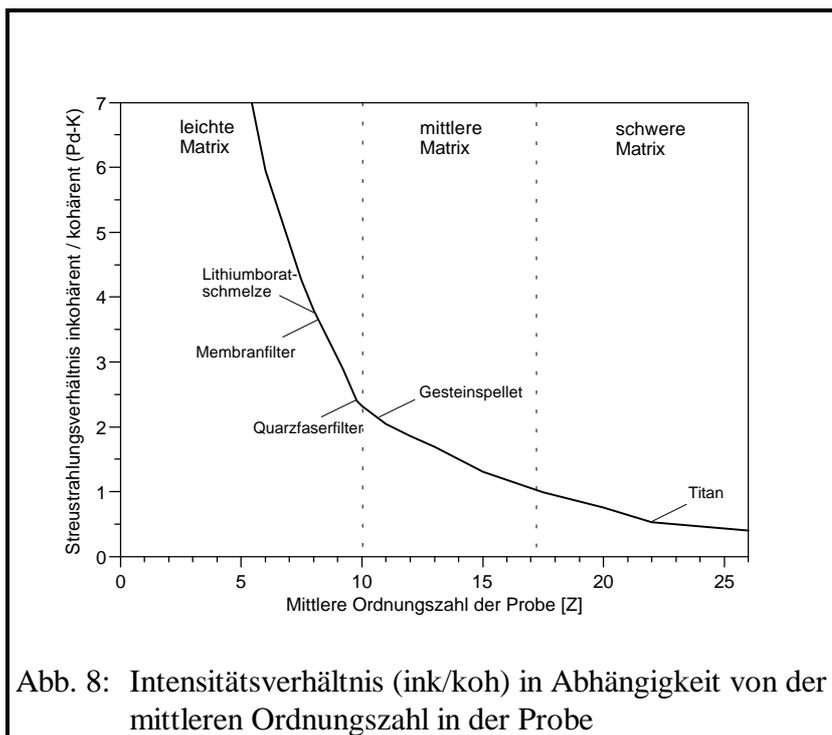


Abb. 8: Intensitätsverhältnis (ink/koh) in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl in der Probe

Quarzfaserfilter mit den abgeschiedenen Aerosolproben haben je nach Gesamtbelegung und Elementzusammensetzung ein Verhältnis der inkohärent zu kohärent gestreuten Pd-K $_{\alpha}$ -Strahlung von 2,21 bis 2,33 und liegen somit im oberen Bereich der leichten Matrix, teilweise schon im Bereich der mittleren Matrix. Mit Hilfe des Streustrahlungsverhältnisses läßt sich der Massenschwächungskoeffizient der gesamten Probe μ_G bestimmen.

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse liefert gute Ergebnisse für Proben „unendlicher“ Dicke oder für Proben, die ausreichend dünn sind. Bei „unendlich“ dicken Proben wird angenommen, daß die primäre Röntgenstrahlung zu 99,99 % in einer definierten Tiefe der Probe zur Anregung der Elemente genutzt wird. WILLIS (1991) geht davon aus, daß die Schichtdicke einer Probe mit leichter Matrix als Pellet gepreßt etwa 10 cm betragen sollte. Die meisten Spektrometer arbeiten jedoch mit Probenpellets unter 4 cm Dicke. In einer unendlich dünnen Probe werden die Elemente von der Röntgenstrahlung vollständig angeregt, und man geht von einem ungehinderten Austreten der emittierten Fluoreszenzstrahlung aus. Durch die Annahme, daß bei einer unendlich dünnen Schicht die Partikel in einer Monoschicht angeordnet sind, können Abschwächungs-, Verstärkungs- und Streueffekte durch andere Elemente oder Partikel vernachlässigt werden.

Biologische, geologische und andere Umweltproben mit einer intermediären Schichtdicke sind komplexer und gesondert zu behandeln. Sie können mit Hilfe von Emissions-Transmissions-Modellen ausgewertet werden (MARKOWICZ 1991 und 1992). Weiterhin können in einer Probe sowohl Absorptionseffekte, hervorgerufen durch eine leichte Matrix, als auch Verstärkungseffekte, hervorgerufen durch Elemente höherer Ordnungszahl, auftreten (siehe Kapitel 2.1.5). Dies kann zu Fehlbestimmungen von bis zu 20 % führen (WEGRZYNEK, 1993). Mit Hilfe der Fundamentalparameter-Methode können diese Schwächungs- und Verstärkungseffekte berechnet und eliminiert werden (VAN DYCK, 1986 und KUCZUMOV, 1989).

Erfüllt die Probe das Kriterium für eine unendlich dicke Schicht nicht, dann ist die emittierte Intensität der charakteristischen Fluoreszenzlinie eine Funktion der Probendicke. In Kapitel 2.1.5 wurde gezeigt, daß die Schichtdicke x bei monochromatischer Anregungsstrahlung sowohl in die Berechnung der Primärstrahlungs- als auch in die Berechnung der Fluoreszenzstrahlungsintensität eingeht. Für die emittierte Fluoreszenzintensität I_F einer Probe endlicher Schichtdicke x gilt nach LACHANCE und CLAISSE (1995) folgende Gleichung

$$I_F = I_\infty (1 - e^{-k}) \Leftrightarrow \frac{I_F}{I_\infty} = 1 - e^{-k} \quad (30)$$

mit I_∞ als Fluoreszenzintensität bei unendlicher Schichtdicke und $k = \rho \mu_{eff} x$

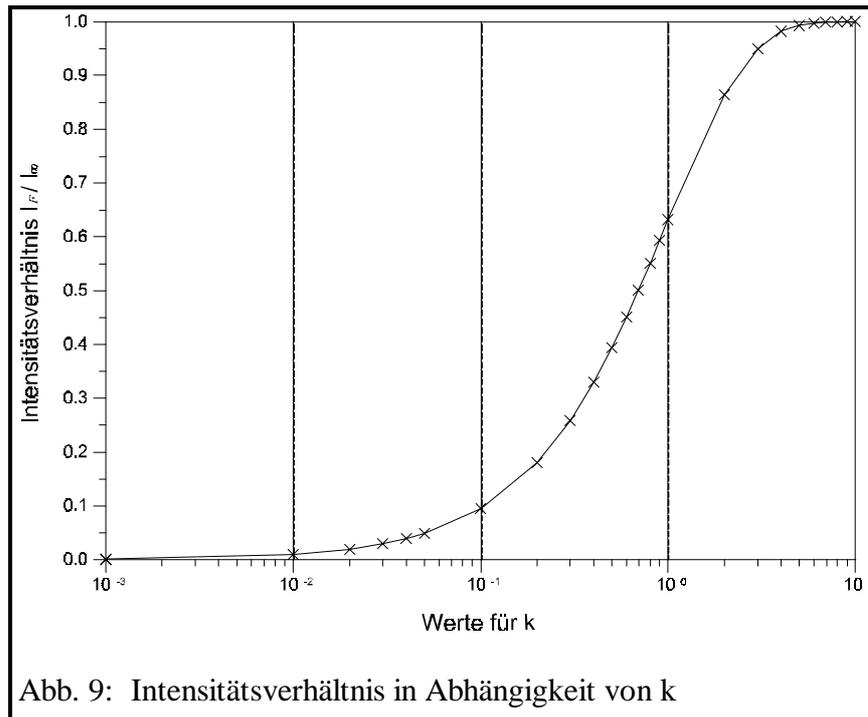
Eine Probe gilt als unendlich dicke Schicht, wenn das Verhältnis von $(I_F / I_\infty) > 0,999$ ist. Der Anteil der in einer Probe gemessenen Intensität muß also 99,9 % von der Intensität einer wesentlich dickeren Probe betragen. Dies ist der Fall, wenn $k > 6,91$ wird.

Für die kritische Dicke, ab der eine Probe als eine unendlich dicke Schicht anzusehen ist, gilt somit:

$$x_{kritisch} = \frac{6,91}{\mu_{eff} \rho} \quad (31)$$

Bei einem Wert von $k < 0,1$ gilt eine Probe als unendlich dünne Schicht. Alle Proben mit einem k -Wert zwischen 0,1 und 6,91 gelten als intermediäre Schichten. 1956 bestimmten LIEBHAFSKY und ZEMANY die Intensitätsverhältnisse von I_F / I_∞ auf experimentellem Wege und fanden so die drei Bereiche für k .

Abb. 9 zeigt den Verlauf des Intensitätsverhältnisses in Abhängigkeit von k . Bei der Berechnung, ob der mit Aerosol beladene Filter eine dünne oder intermediäre Schicht darstellt, gehen in den effektiven Massenschwächungskoeffizienten neben dem Filtermaterial und allen im Filtermaterial abgeschiedenen Elementen auch der Winkel der einfallenden Primärstrahlung und der Winkel der austretenden Sekundärstrahlung mit ein.



2.1.9 Röntgenfluoreszenzspektrometer und Detektion der Fluoreszenzstrahlung

Die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Effekte bei der Analyse einer Probe mit Hilfe der Röntgenstrahlung können erst durch die Detektion der Fluoreszenzstrahlung quantifiziert werden. Die Energie der Röntgenquanten wird dabei innerhalb eines Detektors in elektrische Spannungsimpulse umgewandelt. Bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie unterscheidet man grundsätzlich zwischen zwei Dispersionsarten, um die auftretende polychromatische Röntgenfluoreszenzstrahlung der Probe nach ihrer Energie oder Wellenlänge zu diskriminieren: nämlich zwischen der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) und der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA).

2.1.9.1 Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA)

Der schematische Aufbau eines wellenlängendispersiven Spektrometers ist in Abb. 10 dargestellt. Bei der WDRFA wird die emittierte Fluoreszenzstrahlung der Probe zunächst durch einen Kollimator gebündelt, wobei durch die Wahl des Kollimators definierte Wellenlängenbereiche ausgeblendet werden können. Nachdem die Strahlung den Kollimator passiert hat, trifft sie mit der Wellenlänge λ unter dem Winkel θ auf einen Analysatorkristall mit definiertem Netzebenenabstand d . Im Analysatorkristall wird die eintretende Strahlung an den Netzebenen gebeugt und reflektiert. Die reflektierten Wellenlängen mit gleicher Phase erfahren durch positive Interferenz eine Verstärkung. Diese tritt auf, wenn die BRAGG'sche Gleichung (32) erfüllt ist:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (32)$$

θ = Winkel zwischen einfallender Strahlung und den Netzebenen des Analysatorkristalls

d = Netzebenenabstand

λ = zu analysierende Wellenlänge

n = Anzahl der Netzebenen zwischen zwei Wellenlängen mit positiver Interferenz

Bei $n = 1$ entspricht der Netzebenenabstand genau der Phasenverschiebung um eine Wellenlänge, es findet Diffraktion erster Ordnung statt. Bei $n = 2$ liegen die Netzebenen, an denen Beugung auftritt, um zwei Netzebenen auseinander, man spricht von Diffraktion 2. Ordnung usw.. Bei Diffraktion 2. Ordnung hat die resultierende Wellenlänge nur noch den halben Wert,

bei Diffraktion 3. Ordnung nur noch ein Drittel von der Wellenlänge 1. Ordnung. Um die positive Interferenz zu detektieren, muß der Detektor im Winkel von 2θ zur Fluoreszenzstrahlung ausgerichtet werden. In der Praxis wird die polychromatische Fluoreszenzstrahlung an den

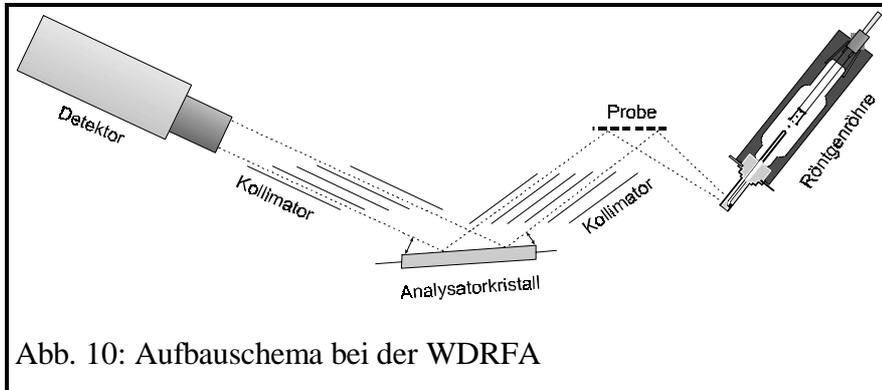


Abb. 10: Aufbauschema bei der WDRFA

Netzebenen eines drehbaren Einkristalls gebeugt und anschließend in einem Detektor registriert. Der Detektor befindet sich auf einem Goniometer, mit dessen Hilfe ein Winkel von 2θ für die jeweilige Wellenlänge eingestellt werden kann.

Das spektrale Auflösungsvermögen bei der WDRFA liegt bei 10 eV und ist somit um den Faktor 10-12 höherer als bei der EDRFA. Die Analyse über einen großen Spektralbereich dauert mit der WDRFA länger als mit der EDRFA, da die Reflexionswinkel nacheinander eingestellt werden müssen. Die meisten neueren WDRF-Spektrometer arbeiten mit automatischen Kristallwechslern, die je nach Elementbereich bis zu 9 verschiedene Analysatorkristalle (z. B. LiF 420, LiF 220, LiF 200 oder Cäsiumhydrogenphthalat) in den Strahlengang einbringen können. Aufgrund der sequentiellen Analyse erhält man für jedes Element sehr hohe Zählraten und damit niedrige Nachweisgrenzen. Mit Hilfe der WDRFA sind auch die Elemente mit einer Ordnungszahl $Z < 15$ im ppm-Bereich zu detektieren (CHAPPELL 1991).

Zur Detektion der am Analysatorkristall reflektierten Strahlung wird bei der WDRFA meist eine Kombination aus Durchflußzähler für langwellige Strahlung ($\lambda > 0,2$ nm) und Szintillationszähler für kurzwellige Strahlung ($\lambda < 0,2$ nm) verwendet. Der Durchflußzähler registriert einfallende Röntgenquanten, die im sog. Zählgas über „Stoßionisation“ Elektronen freisetzen. Diese Elektronen werden an einem Entkopplungskondensator gesammelt und führen dort zu Spannungsimpulsen, die den Energien der einfallenden Röntgenquanten proportional sind. Der Szintillationszähler besteht aus einem mit Tl aktivierten NaJ-Kristall, in dem die einfallenden Röntgenquanten Lichtimpulse auslösen. Über einen Fotovervielfacher erhält man dann eine Elektronenwolke, die wiederum am Entkopplungskondensator zu Spannungsimpulsen proportional der Energie des eintretenden Röntgenquants führt (HAHN-WEINHEIMER 1995). Der analytische Arbeitsbereich der WDRFA beginnt bei dem Element Stickstoff (BONVIN 1995). Typische Einsatzbereiche der WDRFA sind die Analyse biologischer und geologischer Proben (LONGERICH 1995).

2.1.9.2 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA)

Bei der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse wird die polychromatische Fluoreszenzstrahlung aus der Probe ohne vorhergehende Streuung an einem Kristall in einem Halbleiterdetektor aufgenommen und dort anhand der unterschiedlichen Energien diskriminiert. Röntgenquelle, Probe und Detektor sind in einer feststehenden Strahlungsgeometrie mit definierten Winkeln angeordnet. Abb. 11 zeigt den schematischen Aufbau eines energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers.

Der Halbleiter besteht in den meisten Fällen aus mit Lithium gedriftetem Silicium. Betrachtet man den atomaren Aufbau eines Kristalls aus Silicium, so bilden die Elektronen im Kristallgitter sowohl das Valenzband als auch das energetisch höher liegende Leitungsband. Beide Bänder sind durch eine Energielücke von 1,14 eV voneinander getrennt.

Am absoluten Nullpunkt der Temperatur ist der Halbleiterkristall ohne Fehlstellen ein Isolator. Erhöht man die Temperatur oder baut Gitterfehler bzw. Fremdatome in die Kristallstruktur ein, können einige Ladungsträger aus dem Valenzband über die Energielücke ins Leitungsband

angeregt werden und als bewegliche Ladungsträger zur Leitfähigkeit des Halbleiterkristalls führen.

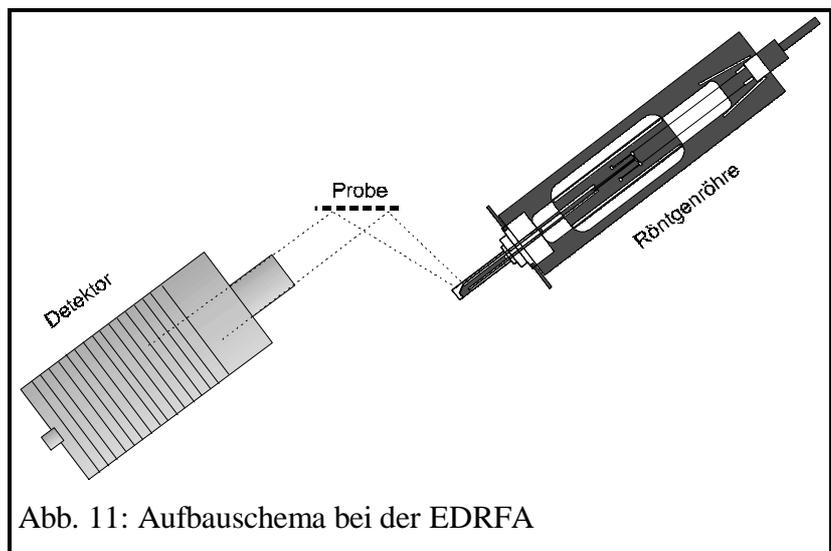
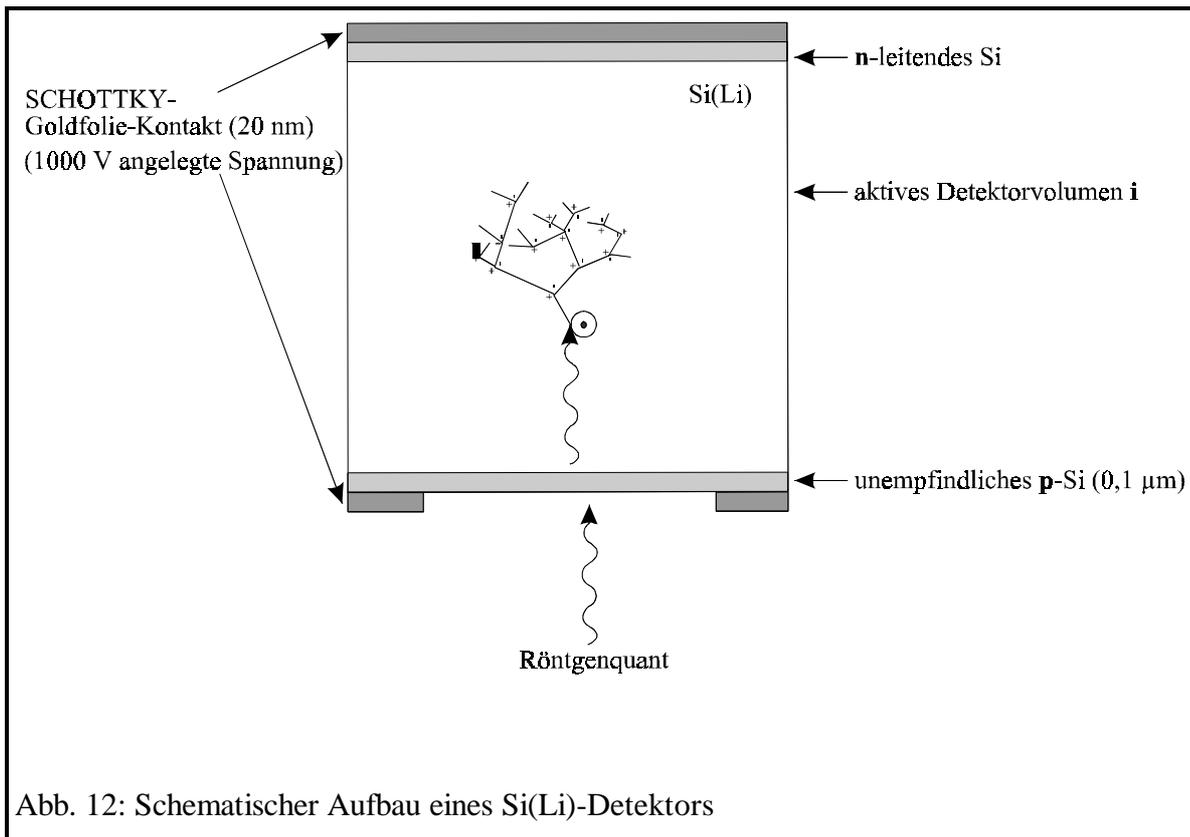


Abb. 11: Aufbauschema bei der EDRFA

Wird ein Silicium-Kristall mit Fremdatomen unterschiedlicher Valenzzahl dotiert, führt dies in der Diamantstruktur des vierwertigen Siliciums je nach Art des Fremdatoms zu verschiedenen Ladungsträgern. Ein fünfwertiges Atom, wie Phosphor oder Arsen, stellt beim Einbau in die vierbindige Diamantstruktur ein Elektron zur Verfügung - man spricht von n-leitendem Silicium. Ein dreiwertiges Fremdatom, wie Bor oder Aluminium, erzeugt hingegen in der Struktur ein positives Loch, und man spricht von p-leitendem Silicium.

In Abb. 12 ist der Aufbau eines Si(Li)-Detektors schematisch dargestellt. Tritt ein Röntgenquant in den als Diode geschalteten Detektor ein, wird das Si durch den Photoeffekt ionisiert. Die Röntgenstrahlung erzeugt proportional zu ihrer Energie n Elektron-Loch-Paare (es werden 3,72 eV pro Paar benötigt). Durch Anlegen der Hochspannung werden die Lochpaare zu den Elektroden hin abgezogen. Dort werden sie an einen Vorverstärker weitergeleitet, der die Ladungsimpulse integriert, in proportionale Spannungsimpulse umwandelt und verstärkt.



Die verstärkten Spannungsimpulse werden dann in einem Vielkanalanalysator ihrer Amplitude nach sortiert. Als Maß der Auflösung eines Detektors wird die Halbwertbreite der Mn-K α -Fluoreszenzstrahlung bei 5,89 keV angegeben. Je kleiner die Halbwertbreite, desto besser das Auflösungsvermögen. Für die meisten Si(Li)-Detektoren liegt die Halbwertbreite zwischen 140 eV und 170 eV. Liegen die Fluoreszenzenergien von zwei Elementen so eng zusammen, daß sich die Fluoreszenzlinien überlappen (koinzidierende Linien), ist eine Quantifizierung nur schwer möglich. Es gibt mathematische Korrekturmodelle und praktische Methoden zur Bestimmung der Elementgehalte auch bei sich überlagernden Fluoreszenzlinien (MAINARDI und BARREA, 1994).

In Tab. 3 sind die wichtigsten koinzidierenden Elementlinien aufgelistet, die bei der EDRFA auftreten können.

Die Qualität der Spektrendarstellung hängt von der Anzahl der zur Verfügung stehenden Kanäle im Vielkanalanalysator ab. Bei energiedispersiven Spektrometern haben sich 1024 Kanäle als ausreichend erwiesen. Neben dem Photoeffekt erzeugen die einfallenden Röntgenquanten mit einem kleinen Teil ihrer Energie Schwingungen im Kristallgitter des Halbleiterkristalls (Phononen), was zu einer statistischen Unsicherheit von $\Delta n = (Fn)^{0,5}$ führt. F ist der sog. Fanofaktor und hat einen Wert von $\leq 0,1$.

Durch die angelegte Hochspannung am Detektor und die ebenfalls am Detektor angeschlossene Elektronik kommt es zu einem Rauschen, das die Auflösung im Spektrum negativ beeinflusst. Um diesen Effekt zu unterdrücken, werden der Detektor und die erste Vorverstärkereinheit mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Neuere Entwicklungen setzen zum Kühlen sog. Peltier-Elemente ein, die hintereinander geschaltet werden können und auf Temperaturen bis zu $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ kühlen. Die Energieauflösung liegt bei diesen neuen Detektoren zwischen 145 und 170 eV (X-Flash Detector, Fa. RÖNTEC 1997). Weitere, im folgenden genannte Detektor-Effekte müssen bei der Auswertung der Spektren berücksichtigt werden, weil es ansonsten zu Fehlinterpretationen kommen kann.

Tab. 3: Koinzidierende Fluoreszenzlinien

Analytlinien	Koinzidierende Linien
$SK\alpha_{1,2}$	$MoL\alpha_{1,2}$, $NbL\alpha_{1,2}$, $NbL\beta_1$
$CaK\alpha_{1,2}$	$KK\beta_{1(3,5)}$
$TiK\alpha_{1,2}$	$BaL\alpha_{1,2}$
$VK\alpha_{1,2}$	$TiK\beta_{1,3}$, $BaL\beta_3$
$CrK\alpha_{1,2}$	$VK\beta_{1,3}$
$MnK\alpha_{1,2}$	$CrK\beta_{1,3}$
$MnK\beta_{1,3}$	$FeK\alpha_{1,2}$
$CoK\alpha_{1,2}$	$FeK\beta_{1(3,5)}$
$NiK\alpha_{1,2}$	$CoK\beta_{1,3}$
$CuK\alpha_{1,2}$	$NiK\beta_{1,3}$, $TaL\alpha_{1,2}$, $WL\alpha_{1,2}$
$ZnK\alpha_{1,2}$	$CuK\beta_{1,3}$
$AsK\alpha_{1,2}$	$PbL\alpha_{1,2}$, $BiL\alpha_{1,2}$
$YK\alpha_{1,2}$	$RbK\beta_{1,2(3,5)}$
$ZrK\alpha_{1,2}$	$SrK\beta_{1,3}$
$NbK\alpha_{1,2}$	$YK\beta_{1,3}$
$MoK\alpha_{1,2}$	$ZrK\beta_{1,3}$
$SnK\alpha_{1,2}$	$AgK\beta_{1,3(2)}$
$SbK\alpha_{1,2}$	$CdK\beta_{1,3}$

Daten aus HAHN-WEINHEIMER et al. (1995)

Escape-Peak

Durch photoelektrische Absorption eines eintreffenden Photons mit der Energie E kann die K-Schale des Siliciums im Si(Li)-Kristall zur Fluoreszenzstrahlung angeregt werden. Die eintretenden Röntgenquanten werden dabei in der aktiven Zone des Detektors nicht als charakteristische Energie absorbiert, sondern treten im Spektrum als sog. Escape-Peaks auf. Die Energie der $SiK\alpha$ -Strahlung beträgt 1,74 keV, somit ist der Escape-Peak um 1,74 keV zu niedrigeren Energien verschoben als die Energie E der in den Detektor eintreffenden Strahlung. Durch das Auftreten von Escape-Peaks kann es zu Interferenzen mit Fluoreszenzlinien anderer Elemente kommen. So liegt etwa der $FeK\alpha$ -Escape-Peak bei 4,65 keV und interferiert mit der $TiK\alpha$ -Fluoreszenzlinie, die bei 4,51 keV liegt. Der Anteil von Escape-Peak zur charakteristischen Fluoreszenzstrahlung beträgt für leichte Elemente wie Schwefel oder Chlor etwa 1,3 Prozent und fällt zu schwereren Elementen mit höheren Fluoreszenzstrahlungsenergien von bis zu 15 keV auf einen Anteil zwischen 0,03 und 0,07 Prozent ab (SIOSHANSI, 1979).

Tailing und Shelf

Durch Rekombination und Einfangen der Ladungsträger kann es zu einer unvollständigen Ladungssammlung im Detektor kommen. Dies führt zu einem Untergrund an der niederenergetischen Seite des Fluoreszenz-Peaks, dem sog. Tailing. Das Tailing ist eine herstellungsbedingte Störung, die im Detektor auftritt.

Die COMPTON-Streuung der Röntgenquanten im Detektor erzeugt ebenfalls einen niederenergetischen Untergrund, den sog. Shelf-Untergrund. Sowohl das Tailing als auch der Shelf-Untergrund können durch Standardreferenzproben bestimmt und bei der Auswertung korrigiert werden.

Totzeit

Nachdem ein Photon im Detektor erfaßt wurde, benötigt der Detektor eine gewisse Zeit, um wieder in den Ausgangszustand zu gelangen und das nächste Photon detektieren zu können. Diese Zeit wird Totzeit genannt, weil eine Erfassung weiterer Photonen innerhalb dieser Zeit nicht möglich ist. Die Totzeit geht der Meßzeit verloren und muß für die Auswertung berücksichtigt werden. Ist die Totzeit bekannt, kann eine rechnerische Korrektur erfolgen. Eine andere Möglichkeit ist die Vorgabe einer definierten Totzeit, nach der dann der Strom und die Spannung reguliert werden.

Pile-up

Ist eine zeitliche Auflösung zweier eintreffender Photonen im Detektor nicht möglich, werden die Energien beider Impulse addiert, und es entsteht im Spektrum ein hochenergetischer Summenpeak (Pile-up-Peak). Eine Methode zur Pile-up-Korrektur wird bei GUI-NIAN und TURNER (1989) vorgestellt und soll hier nicht weiter ausgeführt werden.

Der Detektor befindet sich in einem Vakuumsystem, das durch ein Berylliumfenster begrenzt wird. Beim Durchtritt der Fluoreszenzstrahlung durch dieses Fenster wird ein Teil der Strahlung absorbiert. Je dicker das Be-Fenster und je energieärmer die Fluoreszenzstrahlung, desto mehr wird von ihr absorbiert. Ein Fenster von 7 μm Dicke absorbiert ca. 40 % der Natriumfluoreszenzstrahlung. Die Absorption von Strahlung mit großen Wellenlängen im Be-Fenster begrenzt die Nachweiseffektivität zur niederenergetischen Seite hin. Zur hochenergetischen Seite hin wird das Nachweisvermögen durch das schlechter werdende Absorptionsvermögen des Si(Li)-Kristalls bei steigenden Fluoreszenzenergien limitiert. KEITH und LOOMIS (1976) haben für die Fluoreszenzlinien und die zugehörigen Energien der Photonen den Wirkungsgrad eines Si(Li)-Detektors experimentell bestimmt. Bei Energien ab ca. 5 keV ($V K\alpha$) liegt der Wirkungsgrad bei 0,95 und steigt mit zunehmender Energie weiter an. Ab ca. 13,4 keV ($RbK\alpha$) fällt der Wert langsam wieder ab und ist ab ca. 20 keV ($RhK\alpha$) wieder unter 0,95. Bei 23 keV ($CdK\alpha$) beträgt der Wirkungsgrad nur noch ca. 0,9.

2.1.9.3 Energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB

Für die Röntgenfluoreszenzanalysen von Aerosolpartikeln auf Filtern wurde das energiedisper-sive Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB der Fa. SPECTRO A. I. (Kleve) verwendet (siehe Abb. 13). Das Gerät entspricht hinsichtlich des Strahlenschutzes einem Vollschutzgerät (Anlage III RöV), so daß die Bediener kein Dosimeter tragen müssen.

Als Primärstrahlungsquelle wird eine mit Titan beschichtete Rh-Seitenfensterröhre mit einer Dauernennleistung von 2 kW verwendet. Das Be-Fenster der Röhre hat eine Dicke von 500 μm . Ein Hochspannungsgenerator ID 3000 der Fa. SEIFERT (Ahrensburg) versorgt die Röhre mit Spannungen zwischen 8 kV und 60 kV (Absolutgenauigkeit: $\pm 2\%$; Stabilität: $\pm 0,01\%$). Die Stromregulierung wird zwischen 1 und 80 mA (Absolutgenauigkeit: $\pm 1\%$; Stabilität: $\pm 0,01\%$) vorgenommen.

Die Anregung der Elemente in der Probe zur Fluoreszenzstrahlung erfolgt im X-LAB nicht direkt mit der Primärstrahlung der Röntgenröhre, sondern über Sekundärtargets aus Reinstelement-Folien oder Kristallen. Insgesamt können 8 verschiedene Sekundär- und Polarisations targets, die auf einer Targettrommel angeordnet sind, nacheinander in den Strahlengang zwischen Röntgenröhre und Probe eingedreht werden. Die

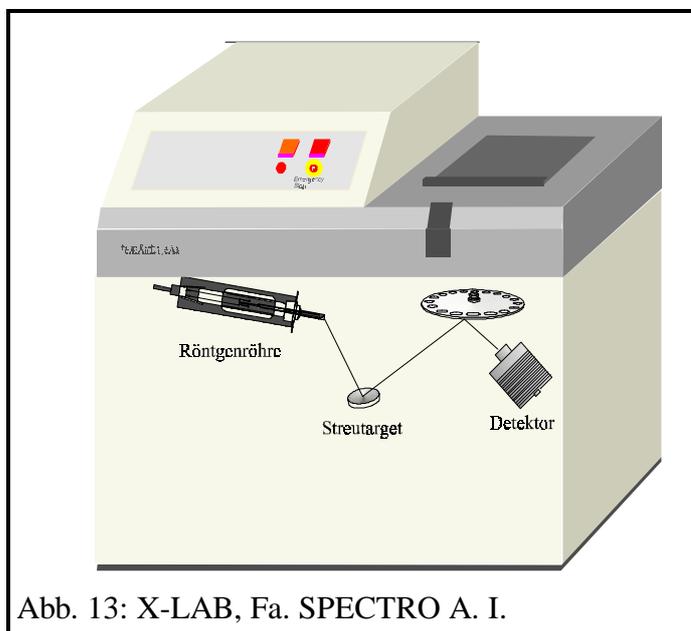


Abb. 13: X-LAB, Fa. SPECTRO A. I.

gestreute K-Strahlung der Rhodiumröhre ermöglicht die Anregung der K-Linien von Elementen mit einer Ordnungszahl von $Z < 42$ und der L-Linien von Elementen mit $Z < 92$. Im wesentlichen wird zur Anregung jedoch die Bremsstrahlung der Rh-Röhre genutzt. Die emittierte L-Strahlung der Rh-Anode wird bereits vollständig im Beryllium-Fenster der Röhre absorbiert. In Tab. 4 sind die im Spektrometer X-LAB verfügbaren Targets mit den jeweiligen Meßbedingungen und analysierten Elementbereichen für unterschiedliche Probearten aufgeführt.

Tab. 4: Targetbelegung und Meßparameter des X-LAB

Target	Filter	Spannung [kV]	Meßbereich [keV]	Strom [mA]	Meßzeit [s]	Probeart	Analysierter Elementbereich
Pd (Sekund.)	Pd	48	20	30	700	Filter	26-38 (K) 72-92 (L)
Sm (Sekund.)	Sm	60	40	30	300	Filter	39-59
Co (Sekund.)	Fe	30	10	30	300	Filter/Pellet	19-25
Cd-L (Sekund.)	-	20	10	30	400	Filter/Pellet	11-17
Si (Sekund.)	-	20	10	20	frei	optional	11-13
B,C Polarisator	Pd	45	20	30	700	Pellet	26-38 (K) 72-92 (L)
Al ₂ O ₃ Polarisator	Ta	60	40	30	300	Pellet	39-71
Pd COMPTON	-	45	-	20	50	Pellet	<i>zur Matrixbestimmung</i>

¹ Zur Analyse der leichten Elemente mit geringen Fluoreszenzstrahlungsenergien kann die Messung im Vakuum stattfinden

Das Spektrometer X-LAB kann sowohl für die Analyse geologischer Proben in Pelletform als auch für aerosolbeladene Filtermaterialien eingesetzt werden. Anhand der in Tab. 4 angegebenen Daten kann man für die unterschiedlichen Anwendungen verschiedene Meßregime mit 4 bis 5 Einzelmessungen zusammenstellen, so daß der gesamte Elementbereich in ca. 30 Minuten analysiert wird.

Bei der Analyse von Proben mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie kann der störende Untergrund im Spektrum durch den Einsatz von BARKLA-Polarisationstargets aus Borcarbid (B_4C) oder Korund (Al_2O_3) deutlich herabgesetzt werden (BRUMME et al., 1990). Durch Reflektion der unpolarisierten Primärstrahlung an einem BARKLA-Target in einem Winkel von 90° wird polarisierte Strahlung mit einem Schwingungsvektor in der Polarisations Ebene erzeugt (WOBRAUSCHEK, 1980 und STRITTMATTER, 1982). Für linear polarisierte Strahlung gilt, daß sie nicht in Richtung ihrer Schwingungsebene gestreut werden kann. Ordnet man die Probe und den Detektor so zur Röntgenquelle an, daß die Fluoreszenzstrahlung der Probe innerhalb der Polarisations Ebene (E_{xy}) in einem 90° -Winkel zur polarisierten Anregungsstrahlung reflektiert und anschließend im Detektor aufgenommen wird, so kann die Streustrahlung der anregenden Strahlung nicht in den Detektor gelangen.

Durch den Wegfall des Streustrahlungsuntergrundes wird das Verhältnis von Fluoreszenzstrahlung zu Untergrundstrahlung und damit die Nachweisstärke deutlich verbessert (HECKEL et al., 1992). Abb. 14 zeigt die kartesische Geometrie, in der die Primärstrahlungsquelle (Röntgenröhre), das Polarisationstarget, die Probe und der Detektor in zwei um 90° zueinander stehende rechte Winkel α angeordnet werden.

Für die Analyse von Aerosolproben, die auf Filtermedien abgeschieden werden, bringt der Einsatz von Polarisations targets keine nennenswerten Vorteile, da die auftretende Streustrahlung an der Probe wegen der ca. $100 \mu m$ dünnen Aerosolschichten ohnehin sehr gering ist. Zur optimalen Anregung auch der

leichten Elemente werden für die Analyse von aerosolbeladenen Filterproben im Spektrometer X-LAB der Fa. SPECTRO Sekundär targets eingesetzt. Je nach zu analysierendem Elementbereich bestehen diese Sekundär targets aus verschiedenen Reinstelement-Folien (Tab. 4). Je näher die Fluoreszenzenergie des Elementes eines Sekundär targets an der Absorptionskante der zu analysierenden Elemente in

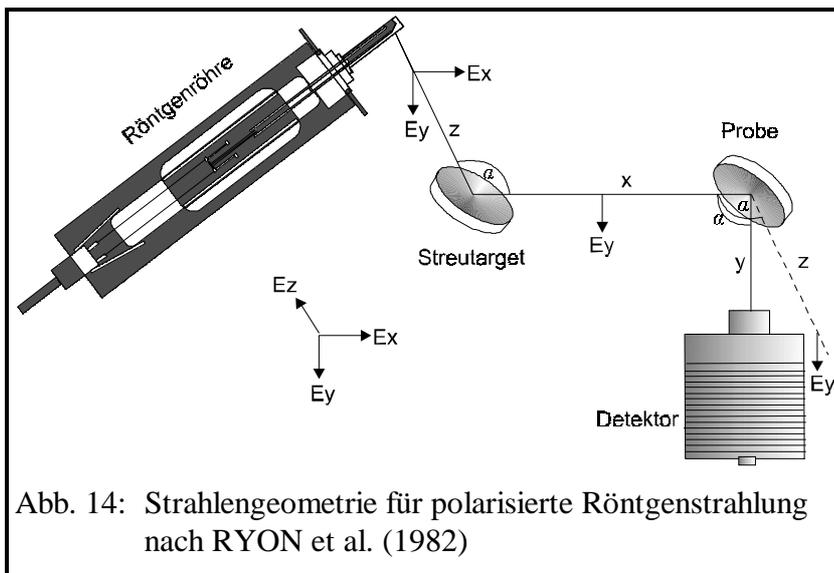


Abb. 14: Strahlengeometrie für polarisierte Röntgenstrahlung nach RYON et al. (1982)

der Probe liegt, desto besser ist dessen Sekundäranregung (Kapitel 2.1.5). Abb. 15 zeigt die Spektren des Quarzfaser-Standardfilters USQF 5-30 bei Anregung über ein B_4C -BARKLA-Polarisations- und ein Pd-Sekundär-Target mit jeweils gleichen Anregungsbedingungen von 700 Sekunden Meßzeit, 45 kV und 30 mA.

Die Anregung der Elemente über ein Borcarbid-Polarisationstarget zeigt im Vergleich zur Anregung über ein Pd-Sekundärtarget wie erwartet eine deutliche Absenkung des Untergrundes. Aber auch die Zählraten für die elementspezifischen Peaks werden durch Anregung mit dem Borcarbid-Polarisationstarget herabgesetzt. Der Einsatz eines Polarisationstargets bringt für die Analyse von aerosolbeladenen Filtern keine entscheidenden Vorteile. Die Sekundäranregung der Elemente im Energiebereich zwischen 6,4 keV und 14,2 keV, die bei diesen Targets ausgewertet werden können (Eisen bis Strontium über deren K-Strahlung und Hafnium bis Uran über deren L-Strahlung), erfolgt hier über das Pd-Sekundärtarget.

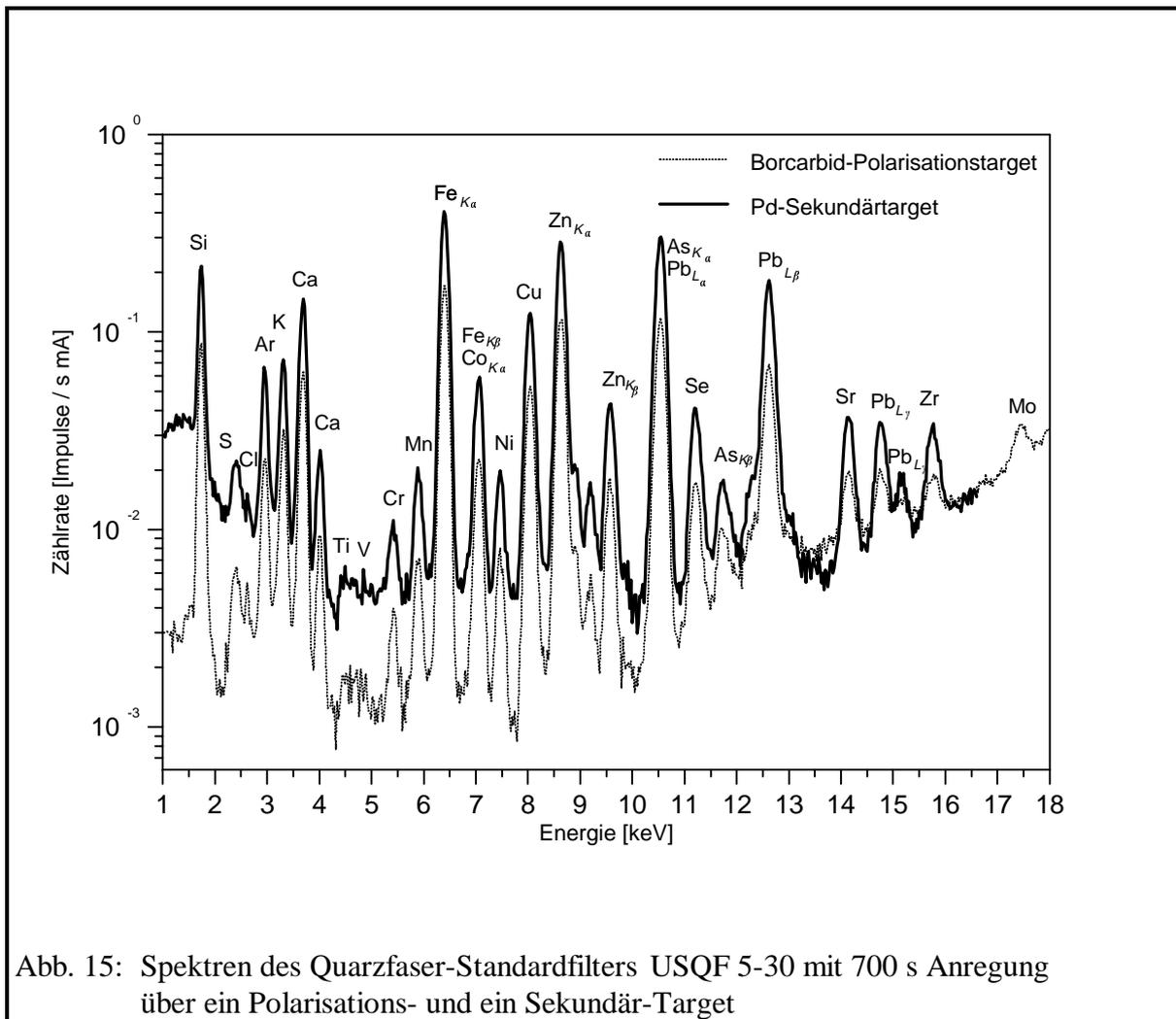
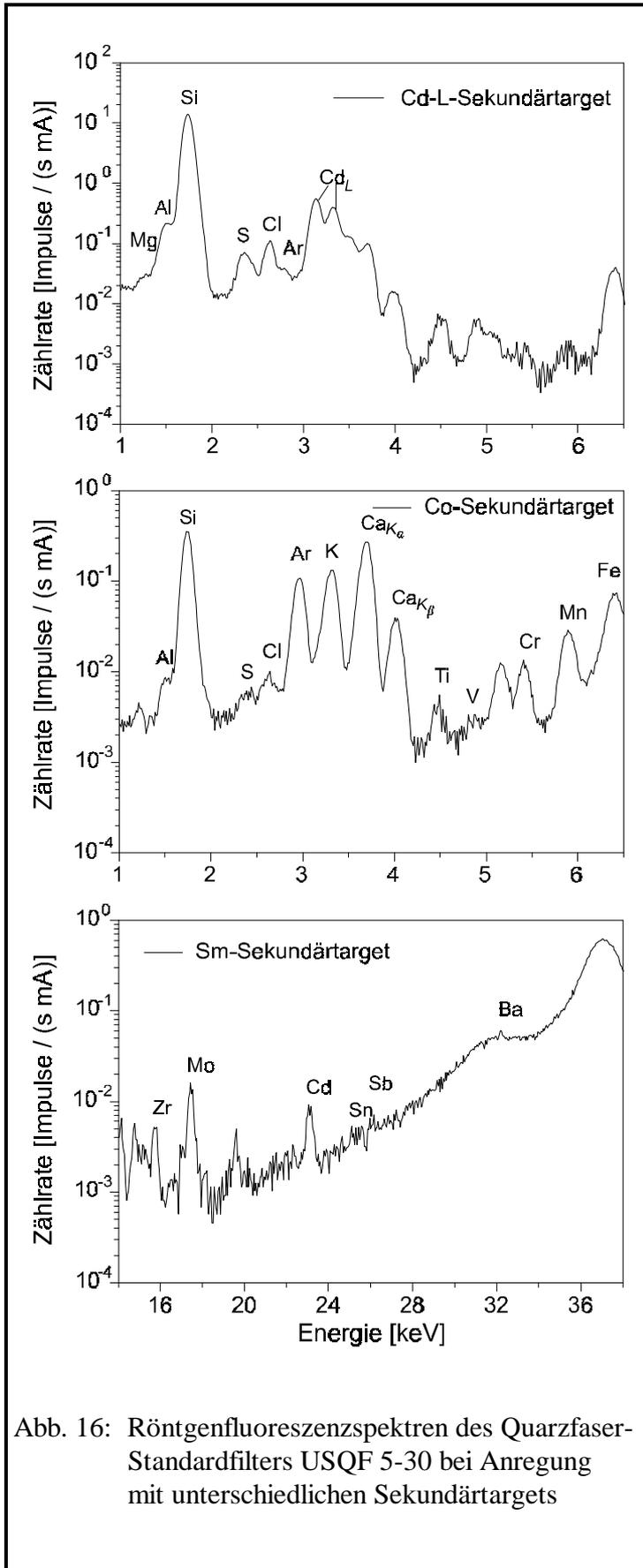


Abb. 15: Spektren des Quarzfaser-Standardfilters USQF 5-30 mit 700 s Anregung über ein Polarisations- und ein Sekundär-Target

In Abb. 16 sind die Röntgenfluoreszenzspektren vom Quarzfaser-Standardfilter USQF 5-30 bei Anregung über die weiteren Sekundärtargets aus Sm, Co und Cd dargestellt, die bei der Analyse von Aerosolfiltern verwendet werden.



Die Anregung mit der Cd-L-Strahlung ist für die Elemente Na ($Z = 11$) bis Cl ($Z = 17$) optimal und nahezu unabhängig vom Ca-Gehalt in der Probe. Bei Quarzfaserfiltern ist die Analyse von Elementen mit $Z \leq \text{Na}$ auf Grund der zu geringen Austrittstiefe der Fluoreszenzstrahlung nicht möglich. Die Oberflächenrauigkeit der Probe müßte für die Messung der Na-Fluoreszenzstrahlung unter einem Mikrometer liegen, was bei der Direktanalyse von Quarzfaserfiltern nicht einzuhalten ist. Um Absorption der Fluoreszenzstrahlung von den leichten Elementen in Luft zu vermeiden, wird die Cd-L-Messung im Vakuum durchgeführt.

Der Elementbereich von Kalium ($Z = 19$) bis Mn ($Z = 25$) wird mit der Co- $K\alpha$ -Strahlung angeregt. Die Co- $K\beta$ -Strahlung wird durch einen Fe-Filter absorbiert, um bei hohen Eisengehalten in der Probe eine Anregung mit der Co- $K\beta$ -Linie zu vermeiden.

Die Elemente zwischen Yttrium ($Z = 39$) und Praseodym ($Z = 59$) werden mit der Sm-K-Strahlung angeregt, welche ihrerseits von der Bremsstrahlung der Rh-Röhre im Energiebereich $> 45,2 \text{ keV}$ initiiert wird.

Mit dem Pd-Target (siehe Abb. 15) werden die K-Linien der Elemente Fe ($Z = 26$) bis Strontium ($Z = 38$) und die L-Linien der Elemente Hafnium ($Z = 72$) bis Uran ($Z = 92$) angeregt. Mit diesem Target erfolgt u. a. die Bestimmung von Pb ($Z = 82$) über seine L-Linien, weil die K-Linien zu hohe Energien benötigen (Pb- $K\alpha$ -Linie: $74,957 \text{ keV}$), die mit dem X-LAB nicht erzielt werden können.

Durch das Einbringen von hochreinen Metallfolien als zusätzliche Absorptionsfilter in den Strahlengang zwischen Target und Probe kann ein störender Untergrund reduziert und vorhandene Fremdstrahlung absorbiert werden. Nach dem Durchgang durch ein Blendensystem trifft die anregende Röntgenstrahlung im Probenraum auf jeweils eine Probe. Bis zu 18 Proben werden in Probenhaltern aus Aluminium mit einem Durchmesser von 32 mm auf dem runden Probenteller mit einem Durchmesser von 280 mm einzeln in die Bestrahlungsposition gebracht. Jede Probenposition kann einzeln angesteuert werden. Von einer Probe mit 32 mm Durchmesser kann aus Gründen der Strahlungsgeometrie nicht die gesamte Fläche bestrahlt werden. Der Röntgenstrahl trifft in einem Winkel von 45° auf die Probe und erzeugt so eine Anregungsellipse. Mit Hilfe eines Röntgenfilms, der in gleicher Weise wie eine Probe im Strahlengang positioniert wurde, konnte die Größe und Position der bestrahlten Fläche für jedes Target bestimmt werden. Die Strahlungsprofile, die sich auf dem Röntgenfilm abgebildet haben, sind in Abb. 17 dargestellt.

Zusätzlich zum Targetnamen sind die Maße der Ellipsen in Klammern angegeben, wobei die erste Zahl die Breite und die zweite Zahl die Höhe angibt. Pd wird zum einen als Sekundärtarget für die Bestimmung der COMPTON-Streuung und zum anderen als Sekundärtarget zur Anregung eines bestimmten Elementbereiches verwendet. Intensitätsabstufungen des Anregungsprofils bei unterschiedlichen Anregungsbedingungen, wie sie von BOMAN et al. (1991) beschrieben wurden, konnten mit Hilfe des hier verwendeten röntgenempfindlichen Films, trotz Variation der Anregungsenergien beim Co-Sekundärtarget (1 und 2), nicht festgestellt werden. Die Bilder in Abb. 17 zeigen, daß durch den schrägen Einfall der Röntgenstrahlung (von Oben) eine Anregungsellipse auf der Probe erzeugt wird, wobei die Intensität zu den weiter entfernt liegenden Bereichen hin abnimmt.

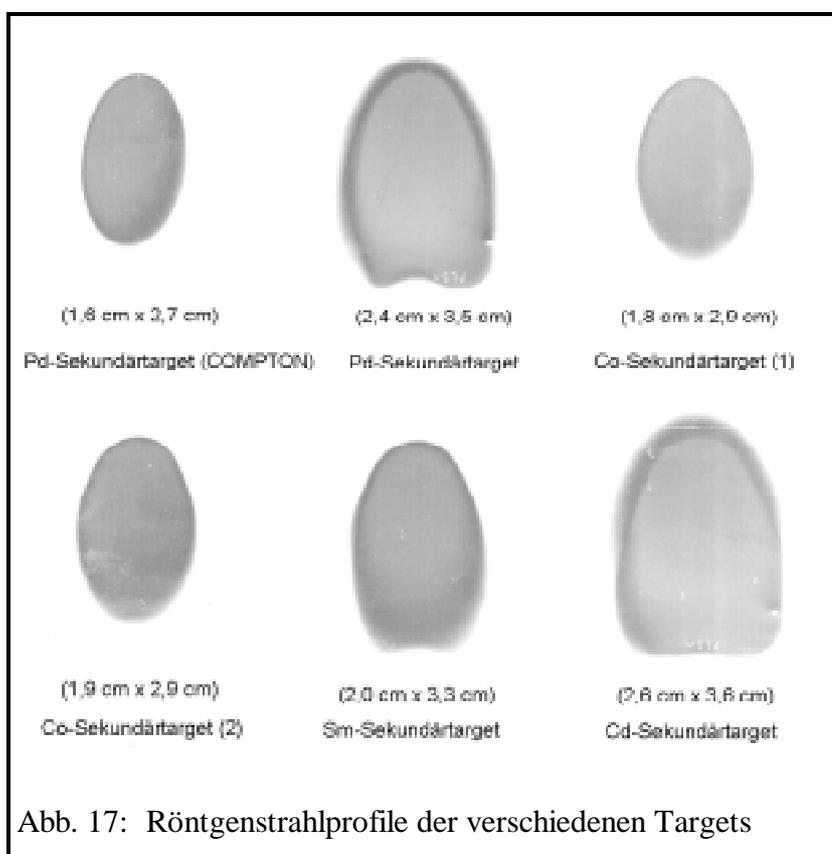


Abb. 17: Röntgenstrahlprofile der verschiedenen Targets

Bei inhomogen belegten Proben kann es durch eine unvollständige Bestrahlung der Probe zu falschen Analyseergebnissen kommen. Um diese Problematik zu umgehen, kann beim X-LAB für jede Probe eine Rotation um die eigene Achse durchgeführt werden. Dadurch ist gewährleistet, daß die Probe gleichmäßig angeregt wird.

Preßtabletten (Pellets) werden zur Analyse im X-LAB aus 4 g Probe, die zuvor in einer Achat-Kugelmühle auf eine Partikelgröße unter $40\ \mu\text{m}$ gemahlen wird, und 0,9 g Bindemittel (z. B. HOECHST-Wachs) hergestellt. Sie bleiben durch ihr Eigengewicht in der vorgegebenen Position im Probenhalter liegen. Aerosolbeladene Filter mit ihrer sehr geringen Masse von wenigen Milligramm bei einem Durchmesser von 32 mm werden durch Fixierringe im Probenhalter festgehalten. Dies verhindert, daß die Filter durch das Belüften der Meßkammer nach der Vakuummessung herumgewirbelt werden. Die Probenhalter werden auf einem Probensteller mit 18 Positionen in die Meßkammer des Röntgenfluoreszenzspektrometers verbracht. Da die anregende Fluoreszenzstrahlung von unten auf die Probe trifft und die charakteristische Fluoreszenzstrahlung aus der Probe auch nach unten in den unterhalb der Meßkammer angeordneten Detektor gelangt, werden die Filter mit der belegten Seite nach unten in den Probenhalter eingelegt. Damit eine Beschädigung des Detektors durch herabfallende Partikel vom Filter verhindert wird, ist der Detektor mit einer Spektroskopiefolie geschützt. Die Fixierung eines aerosolbeladenen Filters im Probenhalter sowie die Anordnung der Probe auf dem Probensteller und im Spektrometer ist in Abb. 18 schematisch dargestellt.

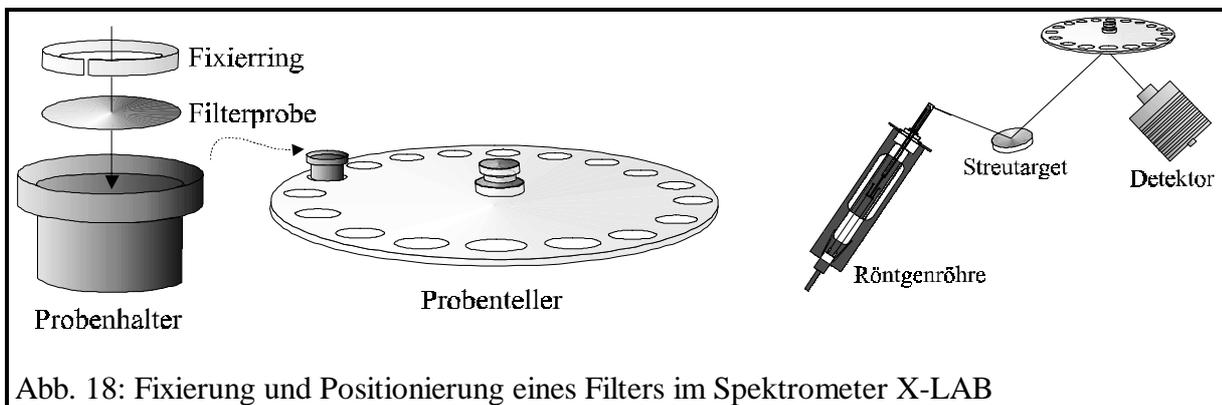


Abb. 18: Fixierung und Positionierung eines Filters im Spektrometer X-LAB

Die Fluoreszenzstrahlung aus der Probe gelangt über ein Blendensystem und ein $13\ \mu\text{m}$ dickes Be-Fenster in den Si(Li)-Halbleiterdetektor. Der Detektor hat eine aktive Fläche von $20\ \text{mm}^2$ und eine effektive Dicke von $3,0\ \text{mm}$. Die Gold-Kontaktschicht beträgt $25\ \text{nm}$ und die Si-Totschicht ca. $240\ \text{nm}$. Die Energieauflösung liegt unter $155\ \text{eV}$. Die im Detektor erzeugten Ladungsimpulse werden in einem Vorverstärker integriert, verstärkt und anschließend im Analog-Digital-Wandler (ADW) in Spannungsimpulse umgeformt. Die Auflösung des ADW beträgt 12 bit (= 4096 Kanäle).

Vor der Auswertung des Spektrums erfolgt mit Hilfe des Nullpeaks eine Totzeitkorrektur, um die Meßzeitverkürzungen, die bei der Unterdrückung von Pile-up-Peaks entstehen, rechnerisch zu korrigieren. Bei der Messung von Pellets wird über den Strom auf eine Totzeit von ca. 50 % reguliert, so daß bei der Auswertung ein Wert für die Totzeitkorrektur feststeht. Bei der Messung von Filtern, die als dünne Schichten mit Aerosolen belegt sind, erhält man wesentlich geringere Totzeiten, die meist unter 50 % liegen. Die Messung mit dem Sm-Target liefert bei $29,2\ \text{mA}$ und $60\ \text{kV}$ eine Totzeit von ca. 13 %. Daher wird bei Filtern auch mit den höchsten Anregungsbedingungen gemessen, die das Gerät zuläßt.

Das Auflösungsvermögen von 150 eV reicht nicht immer aus, um die Zählrate des Analyten unabhängig von den Zählraten der anderen Elemente in der Probe quantitativ bestimmen zu können. Um Überlagerungen von Fluoreszenzlinien zu trennen, werden über einen Computer Entfaltungsbereiche ausgewählt, in denen eine detailliertere Auswertung erfolgt. Wird zum Beispiel die Co- $K\alpha$ -Linie von der Fe- $K\beta$ -Linie überlagert, während die Fe- $K\alpha$ -Linie überlagerungsfrei ist, wird aus der Fe- $K\alpha$ -Linie ein Modellspektrum für Eisen inklusive der Fe- $K\beta$ -Linie berechnet und aus dem gesamten Spektrum abgezogen. Jetzt kann die Bestimmung der überlagerungsfreien Co- $K\alpha$ -Linie erfolgen.

Durch die in Kapiteln 2.1.3 bis 2.1.6 genannten Absorptions- und Streueffekte in der Probe kann es zu einem erhöhten Untergrund kommen, der ein ungünstiges Peak-/Untergrund-Verhältnis bewirkt. Zur Beseitigung des störenden Untergrundes wird eine Untergrundkorrektur durchgeführt. Dazu wird ein fluoreszenzfreier Spektrenbereich ausgewählt, auf den der gesamte Untergrund normiert wird (Untergrundnormierung). Zusätzlich erfolgen mit Hilfe der Software rechnerische Pile-Up-, Shelf- und Escape-Peak-Korrekturen. Die quantitative Auswertung unter Berücksichtigung der Matrixeffekte erfolgt mit Hilfe von selbst hergestellten Standardreferenzfiltern und der Kalibrierung nach der Fundamentalparametermethode (siehe 2.1.7.1).

2.1.10 Weitere Methoden in der Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse

Im Gegensatz zur klassischen Röntgenfluoreszenzanalyse, bei der die anregende Primärstrahlung unter einem Winkel von etwa 45° auf die Probe trifft, geschieht dies bei der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) unterhalb eines sog. Glanzwinkels von $0,1^\circ$. Beim Übergang von optisch dünnerem Medium wie Luft oder Vakuum zu einem optisch dichteren Medium wie Quarz wird Röntgenstrahlung reflektiert und gebrochen. Der kritische Winkel φ , unterhalb dessen Totalreflexion auftritt, ergibt sich zu:

$$\varphi = \sqrt{2\delta} \quad (33)$$

δ ist ein dispersiver Term des Brechungsindex, der im wesentlichen von der Dichte des reflektierenden Mediums abhängt. Der kritische Winkel φ wächst mit der Wellenlänge der anregenden Röntgenstrahlung und ist zusätzlich abhängig von den Materialkonstanten des reflektierenden Materials. Der kritische Winkel für die Mo- $K\alpha$ -Strahlung beträgt $\varphi = 1,75$ mrad. Bei Anregung mit einer energieärmeren Strahlung, wie z. B. der Cu- $K\alpha$ -Strahlung, beträgt der kritische Winkel, unter dem Totalreflexion auftritt, $\varphi = 3,86$ mrad (PRANGE, 1993).

YONEDA und HORIUCHI fanden bereits 1971, daß eine drastische Verbesserung des Untergrundes erreicht werden kann, wenn die Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfallswinkel durchgeführt wird. Durch den geringen Einfallswinkel dringt die Röntgenstrahlung nur 20-70 nm in das Trägermaterial ein (WOBRAUSCHEK, 1986), wodurch auch der störende Untergrund des Probenträgermaterials sehr gering gehalten wird. Die Probenträger bestehen aus hochreinem polierten Quarz mit einer Oberflächenrauigkeit unter $1 \mu\text{m}$. Die Probe wird im allgemeinen als Lösung (ca. $100 \mu\text{l}$) auf den Quarzträger aufgebracht und anschließend im Vakuum oder durch Erwärmung eingetrocknet.

Bei einem TRFA-Gerät wird der Detektor möglichst nahe (2-3 mm) und senkrecht an die Probe herangebracht. Durch diese Anordnung kann mehr Fluoreszenzstrahlungsintensität in das Detektionssystem gelangen. Zwischen Anregungsquelle und Detektor ist ein rechter Winkel anzustreben, um eine weitere Reduzierung des Untergrundes und somit eine Verbesserung der Nachweisgrenzen zu erreichen..

Je nach Anwendung werden Nachweisgrenzen bis unterhalb von 10^{-12} g oder 10^{10} Atome/cm² erreicht (REUS und PRANGE, 1993). Zur quantitativen Multielementanalyse kann bei der TRFA ein Einzel-Elementstandard als interner Standard zur Probe hinzugefügt werden. Aus dem Verhältnis der Intensität dieses als interner Standard zugegebenen Elementes und dessen bekannter Konzentration zur Intensität des unbekanntes Elementes läßt sich die Konzentration jedes anderen Elementes bestimmen.

Mikroanalyse und Fokussierung von Röntgenstrahlung

Die Anregung über Röntgenröhren kann ebenfalls zur Mikroanalyse genutzt werden. Benötigt man hohe Auflösungen, werden die Primärstrahlen in sog. Kapillaren gebündelt und auf der Probe fokussiert. Die Firma RÖNTGENANALYTIK MESSTECHNIK GmbH (Taunusstein) bietet in Zusammenarbeit mit der Firma EDAX (USA) ein energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer EAGLE μ -PROBE mit Auflösungen von derzeit 100 μ m oder wahlweise 300 μ m an. Über eine zylindrische Kapillare werden die Röntgenstrahlen, die unter totalreflektierendem Winkel eintreten, nach mehreren Reflexen auf die Probe gebracht. Es werden

dadurch zusätzliche Photonen zur Anregung in der Probe genutzt, die beim Einsetzen einer herkömmlichen Blende verloren gehen würden. In Abb. 19 wird dies neben weiteren Möglichkeiten, einen kleineren Brennfleck zu erhalten, verdeutlicht.

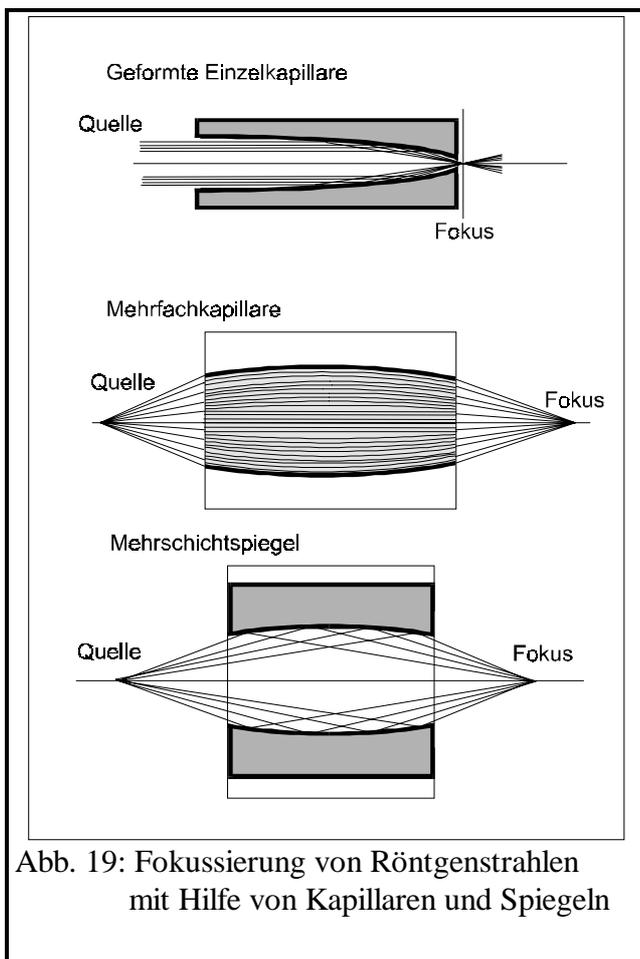


Abb. 19: Fokussierung von Röntgenstrahlen mit Hilfe von Kapillaren und Spiegeln

Zur Fokussierung auf Brennflecken von 5-30 μ m können gebogene Kapillaren (shaped monocapillary) verwendet werden. Auf der eintretenden Seite ist die Öffnung ca. 20 μ m und auf der austretenden Seite nur noch 3 μ m groß. Die Kapillare ist auf ihrer gesamten Länge gekrümmt, so daß an ihrer Innenseite für die durchlaufenden Strahlen „Totalreflektion“ auftritt und keine Intensität verloren geht. Der kleinste bisher erreichte Strahldurchmesser nach ca. 12 Reflektionen war 360 nm (TÖRÖK). Werden einzelne Kapillaren gebündelt (z. B. 100 000 Stück), entsteht eine Mehrfachkapillare (polycapillary) mit einem entsprechenden Intensitätsgewinn und einem Brennfleck von 20-50 μ m. Ähnlich kleine Brennflecken lassen sich über Reflektion in „Mehrschicht-Spiegeln“ erreichen, woraus aber nicht so hohe Intensitäten resultieren.

Vorteil dieser Methode gegenüber der Mikroanalyse mit einem Elektronenstrahl ist die größere Eindringtiefe der Photonen aus der Röntgenröhre gegenüber den Elektronen des Elektronenstrahls (EDAX) sowie die nicht benötigte Probenvorbereitung.

Zur optimalen Anregung wird die Primärstrahlung monochromatisiert. Dies erfolgt mit bestimmten Kristallen als Sekundärtargets, die zwischen Anregungsquelle und Probe in den Strahlengang eingesetzt werden. Ein besonderes Interesse besteht zur Zeit an HOPG-Kristallen (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), die wegen ihrer sehr geringen Fehlstellen den störenden Streuuntergrund um 40-50 % reduzieren und somit die Nachweisgrenzen deutlich verbessern. Aus diesen Kristallen lassen sich auch Kapillaren in gerader oder gebogener Form herstellen, wodurch ebenfalls eine Fokussierung des Röntgenstrahls ermöglicht wird (BECKHOFF, 1994).

2.2 Analytische Referenzmethoden zur Überprüfung der Meßergebnisse

Für die Bestimmung der Elementgehalte von Standardreferenzfiltern und für die regelmäßig durchgeführten Vergleichsanalysen von realen und selbst hergestellten Aerosolfiltern wurden verschiedene Referenzmethoden eingesetzt. Für die hier verwendeten atomabsorptions- und atomemissionsspektrometrischen Methoden müssen die festen Proben zuvor in Lösung gebracht werden.

2.2.1 Druckloser oxidativer Aufschluß und Elutionsverfahren

Zur Analyse von Proben mit spektrometrischen Referenzmethoden wie der Atomemissions- oder Atomabsorptionsspektrometrie werden vorzugsweise wäßrige Lösungen benötigt. Die verwendeten Quarzfaserfilter mit den darauf abgeschiedenen Partikeln und Salzen können durch Aufschluß- oder Elutionsverfahren in Lösung gebracht werden. Der drucklose oxidative Aufschluß wird ausführlich bei KRIEWS (1992) beschrieben. In Tab. 5 sind die modifizierten und optimierten Aufschlußparameter aufgelistet, die hier angewendet wurden.

Tab. 5: Parameter für einen drucklosen oxidativen Aufschluß von Quarzfaserfiltern

Filterdurchmesser: 32 mm				
PTFE-Gefäß: 100 mL				
Zupipettierte Säuren:	Konz.:	Qualität:	Hersteller:	Anwendung bei:
3,0 mL HNO ₃	65 %	Suprapur	Fa. MERCK	leicht Oxidierbarem
0,5 mL HClO ₄	70 %	Suprapur	Fa. MERCK	schwer Oxidierbarem
0,5 mL HF	30 %	Suprapur	Fa. MERCK	silikatischer Matrix
Temperatur/Zeit-Programm:	Temp. [°C]:	Zeit [min.]:		
(Deckel geschlossen)	RT	30		
	100	90		
	190	180		
	250	300 (bei schwer oxidierbaren Bestandteilen)		
Hydrolyse mit 2 mL H ₂ O (Deckel halb geöffnet)	120	30 (Hydrolyse von entstandenem Fluoriden, Austreiben der entstehenden HF)		
Auffüllen im PTFE-Meßkolben auf 10 mL				

Leicht lösliche Salze, die auf einem Quarzfaserfilter oder wie in Kapitel 3.3.1.2 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit einem BERNER-Impaktor auf Papierfiltern abgeschieden sind, werden durch ein mehrstufiges Elutionsverfahren in Lösung gebracht. Dazu wird der Filter mit einem Durchmesser von 32 mm (=8,04 cm²) in einem PP-Probengefäß zweimal mit je 4 mL H₂O (bidest.) und einmal mit 2 mL H₂O (bidest.) versetzt und jeweils 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die vereinigten Eluate werden durch einen Membranfilter (1,4 µm Porenweite) der Fa. SARTORIUS filtriert, um eventuelle Filtrerrückstände abzutrennen. Das erhaltene Lösungsvolumen von ca. 10 mL kann zur Analyse der Anionen mit Hilfe der Ionenchromatographie oder zur Analyse der Kationen mittels GF-AAS, F-AAS, ICP-AES und ICP-MS verwendet werden. Die Anwendung des Elutionsverfahrens auf die selbst hergestellten Standardfilter ergab für lösliche Salze Wiederfindungsraten von mehr als 95 %.

2.2.2 Atomemissionsspektrometrie mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-AES)

Eine ausführliche Beschreibung der Atomemissionsspektrometrie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma geben MONTASER und GOLIGHTLY (1987) sowie FASSEL (1986) und LES EBDON (1988) in verschiedenen Büchern und Übersichtsartikeln. MEYBERG (1986) und BOCHERT (1991) dokumentieren in ihren Dissertationen die Geräteparameter der hier zur Verfügung stehenden Spektrometer.

Bei der Atomemissionsspektrometrie werden die Elektronen in den äußeren Schalen der Atome bzw. Ionen durch Energiezufuhr in einen angeregten Zustand versetzt. Bei der Rückkehr in den Grundzustand gibt das Atom bzw. Ion einen charakteristischen Energiebetrag in Form einer bestimmten Wellenlänge ab, wobei das PLANCKsche Strahlungsgesetz gilt (siehe Gl.1). Das emittierte polychromatische Licht der Atom- bzw. Ionenemission mit Wellenlängen zwischen 150 - 800 nm wird an einem Prisma oder Beugungsgitter spektral zerlegt und mit Hilfe eines Sekundärelektronen-Vervielfachers (Photomultiplier) detektiert. Der Eintrittsspalt, das Gitter mit 1000-3600 Linien pro Millimeter und die Austrittsspalte vor den Photomultipliern sind auf einem ROWLAND-Kreis mit Brennweiten von 75 bis 150 cm montiert. Zur Atomisierung und Anregung der Probe wird ein induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma (ICP) verwendet. Das Plasma aus Argon wird durch Induktion in der Spule eines Hochfrequenz-Generators erzeugt und über einen Tesla-Induktor gezündet. Die Temperaturen im Plasma liegen zwischen 6000 und 10000 K.

Es standen zwei verschiedene ICP-AES-Geräte für die Multielementanalyse zur Verfügung. Zum einen das SPECTROFLAME der Fa. SPECTRO A. I. (Kleve) und zum anderen das PLASMA II der Fa. PERKIN ELMER (Überlingen). Beim SPECTROFLAME wird die zu analysierende Probelösung über eine Schlauchpumpe einem „Cross-Flow“-Zerstäuber zugeführt, der ein polydisperses Aerosol erzeugt. Tröpfchen mit einem Durchmesser > 20 µm werden in einer Zerstäuberkammer nach SCOTT abgeschieden, um eine gleichbleibende und vollständige Anregung im Plasma zu gewährleisten. Das Aerosol wird mit Hilfe eines Argon-Trägergases ins Plasma transportiert, wo die Anregung zur Emission der charakteristischen Strahlung erfolgt. Die Wellenlängen werden über ein Goniometer diskriminiert und anschließend mit Hilfe von Photomultiplier detektiert. Beim PLASMA II werden zur Detektion zwei evakuierbare Monochromatoren in EBERT-Anordnung mit einer Brennweite von 100 cm genutzt.

Um einen möglichst großen Spektralbereich abzudecken, gibt es einen Monochromator mit einem 1800-Linien-Gitter für Wellenlängen zwischen 160 - 800 nm bei einer spektralen Bandbreite von 18 pm und einen Monochromator mit einem 3600-Linien-Gitter und einer spektralen Bandbreite von 9 pm für den Bereich von 160 - 400 nm (SCHNEIDER, 1987).

Bei der Analyse mittels ICP-AES können verschiedene Interferenzen auftreten: Der Salzgehalt bestimmt die Viskosität der Probelösung und beeinflusst sowohl die Ansaugrate der Pumpe als auch die Effektivität des Zerstäubers und die Größe und Zusammensetzung des gebildeten Aerosols. Der Säuregehalt in der Probelösung beeinflusst den Proben transport durch das System - Schlauch, Pumpe, Zerstäuber. Weiterhin sind Interferenzen möglich, die sich zum einen durch den Einfluß der Teilchengröße auf die Verdampfung und zum anderen aus dem Einfluß der Analytzusammensetzung auf das Ionisationsgleichgewicht und auf die Anregung im Plasma ergeben. Schließlich sind noch die spektralen Interferenzen zu nennen, die sich aus Linienüberlappungen, Linienüberlagerungen, Untergrundstörungen und durch das Auftreten von Streulicht ergeben können. Spektrale Interferenzen sind in hochauflösenden Spektrometern gut zu beherrschen (SPERLING, 1986).

2.2.3 Massenspektrometrie mit Anregung durch ICP (ICP-MS)

Das verwendete ICP-MS-Spektrometer ELAN 500 der Fa. SCIEX / PERKIN ELMER besteht aus einer ICP-Fackel-Einheit, einem Interface mit Sampler- und Skimmerkonus sowie einer Einheit aus Ionenoptik, Linsensystem, Quadrupol und Detektor. Im Interface wird ein Vakuum von 1-2 Torr angelegt, und am eigentlichen Spektrometersystem wird über eine Kryopumpe ein Vakuum von 10^{-5} Torr erzeugt. Eine ausführliche Beschreibung der Spektrometereinheit gibt KRAUSE (1993). Das Interface dient als Schnittstelle zwischen den Geräteteilen, die unter Atmosphärendruck stehen, und den Gerätekomponenten, die im Bereich des Hochvakuum liegen. Die Ionen, die vom Plasma über den Sampler ins Interface eintreten, werden durch adiabatische Expansion auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und gelangen dann teilweise über den Skimmer in die Ionenoptik. Die Ionenoptik dient der Fokussierung des Ionenstrahls und der Abscheidung von unerwünschten Atomen und Photonen. Danach werden die Ionen im Quadrupolsystem, das aus drei hintereinander geschalteten Quadrupolen besteht, nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z) getrennt. Je nach vorgewählter Spannung am Quadrupol können nur Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis den Massenfilter passieren. Die Ionen werden anschließend in einem Kanalelektronenvervielfacher (Channel Elektron Multiplier, CEM) detektiert.

Interferenzen können bei der ICP-MS durch hohe Matrixkonzentrationen auftreten; so kann es durch hohe Alkalielementgehalte zu nichtspektralen Störungen in Form von Signalbeeinträchtigungen kommen. Spektrale Störungen durch Molekülonen werden durch das Plasmagas, die Umgebungsluft oder durch Probeelemente hervorgerufen. Die Messung der Isotope ^{52}Cr und ^{53}Cr z. B. wird durch die Bildung von $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ und $^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ stark gestört. Die Messung des Isotopes ^{55}Mn wird durch die Kombination $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$ gestört. Zusätzlich gibt es isobare Störungen, die bei gleicher Nukleonenzahl der Isotope wie z. B. ^{58}Ni und ^{58}Fe auftreten. Die Nachweisgrenzen der ICP-MS liegen im ppb-Bereich. Weitergehende Informationen geben JARVIS, GRAY und HOUK (1992) sowie HAMESTER (1993).

2.2.4 Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS / F-AAS)

Die Atomabsorptionsspektrometrie ist eine Einzelement-Analyseverfahren, bei der mit Hilfe einer Hohlkathodenlampe (HKL) oder einer elektrodenlosen Entladungslampe (EDL) Licht mit dem charakteristischen Spektrum des zu analysierenden Elementes erzeugt und emittiert wird. Die zu analysierende Probe wird durch thermische Anregung verdampft und atomisiert und gelangt dann in den Strahlengang der elementspezifischen Emissionslinien. Durch Resonanzabsorption, die an den Probeatomen im Strahlengang stattfindet, wird die von der Lampe emittierte Strahlung in Abhängigkeit von der Elementkonzentration im Analyten geschwächt. Nach Durchgang der charakteristischen Strahlung durch die Probe wird die polychromatische Strahlung über einen Monochromator spektral zerlegt und anschließend die Intensität einer charakteristischen Elementlinie bestimmt. Über die Intensitätsabnahme in der Probe kann nach dem LAMBERT-BEERschen-Gesetz die Analytkonzentration berechnet werden.

Zur Anregung der Probeelemente werden im wesentlichen Atomisierungsquellen wie die Flamme (F-AAS) oder der Graphitrohrfurn (GF-AAS) eingesetzt. Die verwendete Methode der GF-AAS arbeitet mit Röhren aus Graphit, in denen die Probelösungen direkt einpipettiert werden (L'VOV, 1961 und 1988). Das Graphitrohr befindet sich im Strahlengang der Strahlungsquelle und wird vom Atomisator umgeben. Ein vorgewähltes Temperatur-/Zeitprogramm für den Atomisator wird eingestellt, das mehrere Schritte zur Trocknung, Veraschung, Verdampfung und Atomisierung der Probe beinhaltet. Über Widerstandsheizungen können Temperaturen bis zu 3000 K erreicht werden, wobei die Temperatur je nach Probenmatrix für eine definierte Zeit gehalten wird. Um ein Verbrennen des Graphitrohres bei den hohen Temperaturen zu vermeiden, wird der Atomisator bei den verwendeten Atomabsorptionsspektrometern ZEEMAN 3030 und PE 5000 der Fa. PERKIN ELMER mit Argon gespült. In Tab. 6 sind für ausgewählte Elemente die Meßparameter der atomabsorptionsspektrometrischen Analysen aufgelistet.

Tab. 6: Meßparameter ausgewählter Elemente bei der AAS

Element	Lampe	Gerät	Wellenlänge [nm]	Bestimmungsgrenze [µg/L]	Modifizier
Al	HKL	Z 3030	309,3	5	-
Ca	EDL	5000 F	422,7	200	-
Cr	HKL	Z 3030	357,9	2	-
Mn	HKL	Z 3030	279,5	2	-
Fe	HKL	Z 3030	248,3	5	-
Co	HKL	Z 3030	240,7	5	-
Ni	HKL	Z 3030	232,0	5	-
Cu	HKL	Z 3030	324,8	5	-
Zn	EDL	5000 F	213,9	100	-
As	EDL	Z 3030	193,7	5	-
Se	EDL	EDL	196,0	10	Pd + Mg(NO ₃) ₂
Cd	EDL	Z 3030/5000 F	228,8	0,1	-
V	HKL	Z 3030	318,4	5 - 10	Ca(OH) ₂ bei HClO ₄
Sn	EDL	Z 3030/5000	286,3	10	Pd + Mg(NO ₃) ₂ oder Ascorbinsäure
Sb	EDL	Z 3030	217,9	5	-
Pb	HKL	Z 3030	283,3	5	-

Eine optimale Analyse erfolgt mit monochromatischer Strahlung, die eine möglichst geringe Halbwertbreite aufweist. Die Intensität der emittierten Strahlung aus der Strahlenquelle hat zwar keinen direkten Einfluß auf die Empfindlichkeit, weil diese ausschließlich vom Verhältnis der in die Probe eintretenden zur austretenden Strahlungsintensität abhängt, sie bestimmt aber das Signal/Untergrundverhältnis und damit die Präzision und Nachweisgrenze der Methode. Eine Untergrundkompensation kann nach ZEEMAN durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes und damit gezielte Ausrichtung des magnetischen Moments des Atoms erfolgen (BARNETT et al., 1985 und SLAVIN et al., 1989). Die Energiezufuhr in der Lampe bedingt eine Zunahme der Emissionsintensität, aber auch eine Stoßverbreiterung der Linien und eine Zunahme der Selbstabsorption im Strahler, was zu einer Erhöhung der Nachweisgrenze führt.

Auch bei der AAS treten spektrale und nichtspektrale Störungen auf. Nichtspektrale Störungen entstehen durch Verdampfungs- und Gasphaseninterferenzen, die zu Signaldepressionen und Peakverbreiterungen führen können. Es kommt z. B. zur Bildung von stabilen Verbindungen zwischen Matrixelementen und Analytelement, die durch die eingestellten Temperaturen nicht mehr dissoziieren. Während der Veraschungsphase kann es bereits zu Verlusten leicht flüchtiger Metallhalogenide kommen, oder partikuläre Bestandteile gelangen in den Strahlengang und bewirken dort eine zusätzliche Absorption. Spektrale Störungen durch direktes Überlappen der Analyselinie aus der Strahlungsquelle mit der Absorptionslinie eines Begleitelementes treten seltener auf, weil es nur wenige interferierende Linien gibt. Für ausgewählte Analytlinien werden in Tab. 7 die störenden Matrixlinien genannt (WELZ und SPERLING, 1997).

Tab. 7: Ausgewählte spektrale Störungen bei der AAS

Analyt	Wellenlänge [nm]	Matrix	Wellenlänge [nm]
As	193,7	Al	193,47
Cd	228,8	Fe	228,72
Cr	357,9	Fe	358,1
Cu	324,7	Ni	324,3
Mn	279,5	Pb	280,2
Ni	232,0	Sn	231,7
Sb	217,6	Co	217,5
Sb	"	Cu	217,9
Sb	"	Fe	217,8
Se	196,0	Fe	196,0
Sn	224,6	Cu	224,4
Sn	"	Pb	224,7
Zn	213,9	Fe	213,9

Daten aus WELZ und SPERLING (1997)

Für jede Analysenaufgabe und Probenmatrix muß ein abgestimmtes Temperatur/Zeitprogramm erstellt und die geeignete Analyselinie ausgewählt werden. Es ist zu prüfen, ob mit einem internen Standard, mit Hilfe der Standardaddition und/oder unter Zugabe von Modifiern gearbeitet werden muß. Bei sehr hohen Alkali- und Erdalkalielementgehalten kann eine vorhergehende Abtrennung der Matrix notwendig werden (BERGER, 1985 und KRIEWS, 1992).

2.2.5 Ionenchromatographie (IC)

Die Ionenchromatographie ist ein speziell entwickeltes Trennverfahren, in dem Ionen nach verschiedenen Kriterien aufgetrennt und detektiert werden. Wie bei allen chromatographischen Verfahren beruht die Trennwirkung für ein Stoffgemisch auf dessen Wechselwirkungen mit der mobilen (Eluent) und stationären Phase (Säule). Nach WEIß (1991) werden bei der modernen IC drei verschiedene Trennmechanismen unterschieden:

HPICE: Ionenausschluß-Chromatographie (High Performance Ion Chromatography Exclusion) - sie beruht auf der Trennwirkung des sterischen Ausschlusses und der Sorption. Die Säule besteht aus einem sulfonierten Kationenaustauscher hoher Kapazität auf der Basis von Polystyrol/Divinylbenzol. Mit ihr werden anorganische und organische Säuren mit geringer Säurestärke von vollständig dissoziierten Säuren getrennt.

MPIC: Ionenpaar-Chromatographie (Mobile-Phase Ion Chromatography) - die selektive Trennwirkung wird durch die mobile Phase bestimmt. Die stationäre Phase ist ein schwach polares Divinylbenzol-Harz mit einer großen porösen Oberfläche. Mit ihrer Hilfe werden oberflächenaktive Anionen und Kationen sowie komplexgebundene Übergangs- und Schwermetalle aufgetrennt.

HPIC: Ionenaustausch-Chromatographie (High Performance Ion Chromatography) - die Trennwirkung basiert auf einem Ionenaustausch zwischen der mobilen und der stationären Phase (Polystyrol-Harz, mit Divinylbenzol copolymerisiert und mit Austauscherguppen modifiziert). Sie wird zur Trennung organischer und anorganischer Anionen und Kationen herangezogen. Für Anionen erfolgt der Austausch über quartäre Ammoniumbasen, für Kationen über eine Sulfonatgruppe.

Die HPIC wurde als Referenzmethode zur Bestimmung der Sulfat-, Phosphat-, Chlorid-, Bromid- und Bromatkonzentrationen der Standardreferenzfilter für die Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers eingesetzt. Der Ionenchromatograph der Firma THERMO SEPARATION PRODUCTS wurde betrieben mit einer Trennsäule vom Typ „Ion Pac™ AS 9-SC“ (4 mm Durchmesser) der Firma DIONEX und einem Suppressor vom Typ „Anion Micromembrane Suppressor, Model AMMS-II“, der die Grundleitfähigkeit des Eluenten verringert und die zu analysierende Probe in eine stärker leitende Form überführt. Die Probenaufnahme erfolgte über einen Autosampler „Sample Injektor Bt 7041“ von der Firma BIOTRONIK und einer pulsfreien Pumpe „ConstaMetric III“ der Firma LDC/MILTON RAY. Die Steuerung des Gerätes und die Auswertung der chromatographischen Signale erfolgte über einen Computer mit „DART“-Software.

2.2.6 Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

Die Methode der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) wird im Bereich der Umwelt- und Materialforschung, der Geowissenschaften, Biologie und Medizin erfolgreich eingesetzt (NIEDERGESÄSS et al., 1992). Sie kommt ohne Standardreferenzmaterialien aus und findet häufig als vergleichende Referenzmethode zur Überprüfung anderer Methoden Anwendung. Bei der NAA wird ein stabiles Nuklid des zu bestimmenden Elementes in ein radioaktives Nuklid des gleichen Elementes oder eines benachbarten Elementes durch Bestrahlung der Probe mit thermischen, epithermischen oder schnellen Neutronen umgewandelt.

Die Proben mit einer Masse von 10 mg bis ca. 1 g werden im intensiven Neutronenfluß eines Kernreaktors mit bis zu 6×10^{13} Neutronen pro cm^2 und Sekunde bestrahlt. Nach der Bestrahlung zerfallen die gebildeten radioaktiven Isotope je nach Kernladungszahl mit Halbwertszeiten von Millisekunden bis zu einigen Jahren. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ ist definiert als die Zeit, in der sich eine anfängliche Anzahl von Atomen durch Umwandlung auf die Hälfte reduziert hat. Es gilt:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\kappa} = \frac{0,69315}{\kappa} \quad (34)$$

mit κ als eine für die radioaktive Gattung spezifische Konstante.

Zur quantitativen Bestimmung von Neben- und Hauptbestandteilen wird die beim radioaktiven Zerfall emittierte γ -Strahlung der entstandenen, charakteristischen Radionuklide mit Hilfe der γ -Spektrometrie nachgewiesen. Die Proportionalität zwischen der in der bestrahlten Probe vorliegenden Menge des zu bestimmenden Elementes und der Aktivität des gebildeten Radionuklids ermöglicht die quantitative Gehaltsbestimmung. Es gibt zum einen die Methode der rein instrumentellen NAA (INAA), wobei ohne chemische Verfahren direkt analysiert wird. Zum anderen gibt es die radiochemische NAA (RNAA), bei der die Möglichkeit einer Voranreicherung oder einer radiochemischen Trennung nach der Aktivierung durch Bestrahlung besteht. Im Forschungszentrum der GKSS in Geesthacht wird die INAA als absolute Methode für die Multielementanalyse von mehr als 50 Elementen mit Nachweisgrenzen zwischen 10^{-6} und 10^{-12} g eingesetzt. Die Spezifizierung der Aktivierungsanalyse ist sehr gut, da die Reinheit des jeweils gemessenen Radionuklids durch die Halbwertszeit- und Energiebestimmungen überprüft werden kann. Die Empfindlichkeit der Methode hängt ab von der Halbwertszeit des gemessenen Nuklids, von der Nachweisempfindlichkeit des Meßgerätes, vom Fluß der Teilchen, vom Wirkungsquerschnitt der beteiligten Reaktion und von der Häufigkeit des Isotops, das die Reaktion hervorruft (FRIEDLANDER und KENNEDY, 1962). Der Wirkungsquerschnitt $\bar{\omega}$ gibt dabei die Wahrscheinlichkeit eines Kernprozesses an und ist definiert als

$$\bar{\omega} = Zn\sigma x \quad (35)$$

mit

- Z = Anzahl der einfallenden Teilchen
- n = Anzahl der Zielkerne pro cm^3 des bestrahlten Materials
- σ = Wirkungsquerschnitt des spez. Prozesses in cm^2
- x = Dicke des Materials in cm

Um eine möglichst große Anzahl an Elementen mit der INAA analysieren zu können, wird die Probe zur Aktivierung unterschiedlich lange bestrahlt. Die Kurzzeitbestrahlung (KZB) mit einem thermischen Neutronenfluß von ca. $2,7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ dauert nur wenige Minuten. Es folgen dann Messungen des radioaktiven Zerfalls nach etwa 7-10 Minuten, nach 3-5 Stunden und nach 14-23 Stunden. Bei der KZB können u. a. die Elemente Na, Al, Si, Cl, K, Ti, V, Mn, Cu, Zn, As und Sb bestimmt werden. Die Langzeitbestrahlung (LZB) mit einem thermischen Neutronenfluß von etwa $4,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ist erst nach einigen Tagen abgeschlossen. Es folgen die Messungen der γ -Strahlung nach ca. 7, 14 und 27 Tagen. Mit der LZB können weitere Elemente wie z. B. Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Se, Br, Ag, Cd und Ba analysiert werden. Ein Nachweis der Elemente H, Li, Be, B, C, N, O, F, P sowie der Elemente Tl, Pb, Bi und der Edelgase ist mit der INAA nicht möglich.

2.2.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie (REM oder auch SEM für Scanning Electron Microscopy) wird ausführlich bei GOLDSTEIN et al. (1992) beschrieben. Von einem auf ca. 2800° K erhitzten, haarnadelförmigen Wolframfaden, der als Kathode (Filament) geschaltet ist, werden Elektronen ausgesendet und durch eine angelegte Spannung mit 5 bis 60 keV zur Anode hin beschleunigt.

Die Elektronen im Elektronenstrahl umfassen Wellenlängen zwischen 0,001 und 0,01 nm und würden an Gaspartikeln leicht gestreut werden; daher ist bei der Rasterelektronenmikroskopie ein Hochvakuum von 10^{-7} bar notwendig. Durch ein Loch in der Anode und ein spezielles Linsensystem wird der Strahl auf einen Durchmesser von 50 bis 100 Å gebündelt und anschließend auf die Probenoberfläche geleitet. Die an der Probenoberfläche rückgestreuten Primärelektronen (RE) oder aus der Probe emittierten Sekundärelektronen (SE) werden in einem Elektronendetektor nachgewiesen. Es folgt eine Modulierung der Detektorsignale in der Bildröhre, wobei aus vielen Pixeln ein Bild mit großer Tiefenschärfe und hohem Kontrast entsteht.

Die Sekundärelektronen werden beim REM am häufigsten für die Bilderzeugung verwendet. Sekundärelektronen sind oberflächennahe Elektronen mit einer Energie von höchstens 50 eV, die durch Übertragung geringer Energien von Primärelektronen die Probe verlassen können. Rückgestreute Elektronen sind Primärelektronen, die nach mehrfacher Streuung in der Probe mit einer geringen Restenergie (> 50 eV) die Probe wieder verlassen. SE haben eine Austrittstiefe, die sowohl energieabhängig als auch materialabhängig ist. Bei Metallen beträgt die Austrittstiefe 10-20 Å, bei Kohlenstoff ca. 100 Å. Für die in dieser Arbeit angefertigten Aufnahmen wurde ein Rasterelektronenmikroskop CS 44 der Fa. CAMSCAN (England) verwendet. Es wurde mit einer „spot size“ zwischen 8 und 11, einem Arbeitsabstand von Probe zu Detektor zwischen 20 und 25 mm, einer 50 µm Linse für große Tiefenschärfe und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV gearbeitet. Damit konnten 60000-fache Vergrößerungen, in Ausnahmefällen auch 150000-fache Vergrößerungen erzielt werden. Für eine qualitative Elementanalyse der Proben wurde ein energiedispersiver Detektor der Fa. PHILIPS (Holland) eingesetzt.

Um einen besseren Fluß der Elektronen in der Probe zu gewährleisten, muß diese elektrisch leitfähig gemacht werden. Dies geschieht, indem man sie mit Hilfe eines Plasma-Magnetron-Sputters mit Kohlenstoff oder Gold fein bedampft (Besputtern). Kohlenstoff wird für Proben verwendet, bei denen am REM Elementanalytik durchgeführt werden soll. Für die Erstellung von hochaufgelösten Vergrößerungen und Bildern mit hoher Tiefenschärfe, werden die Proben mit Gold besputtert (TIETZ, 1995).

3 Kalibrierverfahren des energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB

Das energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB der Firma SPECTRO A. I. mußte zunächst für die quantitative Analyse von Aerosolfiltern kalibriert werden. Die Kalibrierung erfolgte unter Verwendung der DOS-Software zunächst nach dem empirischen Intensitätsmodell von LUKAS-TOOTH und PRICE (1961), bei dem zwischen der Intensität, d.h. der gemessenen Zählrate, und der Konzentration des analysierten Elementes ein direkter Zusammenhang besteht. Dieses Modell wird bei Proben verwendet, in denen die zu analysierenden Elemente in einem engen Konzentrationsbereich und in ähnlicher Matrix auftreten. Voraussetzung ist eine simultane Messung aller sich gegenseitig beeinflussenden Elemente, um auftretende Sekundäreffekte korrigieren zu können. Das Intensitätsmodell ist für die Applikation bei der Analyse von Aerosolfiltern gut geeignet.

Mit Umstellung auf die Windows-Software für das X-LAB wurde die Kalibrierung mit einem Fundamentalparametermodell (siehe Kapitel 2.1.7.1) durchgeführt. Auch für dieses Kalibriermodell wird eine ausreichend große Anzahl an Kalibrierstandards für jedes Element benötigt.

3.1 Standardreferenzmaterialien für die Kalibrierung des Spektrometers

Um mit empirischem, halbempirischem oder theoretischem Modell zu kalibrieren, müssen Standardreferenzmaterialien eingesetzt werden, die den realen Proben möglichst ähnlich sind (siehe Kapitel 2.1.7.). Dazu sollten auf Filter abgeschiedene Partikel verwendet werden, die bezüglich ihrer Elementzusammensetzung, Partikelgrößenverteilung und Abscheidecharakteristik den später zu analysierenden realen Aerosolproben weitestgehend entsprechen. Weitere Anforderungen an solche Standardreferenzmaterialien sind eine ausreichende mechanische Stabilität und eine hohe Resistenz gegenüber der anregenden energiereichen Röntgenstrahlung sowie eine homogene Elementverteilung über die gesamte Filterfläche.

Seit März 1998 können bei der Fa. HPS (Highly Pure Standards, Charleston, USA, www.hps.net) Filterstandards aus Cellulose-Mischester mit vorgegebenen Elementkonzentrationen von 16 Schwermetallen im Konzentrationsbereich von 1 bis 100 µg pro Filter bestellt werden. Diese Filter werden durch tropfenweises Aufbringen von Multielementstandardlösungen auf Membranfiltern hergestellt. Es werden je drei Sets mit fest vorgegebenen Elementkonzentrationen angeboten.

Die Fa. MICROMATTER CO. (USA) bietet Dünnfilmstandards für die Kalibrierung von Röntgenfluoreszenzspektrometern an. Diese Standards werden durch das Aufbringen der gewünschten Elemente als dünne Schichten im Vakuum hergestellt. Als Untergrundmedium können entweder Nuclepore Polycarbonat Membranfilter oder bis zu 2,5 µm dünne MYLAR-Polyester-Folien verwendet werden. Die übliche Belegung liegt bei 50 µg/cm² ± 20 %. Die Spezifizierung der Belegung erfolgt erst im nachhinein mit analytischen Referenzmethoden.

Diese Dünnfilmstandards entsprechen jedoch keiner realen Aerosolprobe, bei der unterschiedliche Partikel mit Partikelgrößen bis zu 10 µm abgeschieden werden, die teilweise bis zu 150 µm tief in das Filtermedium eindringen. Gerade für leichte Elemente mit einer niedrigen Ordnungszahl kann dies zu Fehlern bei der Auswertung führen.

WÄTJEN et al. beschrieben 1993 eine in unserem Arbeitskreis praktizierte Methode zur Herstellung von Standardreferenzfiltern, bei der handelsübliche Filtermedien zunächst mit realen Aerosolen belegt, und anschließend mit Hilfe der ICP-AES und AAS analysiert wurden. Eingesetzt wurden verschiedene Membranfilter aus Cellulosenitrat (Fa. SARTORIUS) und Polycarbonat (Fa. NUCLEPORE) mit einem Durchmesser von 257 mm. Sie wurden mit Hilfe eines High Volume Samplers (HVS-1) unter verschiedenen Immissionssituationen mit natürlichen Aerosolen belegt. Anschließend wurden jeweils 16 Teilstücke mit einem Durchmesser von 49 mm ausgestanzt. Um den Anteil von Grobstaubpartikeln auf den Filtern zu reduzieren, wurde bei der Probenahme eine Impaktorstufe mit einem Abscheidedurchmesser von $AD_{50} = 7 \mu\text{m}$ eingesetzt.

Die Elementbelegungen auf dem Filter wurden mit Hilfe von analytischen Referenzmethoden bestimmt und waren über die gesamte Filterfläche teilweise recht inhomogen. Die Abweichungen unter den 16 Filterteilstücken lagen für die analysierten Elemente im Bereich zwischen 2 und 18 %. Bei dieser Methode zur Herstellung von Standardreferenzmaterialien über die Zertifizierung realer Proben wird der Einfluß der Probenmatrix in ausreichender Weise berücksichtigt. Es ist jedoch kein direkter Einfluß auf die Elementzusammensetzung und die Elementkonzentrationen auf dem Filter möglich. Wegen der auftretenden Inhomogenitäten innerhalb eines Filters muß eine große Anzahl an Teilfiltern mit Referenzmethoden analysiert werden. Zusätzlich sind Probenahmen unter verschiedenen Immissionssituationen durchzuführen, um eine gewisse Bandbreite an Standardfiltern zu erhalten. Dadurch wird diese Methode zur Herstellung von Referenzmaterialien für die Analyse von Aerosolfiltern sehr arbeitsintensiv.

Einfacher erscheint es, für die Kalibrierung von Röntgenfluoreszenzspektrometern auf synthetische Standards zurückzugreifen. Filterstandards für diesen Zweck sind nur in sehr geringem Umfang kommerziell erhältlich. Das COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE (1988) bietet ein zertifiziertes Referenzmaterial BCR CRM 128 Fly Ash on Artificial Filter an, das auf dem Standard BCR CRM 38 Fly Ash (Flugasche von 1982) basiert und homogen in eine Methylcellulose-Folie eingebettet ist. Die zertifizierten Elemente sind As, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Pb und Zn. Nach Angaben des Herstellers kann dieses Referenzmaterial nur etwa 10 mal für eine Messung unter Vakuum eingesetzt werden. Unter Vakuumbedingungen erfolgt durch Wasserentzug eine Kontraktion des Filtermaterials, und als Folge daraus wird die Folie aus Methylcellulose spröde und rissig. Bei normalem Gebrauch sind mit diesem Filtermaterial maximal 25 Wiederholmessungen möglich, bevor die Struktur der organischen Matrix zerstört wird. Ein weiterer Nachteil dieses Filters ist seine fest vorgegebene Elementzusammensetzung, die nicht variiert werden kann. Für jedes der zu kalibrierenden Elemente gibt es folglich nur einen Punkt, der die Kalibriergerade bestimmt. Besser ist es, eigene Standardfilter herzustellen, die in der Elementzusammensetzung und Konzentration je nach Anwendung frei variiert werden können.

In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Herstellung von Standardreferenzmaterialien für die Analyse von aerosolbeladenen Filtern beschrieben. Eine Methode zur Herstellung von Referenzmaterialien, die eine reale Probenahme von Partikeln simuliert, indem feine Stäube in einer Kammer aufgewirbelt und auf Filtermedien abgeschieden werden, entwickelten PRADZYNSKI und RHODES 1976. GIAUQUE et al. beschrieben 1978 eine ähnlich Prozedur um Einzelelementstandards für die Analyse von Dünnschichten herzustellen. Sie verwendeten jedoch Reinstelementstäube, die auf dünnen Filmen abgeschieden wurden.

BILLIET et al. (1980) benutzten eine Methode, die der Herstellung des Referenzmaterials BCR 128 entspricht, nur daß hier keine Standardstäube, sondern Multielementstandardlösungen mit Methylcellulose vermischt wurden. Die zusammengemischten Lösungen wurden auf eine Glasplatte aufgesprüht, und durch anschließende Trocknung entstanden dünne Filme. DZUBAY et al. entwickelten bereits 1977 eine sehr ähnliche Methode, produzierten damit jedoch Einzelementstandards. Eine Abwandlung zur Herstellung dünner Folien wird bei PAVEL und FREY (1982) erwähnt, die Gelantinefolien als Eichstandards verwendeten.

In der Veröffentlichung von RHODES im Jahre 1977 wurde eine Methode zur Herstellung von Standardfiltern beschrieben, die im selben Jahr auch EBERSPÄCHER und SCHREIBER vorschlugen. Bei dieser Methode wird eine Multielementstandardlösung in einem vorgewählten Raster auf einen Membran- oder Faserfilter aufgetropft. Verschiedene Autoren wie PANG et al. (1987) verwendeten diese Methode, und auf Grund ihrer einfachen Durchführbarkeit wurde sie in der VDI-Richtlinie 2267, Blatt 11 (1986), und dem Entwurf der VDI-Richtlinie 2267, Blatt 12 (1989), zur Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft mittels Röntgenfluoreszenzanalyse umgesetzt. In vergleichenden Untersuchungen konnte jedoch gezeigt werden, daß diese „Auftropf“-Methode bei der Herstellung von Standardreferenzmaterialien mit Tiefbettfiltern wie z. B. Glas- oder Quarzfaserfiltern deutliche Nachteile aufweist (HAUPT et al., 1995; siehe dazu auch Kapitel 3.3.).

ANSELMO und RIOS schlugen 1984 vor, Glasfaserfilter direkt in Multielementstandardlösungen zu legen, diese dann auf einem Fließ zu trocknen und anschließend die Elementgehalte mittels Referenzmethoden, wie der ICP-AES, zu bestimmen. Bei dieser Methode können gleich mehrere negative Effekte auftreten. Zum einen wird der Filter über seine gesamte Dicke mit den Elementen versetzt, was nicht dem Abscheideverhalten von Aerosolen bei der Probenahme entspricht. Zum anderen treten beim Trocknen des Filters Chromatographieeffekte auf, die eine erhöhte Elementkonzentration an den Filterrändern bewirken. Eine homogene Elementverteilung über die gesamte Filterfläche ist somit nicht gewährleistet. Zudem können beim Eintrocknen Partikel mit Durchmesser von über 20 µm entstehen, was zu Partikelgrößeneffekten bei der Röntgenfluoreszenzanalyse führen würde.

In Kapitel 3.3 wird unter anderem eine Methode vorgestellt, bei der Multielementstandardlösungen mit Hilfe eines Aerosolgenerators auf verschiedene Filtermaterialien aufgebracht werden. Da bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von „Tiefbettfiltern“ Matrixeffekte einen großen Einfluß auf das Meßergebnis haben können, sollen diese Probleme für aerosolbeladene Filter im folgenden verdeutlicht werden.

3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen auf Filtern

Um eine ausreichende Anzahl an Aerosolpartikeln für eine Elementanalyse zu erhalten, werden Aerosolproben im allgemeinen auf Filtermaterialien gesammelt. Generell werden zwei Klassen von Filtern verwendet: Membran- und Faserfilter. Das verwendete Filtermaterial sollte möglichst frei von Blindwerten und resistent gegenüber chemisch aggressiven Stoffen sein. Diese Voraussetzungen werden in der Gruppe der Membranfilter von Teflon- (PTFE) und Polycarbonatfiltern, in der Gruppe der Faserfilter von Quarzfaserfiltern erfüllt. Der große Vorteil von Quarzfaserfiltern ist ihre hohe Beladungskapazität, die eine lange Sammelzeit bei nahezu konstantem Durchfluß erlaubt.

Selbst unter extremen Bedingungen, wie z. B. bei hohen Salzfrachten an der Küste, hohen Luftfeuchten bei Nebelereignissen und hohen Temperaturen, wie sie im Abgas von emittierenden Anlagen auftreten können, ist eine störungsfreie Probenahme mit Quarzfaserfiltern möglich. Der Nachteil von Faserfiltern im Vergleich zu Membranfiltern liegt in ihrem hohen Flächengewicht, was bei der Röntgenfluoreszenzanalyse zu einem höheren Untergrund führt.

Eine theoretische Behandlung der Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen auf Filtern führt zu guten Ergebnissen, wenn von einer unendlich dünnen und homogenen Monoschicht der Partikel auf dem Filter ausgegangen wird, und weiterhin eine genaue Kenntnis über Größenverteilung und Elementzusammensetzung der abgeschiedenen Partikel besteht (siehe Kapitel 2.1). Bei Membranfiltern werden die Partikel an oder auf der Oberfläche abgeschieden, eine Absorption der elementspezifischen Fluoreszenzstrahlung durch das Filtermaterial ist daher relativ gering und nur für leichte Elemente wie Si, P, S, Cl, usw. mit niedrigen Ordnungszahlen relevant (ADAMS und VAN GRIEKEN, 1975). Für Faserfilter, bei denen die Aerosolpartikel nicht nur an der Oberfläche abgeschieden werden, sondern bis in eine bestimmte Tiefe in den Filter eindringen können, spielen die Absorptionseffekte durch das Filtermaterial eine bedeutendere Rolle. Bei Quarzfaserfiltern mit einer Dicke zwischen 580 und 620 μm werden die Aerosolpartikel bei der Probenahme je nach Faserabstand, Faserlänge und Faserquerschnitt bis zu 100 - 150 μm tief in den Filter abgeschieden (HAUPT, 1994). Das Eindringen der Partikel in das Filtermaterial folgt dabei einem exponentiellen Verlauf (ADAMS und BILLIET, 1976).

Geht man davon aus, daß keine Matrixeffekte mit anderen Elementen im Aerosol auftreten, ist der Massenschwächungskoeffizient eine Funktion der primären Anregungs- und der sekundären Fluoreszenzenergie. Man kann nach Gleichung 36 die Schichtdicke dx berechnen, aus der 90 % der Fluoreszenzstrahlung eines Elementes mit der Ordnungszahl Z aus dem Filter austreten. Es gilt die in Kapitel 2.1.5, Abb. 6, dargestellte Strahlungsgeometrie

$$dx = - \frac{\ln\left(\frac{I_F}{I_0 \cdot \text{const.} \cdot f(Z)}\right)}{(\mu / \rho)_{\text{eff}} \rho} \quad (36)$$

mit $\text{const.} \cdot f(Z)$ als elementspezifischen Faktor und einer Dichte des eingesetzten Quarzfaser-

Filtermaterials von ca. 125 mg/cm^3 , und $(\mu / \rho)_{\text{eff}} = \frac{(\mu / \rho)_P}{\sin \varphi_P} + \frac{(\mu / \rho)_F}{\sin \varphi_F}$

In Abb. 20 ist für die Elemente mit einer Ordnungszahl $Z < 37$ die Schichtdicke aufgetragen, aus der 90 % der Fluoreszenzstrahlung kommen. Die Schicht von 100 μm , in der die Aerosole auf und in dem Filtermaterial abgeschieden werden, ist hier bei einem ca. 600 μm dicken Quarzfaserfilter hervorgehoben. Die drei dargestellten Kurven berücksichtigen die unterschiedlichen Anregungsenergien der Targets (Pd-, Sm- und Co-Target), die bei der Analyse von Aerosolproben mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB zum Einsatz kommen. Es ist zu erkennen, daß die Aerosolproben auf Quarzfaserfiltern für Elemente mit einer Ordnungszahl $Z \leq 27$ (Cobalt) keine dünne Schicht mehr darstellt.

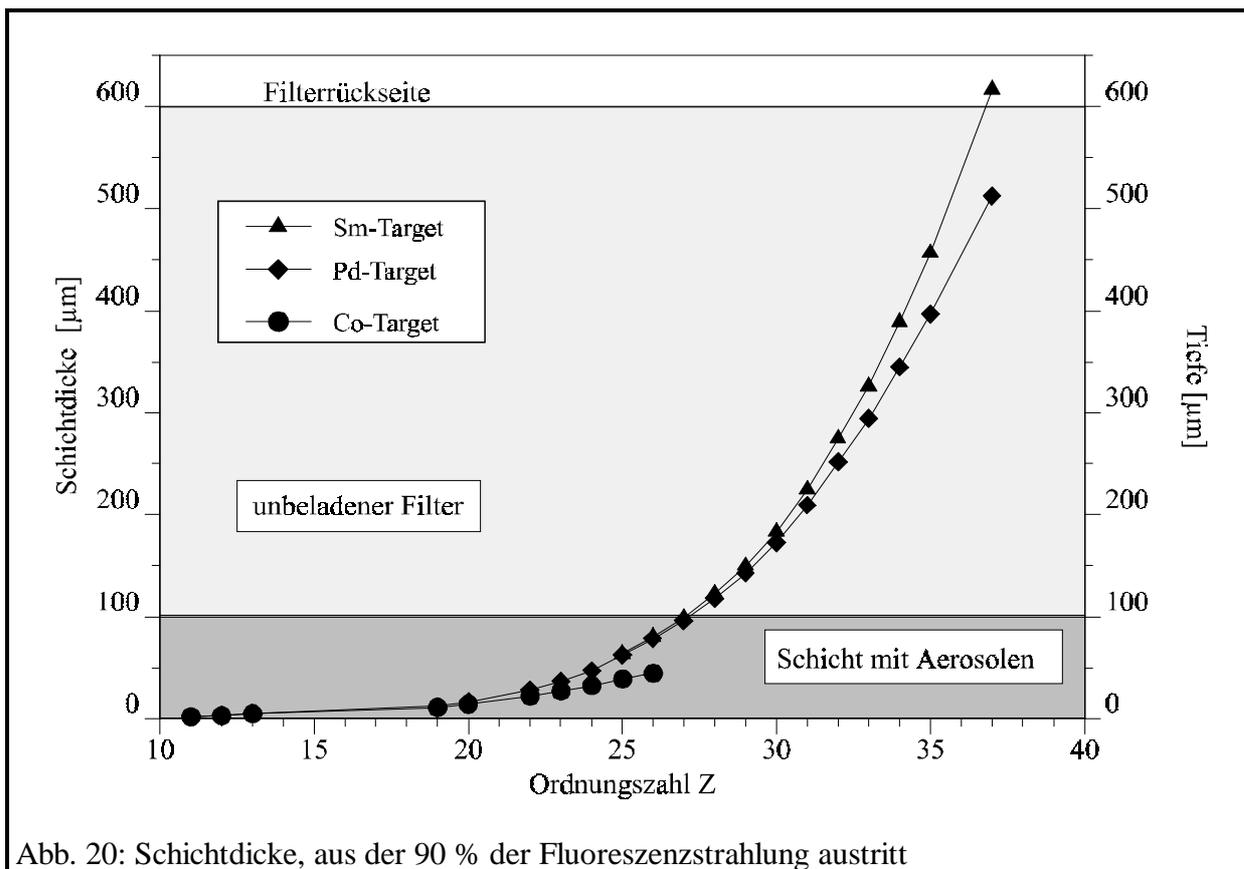


Abb. 20: Schichtdicke, aus der 90 % der Fluoreszenzstrahlung austritt

Verschiedene Autoren wie DAVIS et al. (1977) und DE JESUS et al. (1983) haben gezeigt, daß das Eindringen der Partikel in das Filtermaterial speziell für leichte Elemente mit $Z < 20$ zu erheblichen Verlusten der Fluoreszenzintensität durch die Absorption im Filtermaterial führen kann. Anhand von experimentellen Daten wurden Modelle entwickelt, mit denen die Absorptionseffekte korrigiert werden konnten. ADAMS und VAN GRIEKEN stellten 1975 ein Modell vor, bei dem die mit Aerosolen belegten Filter von der Vorder- und Rückseite analysiert wurden. Die sich daraus ergebenden Intensitätsverhältnisse gingen für jedes Element in das Korrekturmodell mit ein. Ein anderes Modell, das auch bei inhomogenen Proben Anwendung findet, ist das sog. Emissions-/Transmissionsmodell. Dabei wird eine Aerosolprobe zunächst mit Hilfe der RFA analysiert, wodurch man die Intensität der Elemente in der Probe (I_P) erhält. Es folgt eine Messung mit einem zusätzlichen Target, das hinter dem Filter angebracht wird; dies dient der Bestimmung der Intensität des Targets (I_T) durch die Probe hindurch. Abschließend erfolgt eine Messung zur Bestimmung der Target-Intensität (I_0), bei der nur das Target in den Strahlengang gebracht wird. Aus den erhaltenen Daten lassen sich für jedes Element in der Probe Transmissionsfaktoren der Form $H = (I_T - I_P) / I_0$ bestimmen, die in ein Korrekturmodell eingesetzt werden (MARKOWICZ und ABDUNNABI, 1991).

Nicht nur das Filtermaterial kann zu einer Absorption der Fluoreszenzstrahlungsintensität führen, auch die sog. Eigenabsorption der Partikel, die in mehreren Schichten übereinander auf und in dem Filter abgeschieden werden, bewirkt je nach Partikelgröße und Fluoreszenzenergie eine entsprechend starke Intensitätsabschwächung.

DZUBAY und NELSON (1975) bestimmten für Feinstaubpartikel, die auf Membranfiltern abgeschieden wurden und deren mittlerer Durchmesser $0,3 \mu\text{m}$ betrug, die prozentualen Intensitätsverluste der Fluoreszenzstrahlung, welche zum einen durch das Filtermaterial und zum anderen durch die zunehmenden Belegungen, d.h. die sich überlagernden Partikelschichten, aufgetreten sind. Als Ergebnis fanden sie heraus, daß mit fallender Ordnungszahl des analysierten Elementes immer mehr von seiner K_{α} -Fluoreszenzstrahlungsenergie durch das Filtermaterial absorbiert wurde. Der Anteil, der durch das Filtermaterial absorbiert wurde, lag für das Element Ca bei 10 % und stieg für das Element Mg auf 60 % an. Außerdem wurde gezeigt, daß eine zunehmende Belegung des Filters mit Partikeln zu einer weiteren Absorption der Fluoreszenzstrahlung führen kann. Bei Belegungen von $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ liegt die Absorption durch die eigenen Partikel für Elemente mit einer Ordnungszahl von $Z > 20$ noch unter 2 % und steigt zu leichteren Elementen hin an. Für Mg liegt der Anteil an Eigenabsorption bei einer Belegung von $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ schon bei 10 %. Bei höheren Belegungen als $500 \mu\text{g cm}^{-2}$ beträgt die Absorption für die Fluoreszenzstrahlung von Ca ebenfalls ca. 10 % und steigt zum Element Mg auf einen Anteil von 40 % an.

Die Untersuchungen von DZUBAY und NELSON ergaben weiterhin, daß die Absorption der Fluoreszenzstrahlung auch durch die Partikelgröße beeinflusst wird. Bei Partikeln im Feinstaubbereich lag der Anteil der Absorption auch für die leichten Elemente unter 2 % und war damit vernachlässigbar klein. Bei Partikeln mit einer Größe über $2 \mu\text{m}$ kann es jedoch durch Selbstabsorption und Streuung auch bei schweren Elementen zu Meßfehlern kommen, die zu Minderbefunden von bis zu 50 % führen (INJUK und VAN GRIEKEN, 1993). GILFRICH et al. (1973) bestimmten bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von Partikeln größer $5 \mu\text{m}$ für schwerere Elemente, wie z. B Eisen und Blei, Intensitätsverluste zwischen 60 und 80 %. Die Fluoreszenzstrahlungsintensität eines Elementes ist auch bei dünnen Schichten von der Partikelgröße abhängig. Ob eine Partikelbelegung als dünne Schicht anzusehen ist, hängt von der Belegung [$\mu\text{g/cm}^2$], dem Massenschwächungskoeffizienten der gesamten Probe μ_G [cm^2/g] und vom Partikeldurchmesser [μm] ab. Die Quereinflüsse dieser drei Parameter auf die Fluoreszenzintensität sind bei RHODES und HUNTER (1972) ausführlich beschrieben.

Der Einfluß des Partikelgrößeneffektes auf die Fluoreszenzintensität eines Elementes i und somit auf das Ergebnis der Massenbestimmung pro Filterfläche kann durch einen von CRISS (1976) vorgeschlagenen Ansatz rechnerisch ermittelt werden. Man geht davon aus, daß bei Belegungen unter $100 \mu\text{g/cm}^2$ die gemessene Fluoreszenzintensität I_i nach Abzug des Untergrundes proportional zur Belegung M_i des Elementes i ist:

$$I_i = S_i M_i \quad (37)$$

S_i ist dabei die Empfindlichkeit für das jeweilige Element i . Im Idealfall ist der Partikelgrößeneinfluß vernachlässigbar, und man schreibt für die Empfindlichkeit S_{0i} . CRISS beschreibt die Einflüsse auf die Empfindlichkeit S_i mit der folgenden Gleichung:

$$S_i = S_{0i} / (1 + b_i a_i)^2 \quad (38)$$

a_i ist der Partikeldurchmesser [μm] und b_i ist ein Koeffizient, der sich aus dem Primärstrahlungsspektrum der Röntgenröhre und der Partikelzusammensetzung der Probe ergibt. Daten für b_i sind bei CRISS für verschiedene Elemente - und deren Verbindungen - und für verschiedenen Anregungsbedingungen aufgeführt. Die Elementbelegung M_i unter Berücksichtigung der verschiedenen Einflüsse läßt sich daher wie folgt beschreiben:

$$M_i = (I_i / S_{0i}) \cdot (1 + b_i a_i)^2 \quad (39)$$

WAGMAN et al. haben 1977 den Ansatz von CRISS übernommen und anhand von größenklassierten Proben bestätigt. Sie schlagen vor, schon während der Probenahme beispielsweise durch den Einsatz von Impaktoren nur die Partikelgrößen zu beproben, die bei der Auswertung von Interesse sind.

Die auftretenden Absorptionseffekte im Filtermaterial und die zusätzlichen Verstärkungs- und Schwächungseffekte durch die Probenmatrix müssen bei der Kalibrierung und Analyse von aerosolbeladenen Filtermaterialien mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie berücksichtigt werden. Eine praktikable und korrekte Möglichkeit, die beschriebenen Effekte bei der Analyse und Auswertung von Anfang an einfließen zu lassen, ist die Kalibrierung mit Standards, die den realen Proben hinsichtlich der Elementzusammensetzung, Partikelgröße, Abscheidecharakteristik und Homogenität möglichst nahe kommen. Dies erfordert eine Methode zur Herstellung von Filterstandards, bei der die Filter mit einem Aerosol definierter Elementzusammensetzung und Partikelgröße belegt werden können.

3.3 Herstellung der Kalibrierstandards

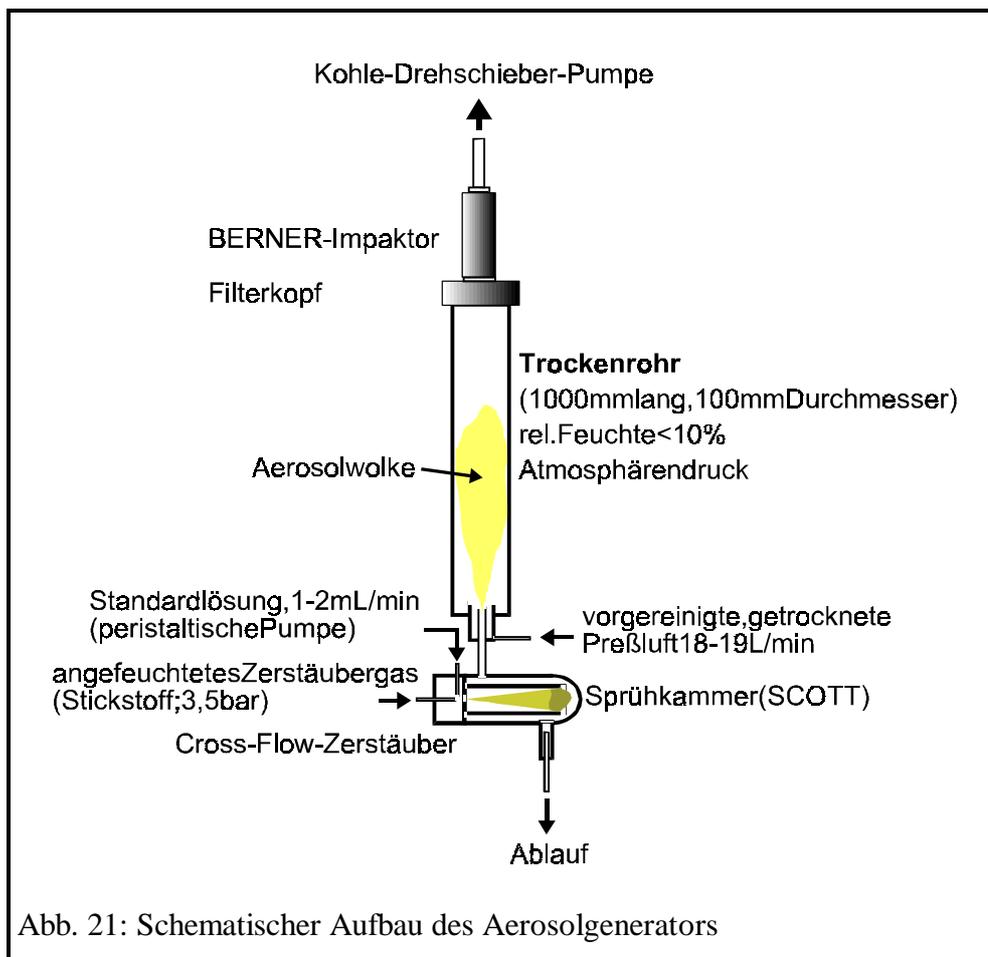
Zur Herstellung synthetischer Standards, die den realen Aerosolproben auf Filtern möglichst ähnlich sind, wird nach VDI-Richtlinie 2267, Blatt 11, und dem Entwurf der VDI-Richtlinie 2267, Blatt 12, eine Tropfen-Methode empfohlen. Nach diesen VDI-Methoden werden 100 µL einer entsprechenden Standardlösung auf einen Quarzfaserfilter mit 50 mm Durchmesser aufgetropft. Die Lösung soll laut Anweisung mit einer Spritze oder Mikroliter-Pipette in 20 bis 50 Tropfen gleichmäßig auf dem Filter verteilt werden, so daß die Tropfen nicht ineinander verlaufen. Auf diese Weise soll eine gleichmäßige Elementbelegung auf dem Filter erzielt werden. In leichter Abänderung dieser Richtlinie wurden statt 100 µL 225 µL einer Multielement-Standardlösung mit einer 50 µL Pipette der Fa. ORTHO DIAGNOSTIC SYSTEMS in 2 µL Tropfen gleichmäßig auf einem Quarzfaserfilter aufgebracht. Während des Auftropfens und bis zur vollständigen Trocknung lag der Filter unter Reinraum-Bedingungen auf dem Rand eines 50 mL Becherglases. Es sollte vermieden werden, daß die betropfte Filterfläche Kontakt zur Unterlage hat und dadurch Verluste oder Kontaminationen auftreten. Diese Methode der Standardherstellung ist in jedem Labor ohne besondere Materialien oder Geräte leicht durchzuführen. Sie weist aber Fehlerquellen bei der Kalibrierung von Röntgenfluoreszenzspektrometern auf, die in Kapitel 3.3.4 näher erläutert werden.

GIAUQUE et al. entwickelten bereits 1978 eine Methode, bei der eine Standardlösung über einen DE VILBIS-Zerstäuber direkt auf einen Filter aufgebracht wurde. Die Deposition der nassen Aerosoltropfen bedingt jedoch ebenso wie bei der VDI-Methode ein zu tiefes Eindringen der Standardlösung in das Filtermaterial. Um dies zu verhindern, müssen die Lösungströpfchen vor dem Aufbringen auf den Filter getrocknet und als feste Aerosolpartikel auf dem Filter abgeschieden werden. PÖTZEL und KANTER stellten 1980 einen Aufbau vor, bei dem sie hinter den Zerstäuber ein Rohr installierten, das auf eine Temperatur von 80 °C beheizt werden konnte. Das getrocknete Aerosol wurde dann auf einem Filter am Ende des beheizten Rohres aufgebracht. Zur gleichmäßigen Abscheidung der Aerosolpartikel auf dem Filter wurde das trockene Aerosol durch einen dem Filter vorgeschalteten „Homogenisator“ geleitet, der aus einer langsam rotierenden, fein gelochten Porzellanplatte und einem darüber liegenden groben Füllkörperbett bestand.

In dieser Arbeit wurden für die Herstellung von synthetischen Standardreferenzfiltern Aerosolgeneratoren aufgebaut, die die Herstellung der benötigten Filterstandards mit einer beliebigen Elementzusammensetzung und einer vorgewählten Partikelgröße ermöglichten. Diese wurden mit den nach der VDI-Richtlinie 2267, Blatt 11, und dem Entwurf der VDI-Richtlinie 2267, Blatt 12, hergestellten Standardreferenzfilter verglichen.

3.3.1 Herstellung von Standardreferenzfiltern mit Hilfe von Aerosolgeneratoren

Die Herstellung von Standardreferenzfiltern erfolgte mit Hilfe von drei Aerosolgeneratortypen, die speziell für diese Anwendung aufgebaut wurden. In Abb. 21 ist der Aufbau des Aerosolgenerators dargestellt, der am häufigsten genutzt wurde. Über eine Schlauchpumpe IPC-N-4 (ISMATEC) mit einer variablen Durchflußrate von 0,1 bis 2 mL/min wurde eine Standardlösung einem Cross-flow-Zerstäuber zugeführt, der mit Hilfe von Stickstoff als Zerstäubergas (maximal 3,5 bar) ein polydisperses Aerosol erzeugte, welches in die Sprühkammer nach SCOTT dispergierte. Der Zerstäubergasfluß betrug 1 L/min. Um ein Auskristallisieren von schwer löslichen Salzen im Zerstäuber und somit ein Verstopfen zu vermeiden, wurde das Zerstäubergas zuvor durch eine Waschflasche mit bidestilliertem Wasser geführt und befeuchtet. Um ein Auskristallisieren von schwer löslichen Salzen im Zerstäuber und somit ein Verstopfen zu vermeiden, wurde das Zerstäubergas zuvor durch eine Waschflasche mit bidestilliertem Wasser geführt und befeuchtet.



Der pneumatische Cross-flow-Zerstäuber in Verbindung mit der Sprühkammer nach SCOTT wurde vom Probeneinlaßsystem eines kommerziell erhältlichen ICP-AES-Gerätesystems (Spectroflame der Fa. SPECTRO A. I.) übernommen.

Nach Abscheidung der groben Aerosoltropfen in einer Sprühkammer nach SCOTT (SPERLING, 1986) wurden die Tropfen mit einem aerodynamischen Durchmesser $< 20 \mu\text{m}$ in ein Trockenrohr von 1000 mm Länge und 100 mm Durchmesser geführt. An der Eintrittsstelle des Aerosols in das Trockenrohr wurde gereinigte und getrocknete Preßluft mit einem Fluß von 18 bis 19 L/min zugeführt. Bei einem Rohrinhalt von 7,85 Litern und einem zugeführten Gasstrom von insgesamt ca. 20 L/min ergab sich eine Trocknungszeit von 24 Sekunden. Die Feuchtigkeit in der Trocknungsstrecke lag unterhalb von 6 % r. F.. Auf dem Trockenrohr wurde ein Filterkopf installiert, in dem verschiedene Filtermaterialien wie Quarzfaserfilter (HAUPT et al., 1996) oder Membranfilter aus Cellulosenitrat und Mischester (SCHÄFER et al., 1996) eingesetzt werden konnten. Von dem Filter mit 100 mm Durchmesser wurde eine Kreisfläche von $47,8 \text{ cm}^2$ (78 mm Durchmesser) mit Standardaerosol beaufschlagt, aus der vier nahezu identische Teilfilter mit einem Durchmesser von je 32 mm ausgestanzt werden konnten. Es kamen vorwiegend Quarzfaserfilter des Typs MK 360 der Fa. MUNKTELL FILTER AB (Schweden) zum Einsatz. Am Filterkopfauslaß befand sich eine Kohle-Drehschieberpumpe, deren Pumprate mit einer kritischen Düse auf ca. $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$ gedrosselt worden war. Die Apparatur wurde somit bei leichtem Unterdruck betrieben. Zur optischen Kontrolle wurde ein mit Flüssigkeit gefülltes U-Rohr an das Trockenrohr angeschlossen.

Ziel dieser Methode ist es, Filter mit Partikeln bekannter Größe und Elementzusammensetzung möglichst homogen zu belegen, so daß die hergestellten Standardfilter hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung, Massenbelegung und Eindringtiefe der Partikel einer realen Aerosolprobe entsprechen. Die zur Herstellung der Standardreferenzmaterialien eingesetzten Multielementstandardlösungen wurden aus den Chloriden oder Nitraten der Elemente in den Qualitäten *p. a.* (*pro analysis*) oder *suprapur* der Fa. MERCK (Darmstadt) hergestellt. In Tab. 8 sind die Elemente und deren Verbindungen aufgeführt, die in den verschiedenen Standardlösungen eingesetzt wurden.

Aus Tab. 8 wird deutlich, daß zur Bearbeitung der analytischen Probleme bei der Erstellung von Kalibrierfunktionen für die Röntgenfluoreszenzspektrometrie Multielementstandardlösungen mit unterschiedlichen Elementzusammensetzungen benötigt werden. Um einen Standard herzustellen, der einer realen Probe entspricht, sollten auch die Matrixelemente in den natürlich vorkommenden Konzentrationsverhältnissen enthalten sein. Dabei müssen das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der Salze und deren Reaktionen miteinander berücksichtigt werden. Eine salzsaure Lösung, in der viele Elemente wie z. B. Titan, Vanadium, Zinn und Antimon gut löslich sind, führt bei Elementen wie Pb, die in der salpetersauren Standardlösung Nr. 1 enthalten sind, zur Bildung der schwerlöslichen Chloride, die dann ausfallen würden und der homogenen Lösung beim Zerstäuben verloren gehen. Weiterhin können Matrixeffekte, die in der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse z. B. für die Elemente Eisen/Cobalt und Blei/Arsen durch die Überlagerung ihrer auszuwertenden Fluoreszenzlinien auftreten, besser berücksichtigt werden, wenn sie getrennt voneinander in verschiedenen Standards vorliegen (vgl. Standardlösungen 1, 2 und 4). Für die Anionen wurde ein gesonderter Standard (Lösung 3) hergestellt, um die vergleichende Bestimmung der Anionenkonzentrationen mittels Ionenchromatographie nicht unnötig mit weiteren Anionen zu belasten. Standardfilter mit dem Element Thallium wurden nach der VDI-Richtlinie durch Auftropfen einer Standardlösung (Lösung 5) hergestellt. Salze dieses Elementes wirken stark toxisch, daher wurde die Bildung eines Aerosols aus Gründen des Arbeitsschutzes vermieden.

Tab. 8: Elemente und Verbindungen für die Herstellung der Multielementstandardlösungen

Element	Ordnungs- zahl Z	molare Masse M [g/mol]	Verbindung	molare Masse M [g/mol]	eingesetzt in Standardlösung				
					1	2	3	4	5
Na	11	22,99	NaNO ₃	84,99	•			•	
Mg	12	24,31	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	256,403	•			•	
Al	13	26,98	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	375,13	•			•	
P	15	30,97	Na ₂ HPO ₄	141,96			•		
S	16	32,06	(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14			•		
Cl	17	35,45	NaCl	58,44			•		
K	19	39,10	KNO ₃	101,104	•			•	
Ca	20	40,08	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	236,15	•			•	
Ti	22	47,90	TiCl ₄	189,71		•			
V	23	50,94	VCl ₃	157,30		•			
Cr	24	52,00	Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	400,15	•			•	
Mn	25	54,94	Mn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	251,01	•			•	
Fe	26	55,85	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	404,00	•			•	
Co	27	58,93	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	291,04		•		•	
Ni	28	58,70	Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	290,81	•			•	
Cu	29	63,55	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,60	•			•	
Zn	30	65,38	Zn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	261,44	•	•		•	
As	33	74,92	As ₂ O ₃	197,84	•			•	
Se	34	78,96	SeO ₂	110,96	•			•	
Br	35	79,90	KBrO ₃	167,01			•		
Cd	48	112,41	Cd(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	308,47	•			•	
Sn	50	118,71	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	225,63		•			
Sb	51	121,75	SbCl ₃	228,11		•			
Ba	56	137,33	Ba(NO ₃) ₂	261,35	•			•	
Tl	81	204,37	TlNO ₃	266,37					•
Pb	82	207,20	Pb(NO ₃) ₂	331,21	•				

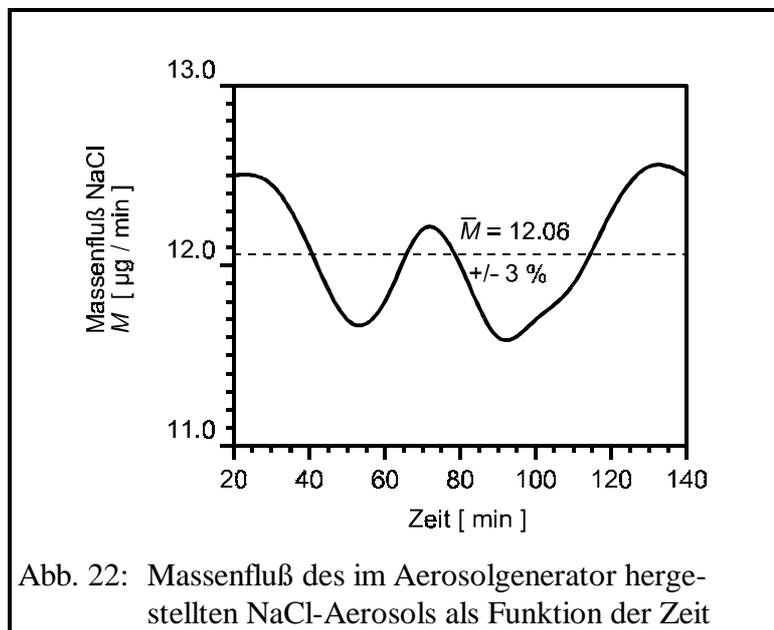
3.3.1.1 Stabilität und Effektivität des Aerosolgenerators

Zur Überprüfung der Stabilität des Aerosolgenerators bezüglich des Massenflusses wurden die erzeugten Aerosolpartikel in verschiedenen Höhen des Trockenrohres mit Hilfe eines optischen Partikelzählers Modell 28 DD der Fa. STRÖHLEIN (Deutschland) gezählt. Die Partikelgrößenzusammensetzung war bereits nach 2 - 3 Sekunden stabil. Es wurde der Massenfluß einer NaCl-Lösung (0,261 %ig) mit 0,1 % Natriumgehalt über einen Zeitraum von 2 Stunden detektiert. Dafür wurden fünf optische Partikelgrößendurchmesser (0,3; 0,5; 1,5; 3,0 und 10,0 µm) in 60-Sekunden-Intervallen bestimmt und aufsummiert. Aus dem optischen Durchmesser und der Partikelanzahl wurde über die Dichte ($\rho_{\text{NaCl}} = 2,17 \text{ g cm}^{-3}$) ein integraler „optischer“ Massenfluß M berechnet und in Abb. 22 als Funktion der Zeit dargestellt. Der mittlere integrale optische Massenfluß betrug 12,06 µg/min, wobei die Standardabweichung für ein Vertrauensintervall von $P = 99 \%$ bei 3 % lag. Diese gute Stabilität wird nicht zuletzt durch das Abscheiden größerer Partikel erreicht, die einen starken Einfluß auf den berechneten Massenfluß haben.

Zur Bestimmung der Effektivität E des Aerosolgenerators und der Reproduzierbarkeit R , mit der man Standardfilter gleicher Belegung nacheinander herstellen kann, wurden innerhalb zweier Arbeitswochen zehn Quarzfaserfilter MK 360 mit derselben Multielementstandardlösung jeweils 15 Minuten lang beaufschlagt und die erzielten Belegungen mittels

Röntgenfluoreszenzanalyse am energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB bestimmt. Die Multielementstandardlösung mit einem Gesamtsalzgehalt von 0,5 %

enthielt die Elemente Fe, Ni, Cu, Zn und Pb in gleichen Massenanteilen als Nitrate, wobei die Elementmassenkonzentration jedes Elementes 140,9 mg/L betrug. Die Pump-rate lag auf Grund der Schwankungen der Pumpleistung zwischen 1,06 und 1,22 mL/min. Der Zerstäubergasdruck betrug 3 bar und der Trockengasstrom 1 L/min. Die Effektivität E wurde für jedes Element der 10 hergestellten Filter als prozentuale Wiederfindung anhand der Gleichung 40 berechnet:



$$E = \frac{(B - \text{Blank})}{C \cdot V} \cdot A \cdot 100 \quad , \quad (40)$$

wobei B = Elementbelegung in ng/cm²

Blank = Blindwert des Filtermaterials in ng/cm², ermittelt aus 16 Blindfiltern

C = Konzentration des Elementes in der Standardlösung ($1,409 \cdot 10^5$ ng/mL)

V = Volumen der zerstäubten Lösung in mL

A = belegte Filterfläche (8,04 cm²) bedeuten.

In Tab. 9 sind für die Elemente Fe, Ni, Cu, Zn und Pb die aus den 10 Einzelwerten gemittelten Effektivitäten E_{MW} aufgeführt. Zusätzlich sind als Maß der Reproduzierbarkeit R die Standardabweichungen in Prozent genannt. Die Massenanteile der fünf Elemente waren innerhalb der Standardlösung identisch (1:1:1:1:1). Die analytisch ermittelten Element-Massenanteile bei den hergestellten Standardfiltern wurden auf die Konzentration des Elementes Nickel bezogen und als Elementverhältnisse ebenfalls in Tab. 9 angegeben.

Tab. 9: Effektivität und Reproduzierbarkeit von 10 beaufschlagten Quarzfaserfiltern

Elemente	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Mittelwert
Effektivität E_{MW} [%]	0,34	0,32	0,30	0,37	0,31	0,33
Standardabweichung [%]	12,23	11,61	11,68	12,37	13,89	12,36
Elementverhältnis	1,07	1,00	0,96	1,15	0,99	1,03

Die Effektivität bei der Herstellung von Standardreferenzfiltern mit dem oben beschriebenen Aerosolgenerator unter Verwendung einer Standardlösung mit einem Salzgehalt von 0,5 % lag gemittelt über alle Elemente und Filter bei 0,33 %. Das bedeutet, daß 99,67 % der Standardlösung nicht für die Herstellung des Referenzfilters genutzt wurden. Die Effektivität ist dabei von verschiedenen Faktoren, wie z. B. dem Salzgehalt der Standardlösung, der Pumprate, dem Zerstäubergasdruck, der Art des Zerstäubers, der Sprühkammer, dem Trockengasstrom, dem Trockenrohr und dem Filtermaterial abhängig.

Ob ein Filter zu Beginn oder am Ende der Testreihe 15 Minuten lang belegt wurde, hatte keinen Einfluß auf die Elementmassenbelegung. Die Schwankungen der Elementmassenbelegungen sind somit rein statistischer Natur und basieren auf den Schwankungen der Parameter, die auch die Effektivität beeinflussen. Die Reproduzierbarkeit, mit der gleich belegte Standardfilter nacheinander hergestellt werden konnten, wurde als Standardabweichung der Effektivität ausgedrückt und unterlag einer statistischen Schwankung $< 14\%$. Die absoluten Elementmassenverhältnisse, bezogen auf das Element Nickel, lagen je nach Element zwischen 0,96 und 1,15. Diese Abweichungen können jedoch nicht als Beleg für ein unterschiedliches Abscheideverhalten der Elemente im Aerosolgenerator beim Herstellen der Standardfilter gewertet werden. Die Abweichungen der Elementverhältnisse vom Wert 1 stammen vielmehr aus den analytischen Bestimmungen der Elementmassenbelegungen, die ausschließlich mit Hilfe der RFA durchgeführt wurden.

3.3.1.2 Partikelgrößenverteilung im Standardaerosol

Die Partikelgrößenverteilung des im Aerosolgenerator hergestellten Aerosols wurde mit Hilfe eines BERNER-Impaktors LPI 25/0,015 der Fa. HAUKE (Österreich) bestimmt. Dieser Impaktor war am Ende des Trockenrohres befestigt. Der Impaktor wird im Unterdruck betrieben, wobei die Aerosole Überschallgeschwindigkeit erreichen. Am Auslaß des Impaktors bewirkt eine kritische Düse, daß der Durchsatz konstant auf 25,12 L/min (1,5 m³/h) bei 20 °C und 1013 mbar gehalten wird. Tab. 10 zeigt die charakteristischen Parameter des BERNER-Impaktors, eine ausführliche Beschreibung findet sich bei BERNER et al. (1979).

Bei der Impaktorprobenahme werden die aerodynamischen Eigenschaften der Aerosolteilchen zur Größenklassifizierung genutzt. Das Aerosol steht mit der umgebenden Luft im Gleichgewicht, wobei die Aerosolteilchen nicht von den Gasteilchen unterschieden werden können. Bei

einer Beschleunigung des Gemisches aus Partikeln und Gasteilchen tritt eine Reibungskraft auf, die der Beschleunigung entgegensteht und somit eine Relativgeschwindigkeit zwischen den Komponenten hervorruft. Der Gleichgewichtszustand im Gemisch stellt sich nach einer Zeitspanne ein, die vom aerodynamischen Durchmesser (AD) der Teilchen abhängt und als Relaxationszeit bezeichnet wird. Die Abhängigkeit der Relaxationszeit vom AD der Partikel wird bei einem Impaktor zur Größenklasseneinteilung genutzt.

Tab. 10: Parameter des BERNER-Impaktors

Impaktorstufe	Cut-off AD [μm]	Mittlerer Partikel- durchmesser [μm]
1	0,015	0,021
2	0,030	0,042
3	0,060	0,087
4	0,125	0,180
5	0,250	0,350
6	0,50	0,710
7	1,0	1,40
8	2,0	2,80
9	4,0	5,70
10	8,0	11,30

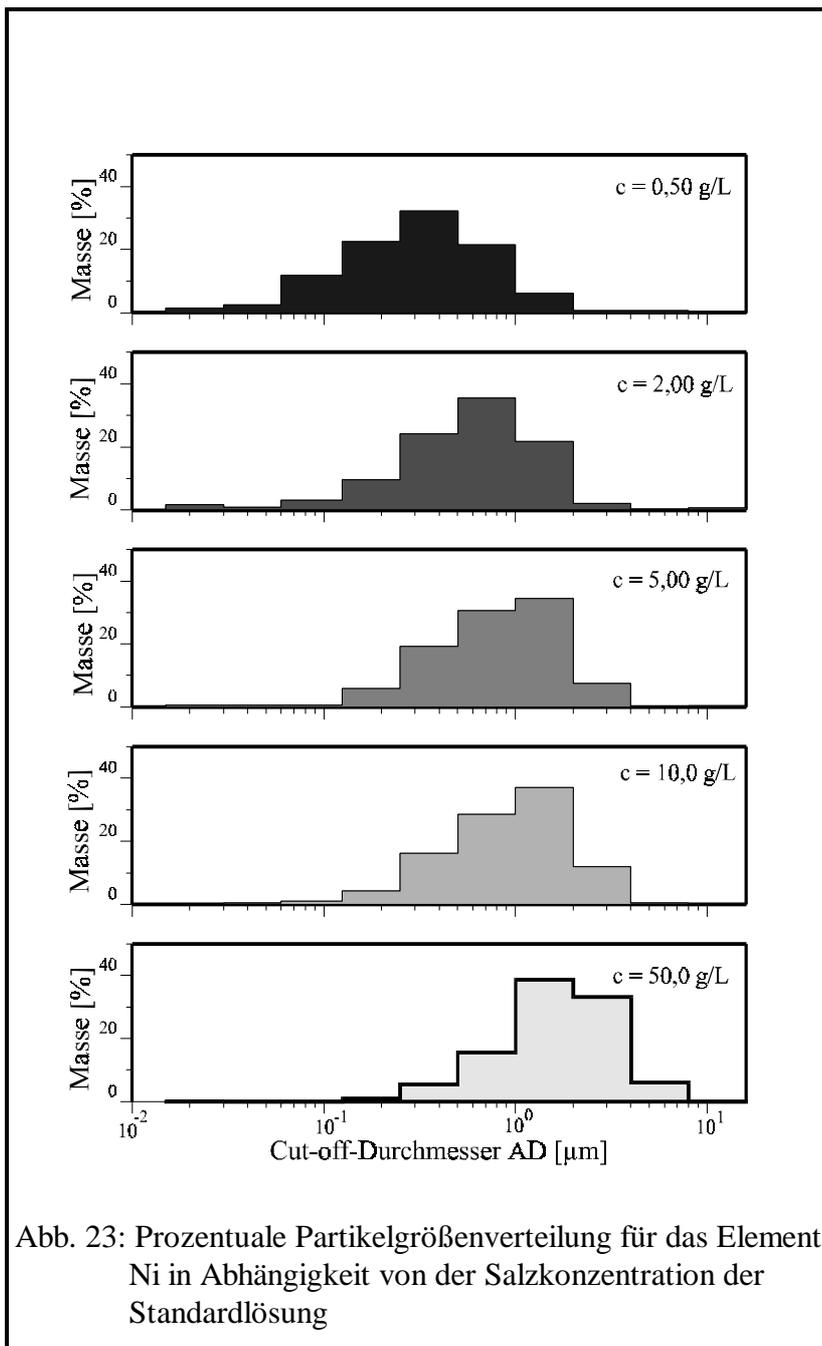
Die 10 Impaktorstufen bestehen aus je einer Düsenplatte mit koaxial angeordneten Düsenöffnungen und einem Distanzring, der den Abstand zwischen Düsenplatte und Staudruckplatte festlegt. Beim Durchtritt durch die Düsen der Impaktorstufen wird das Aerosol/Gasgemisch beschleunigt. Partikel mit einem genügend kleinen AD haben eine geringere Relaxationszeit und können dem Gasstrom folgen, der durch die Staudruckplatte abgelenkt wird. Teilchen mit einem ausreichend großen AD und einer zu großen Relaxationszeit können dem Gasstrom nicht mehr folgen und prallen auf die Sammeloberfläche der Staudruckplatte. Durch Verkleinerung des Düsendurchmessers und Verringerung des Abstandes zwischen Düsenplatte und Staudruckplatte erfolgt eine Abscheidung zu kleineren Partikeln hin. Die Geometrie des Impaktors legt die Grenze der abgeschiedenen Teilchengrößen, den sogenannten Cut-off fest.

Häufige Fehlerquellen bei der Impaktorprobenahme sind die Reentrainment-Effekte, wie z. B. der Blow-off- und der Bounce-off-Effekt. Unter Bounce-off versteht man das Abprallen von Partikeln an der Sammeloberfläche, Blow-off meint das Abblasen bereits abgeschiedener Partikel. Beide Effekte bewirken eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu kleineren Durchmessern.

Unter der Annahme, daß die gebildeten Tröpfchen im Aerosolgenerator kugelförmig sind und ihre Größenverteilung bei konstantem Durchfluß und Zerstäubergasdruck gleich bleibt, ergibt sich aus geometrischen Überlegungen, daß die mittlere Partikelgröße mit der dritten Wurzel der Konzentration anwächst.

Zur Bestimmung des Einflusses der Salzkonzentration in der Standardlösung auf die Partikelgrößenverteilung der gebildeten Aerosole wurde die bereits in Kapitel 3.3.1.1 beschriebene Multielement-Standardlösung mit den Elementen Fe, Ni, Cu, Zn und Pb in Gesamtsalzkonzentrationen von 0,05 %, 0,20 %, 0,50 %, 1,00 % und 5,00 % nacheinander im Aerosolgenerator zerstäubt und die Partikelgrößenverteilungen mit dem BERNER-Impaktor bei den jeweiligen Verdünnungen bestimmt. Der Durchfluß der Pumpe betrug $1,45 \pm 0,02$ mL/min und der Zerstäubergasdruck 2,5 bar. Als Abscheidemedium für die Partikel im BERNER-Impaktor wurden Papierfilter des Typs „WHATMAN 41 Ashless“ der Fa. WHATMAN (England) verwendet. Sie zeichnen sich durch geringe Blindwerte, einen niedrigen Preis und eine ähnliche Struktur und Dicke wie die zur Standardfilterherstellung verwendeten Quarzfaserfilter aus. Die belegten Kreisringe wurden jeweils 1,5 Stunden mit je 10 ml 20%iger HNO_3 (MERCK) im Ultraschallbad behandelt, um die auf dem Filtermaterial abgeschiedenen Elemente zu eluieren. Die Eluate wurden anschließend mit Hilfe der AAS (ZEEMAN 5000, Fa. PERKIN ELMER) auf ihre Elementmassenkonzentrationen hin untersucht und so die relativen Massenanteile der jeweiligen Elemente für jede Impaktorstufe ermittelt.

Abb. 23 zeigt die relativen Partikelmassenverteilungen, aufgetragen gegen den logarithmischen Cut-off-Durchmesser D des BERNER-Impaktors in Abhängigkeit vom Salzgehalt c der eingesetzten Standardlösungen für das Element Nickel. Die Elemente Cu und Pb, die ebenfalls in der Standardlösung enthalten waren, zeigen sehr ähnliche Verteilungen und sollen hier nicht näher betrachtet werden. Das Maximum des mittleren Partikeldurchmessers verlagert sich mit zunehmender Salzkonzentration der Lösung von $0,35 \mu\text{m}$ bei $0,50 \text{ g/L}$ über $0,71 \mu\text{m}$ bei $2,0 \text{ g/L}$ hin zu $1,4 \mu\text{m}$ bei $10,0 \text{ g/L}$ und $2,1 \mu\text{m}$ bei $50,0 \text{ g/L}$. Dies entspricht einer Änderung der Partikelgröße mit der dritten Wurzel der Konzentration, was der oben genannten Annahme entspricht.



Tab. 11: Berechnete und abgeschätzte Partikel-durchmesser in Abhängigkeit vom Salzgehalt der Standardlösung

Salzgehalt Standard-lösung [%]	berechneter Durchmesser [µm]	experimentell bestimmter mittlerer Durchmesser [µm]
0,05	0,37	0,35
0,20	0,58	0,71
0,50	0,79	1,06
1,00	1,00	1,40
5,00	1,71	2,10

Die Größenklassierung mit Hilfe des BERNER-Impaktors läßt lediglich eine Abschätzung der am häufigsten auftretenden mittleren Durchmesser zu. Die anhand der experimentellen Ergebnisse abgeschätzten mittleren Durchmesser und die berechneten Werte für die 3. Wurzel aus dem Salzgehalt der Lösung sind in Tab. 11 gegenübergestellt.

Der Korrelationskoeffizient beträgt $r = 0,988$, woraus sich unter Ablehnung der Nullhypothese nach R. A. FISHER mit 99 %iger Wahrscheinlichkeit ein linearer Zusammenhang zwischen den rechnerisch ermittelten und experimentell bestimmten Werten ergibt (DOERFFEL, 1990). Die Steigung der Regressionsgeraden: $a = 0,786$. Die Verteilungsbreite der Partikel geht für alle Konzentrationen über 5 Stufen des BERNER-Impaktors. Bei einem Gesamtsalzgehalt der Lösung von 0,5 g/L (0,05 %) reicht die Verteilungsbreite des AD der gebildeten Partikel von 0,06 µm bis 2,0 µm und verschiebt sich bis zu Durchmessern von

0,25 µm bis 8,0 µm bei einem Salzgehalt der Lösung von 50 g/L (5 %). Die Ergebnisse zeigen, daß für die Herstellung von Standardreferenzfiltern, mit denen die Kalibrierung von Röntgenfluoreszenzspektrometern durchgeführt werden soll, Standardlösungen mit einem Salzgehalt von 0,2 % einzusetzen sind; keinesfalls sollte der Salzgehalt 1 % übersteigen.

Dadurch wird gewährleistet, daß die Partikelgrößenverteilung des Aerosols auf dem Standardfilter zwischen $0,125\ \mu\text{m}$ und $2,0\ \mu\text{m}$ liegt und somit der Partikelgrößenverteilung im Feinstaubbereich des urbanen Aerosols entspricht. Weitere Untersuchungen ergaben, daß neben dem Salzgehalt der eingesetzten Standardlösung auch die Durchflußrate der zerstäubten Multi-elementstandardlösung und der Zerstäubergasdruck einen Einfluß auf die Partikelgrößenverteilung des im Aerosolgenerator erzeugten Standardaerosols haben.

Abb. 24 zeigt, daß bei Verwendung einer 0,5 %igen Salzlösung und einem konstanten Zerstäubergasdruck von 2,5 bar sich der mittlere Durchmesser der im Aerosolgenerator erzeugten Partikel mit zunehmender Durchflußrate zu höheren Werten verschiebt. So liegt bei einer Durchflußrate von $0,46\ \text{mL/min}$ das Maximum der Partikelgrößen bei einem mittleren Durchmesser von $0,71\ \mu\text{m}$. Dieser verschiebt sich bei einer ansteigenden Durchflußrate von $2,17\ \text{mL/min}$ zu einem mittleren Durchmesser von $1,4\ \mu\text{m}$.

Bei einer Erhöhung des Zerstäubergasdruckes verschiebt sich das Maximum der Partikelgrößen zu kleineren Durchmessern hin (vgl. Abb. 25). Das Maximum der Partikelgrößen liegt für einen Zerstäubergasdruck von 1,5 bar bei einem mittleren Durchmesser von $1,4\ \mu\text{m}$ und verlagert sich zu einem mittleren Durchmesser von $0,71\ \mu\text{m}$ bei 3,5 bar. Gleichzeitig reduziert sich bei höheren Zerstäubergasdrücken die Verteilungsbreite der Partikelgrößen von 5 Impaktorstufen mit Cut-off-Durchmessern zwischen $0,125\ \mu\text{m}$ und $4,0\ \mu\text{m}$ bei 1,5 bar auf 3 Impaktorstufen mit Cut-off-Durchmessern zwischen $0,125\ \mu\text{m}$ und $1,0\ \mu\text{m}$ bei 3,5 bar.

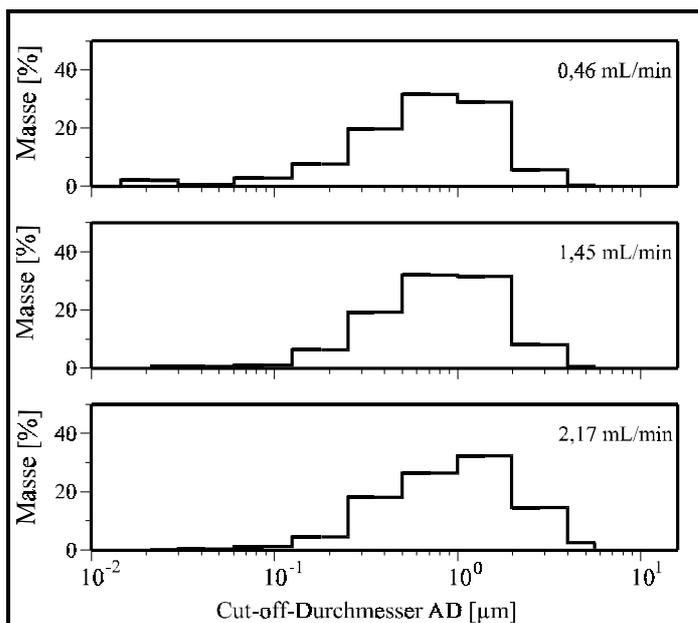


Abb. 24: Relative Partikelgrößenverteilung für das Element Cu in Abhängigkeit vom Durchfluß der Standardlösung

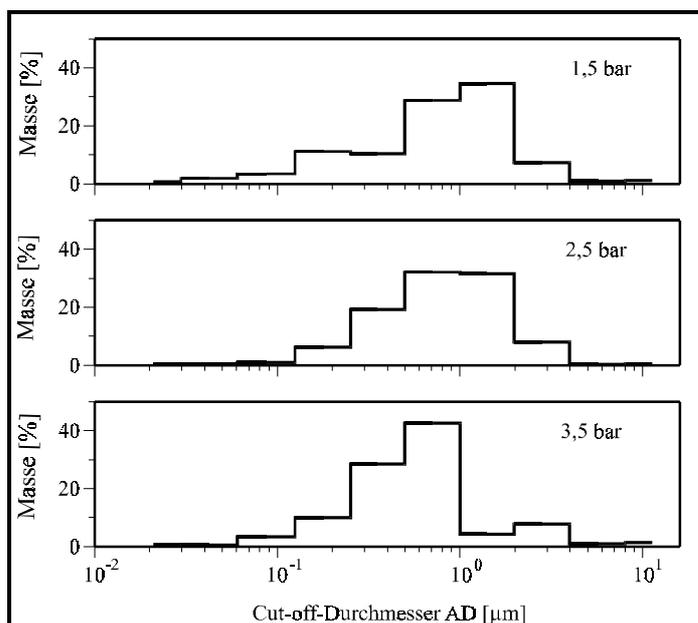


Abb. 25: Relative Partikelgrößenverteilung für das Element Cu in Abhängigkeit vom Zerstäubergasdruck

3.3.1.3 Statistische Optimierung der Betriebsparameter des Aerosolgenerators

Der in Abb. 21 dargestellte Aerosolgenerator wurde unter Berücksichtigung der Betriebsparameter hinsichtlich der Zielgrößen Effektivität und Belegung einer statistischen Optimierung unterzogen. Da eine Bestimmung der Quereinflüsse der einzelnen Betriebsparameter auf die Zielgrößen über ein rein theoretisches Modell nicht möglich ist, mußten die Abhängigkeiten empirisch ermittelt werden. Zur Optimierung der durchzuführenden Experimente wurde eine statistische Versuchsplanung durchgeführt, wie sie bei DOERFFEL (1990) beschrieben wird. Als beeinflussende Parameter gingen die Durchflußrate der Schlauchpumpe (D), der Salzgehalt der Multielementstandardlösung (C) und der Zerstäubergasdruck (Z) in die Versuchsplanung mit ein. Unberücksichtigt blieben die Parameter Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Länge des Trockenrohres, da diese praktisch konstant gehalten wurden. Den einzelnen Variablen D , C , und Z wurden jeweils zwei Niveaus zugewiesen, wodurch sich 2^3 Versuchskombinationen ergaben. Die Reihenfolge der Versuchsdurchführung wurde ausgelost, um etwaigen zeitlichen Trends vorzubeugen. Die Durchführung der Versuche erfolgte mit Quarzfaserfiltern MK 360 (78 mm Durchmesser) und der unter Kapitel 3.3.1 beschriebenen Multielementstandardlösung, wobei aus den 15 min lang beaufschlagten Filtern jeweils Teilfilter mit 32 mm Durchmesser ausgestanzt und diese dann mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse auf ihre Belegung hin untersucht wurden.

Anhand der ermittelten Belegung und des Volumens der eingesetzten Lösung konnte die Effektivität berechnet werden. Die eingesetzten Niveaus für die jeweiligen Variablen sind in Tab. 12 aufgeführt. Bei jedem Versuch wird mit einem klein geschriebenen Buchstabenkürzel die Variable angegeben, bei der das höhere Niveau verwendet wurde. Der Versuch, bei dem für alle Variablen das niedrigere Niveau eingesetzt wurde, ist mit dem Kürzel @ gekennzeichnet. Als zusätzliche Information ist in Tab. 12 das Volumen der zerstäubten Standardlösung angegeben, aus dem die Effektivität berechnet wurde. Hat eine Variable einen Effekt auf die Zielgröße, so erhält er den gleichen Großbuchstaben wie die verursachende Variable. Die

Tab. 12: Variablen und Niveaus der Versuchskombinationen

Reihenfolge	Kürzel	D [mL/min]	C [µg/mL]	Z [bar]	zerst. Vol. [mL]
1	d	1,9	140,9	1,5	28,58
8	z	0,1	140,9	3,5	1,72
3	c	0,1	1409,0	1,5	1,75
2	dz	1,9	140,9	3,5	28,53
5	dc	1,9	1409,0	1,5	28,65
7	cz	0,1	1409,0	3,5	1,95
6	dcz	1,9	1409,0	3,5	28,60
4	@	0,1	140,9	1,5	1,69

Effekte mehrerer Variablen können miteinander in Wechselwirkung treten und sich gegenseitig beeinflussen. Es kommt dabei zu einer Verstärkung oder zu einer Schwächung der jeweiligen Effekte. Zur Berechnung der positiven und negativen Einflüsse einer oder mehrerer Variablen untereinander wurden aus dem Versuchsdesign mit 2^3

Kombinationsmöglichkeiten $2^3 - 1$ Linearkombinationen aufgestellt. Jedes Ergebnis einer Linearkombination wurde mit einem Anteil von $1/(2^3-1)$ gewichtet. In dem hier vorliegenden Fall bestanden die beeinflussenden Effekte aus den drei Variablen D , C und Z und den vier Kombinationsmöglichkeiten DC , DZ , CZ und DCZ . Die Linearkombinationen zur Berechnung des Einflusses einer oder mehrerer Variablen sind im Anhang (Tab. A1) aufgeführt.

Die ermittelten Ergebnisse aus dem in Tab. 12 beschriebenen Versuchsdesign lassen lediglich eine Vermutung über die Effekte und Wechselwirkungen der einzelnen Variablen auf die Zielgrößen zu. Zur Bewertung der Effekte und Wechselwirkungen und deren signifikanten Unterscheidung von statistischen Schwankungen der Meßwerte wurde eine Varianzanalyse mit anschließender Prüfung der Signifikanz über einen F-Test durchgeführt. Die Varianz wird als das Quadrat der Standardabweichung s bezeichnet, welches die Streuung einer Stichprobe um den Mittelwert aller Versuchsergebnisse angibt. Die Varianz bei diesem Versuchsdesign mit 2^3 Messungen ist definiert als:

$$s^2 = \frac{Q}{(2^3 - 1)} \quad (41)$$

Q als Quadratsumme ist die Summe der Abweichungsquadrate der einzelnen Effekte vom Mittelwert und berechnet sich bei diesem Design mit 2 Niveaus zu:

$$Q = 4 \cdot (D^2 + C^2 + Z^2 + DC^2 + DZ^2 + CZ^2 + DCZ^2) \quad (42)$$

Zerlegt man die gesamte Quadratsumme in ihre Einzelanteile, so entfällt auf jeden Effekt und jede Wechselwirkung 1 Freiheitsgrad. Die Varianz s^2 für jeden Effekt und jede Wechselwirkung ergibt sich hierbei direkt aus seiner Quadratsumme.

Ein Effekt oder eine Wechselwirkung gilt nach R. FISCHER (DOERFFEL) als signifikant, wenn die durch ihn erzeugte Änderung der Zielgröße deutlich größer ist als der Versuchsfehler, also die zufällige Änderung der Zielgröße. Um dies beurteilen zu können, wird das Verhältnis (V_{S^2}) aus der Varianz des jeweiligen Effektes (s^2_E) oder der jeweiligen Wechselwirkung (s^2_w), und der Varianz des Versuchsfehlers (s^2_F) bestimmt:

$$V_{S^2} = \frac{s^2_E}{s^2_F} \quad \text{oder} \quad \frac{s^2_w}{s^2_F} \quad (43)$$

Die Bestimmung des Versuchsfehlers erfolgte anhand von 9 Messungen. Die Varianz des Versuchsfehlers wurde aus der Quadratsumme der Abweichung vom Mittelwert mit einem Freiheitsgrad von 9 berechnet.

Unter der Voraussetzung, daß die Meßwerte einer Normalverteilung folgen, gibt es für das Verhältnis (V_{EWF}) Grenzwerte (siehe Tab. 13), oberhalb derer ein Effekt oder eine Wechselwirkung als signifikant angesehen werden kann. Die Grenzwerte hängen von der Anzahl der Freiheitsgrade des Versuchsfehlers ($f_2 = 9$), der Anzahl der Freiheitsgrade des betrachteten Effektes oder der betrachteten Wechselwirkung ($f_1 = 1$) und von der Irrtumswahrscheinlichkeit ab, mit der eine Signifikanz angegeben werden soll.

Tab. 13: Grenzwerte für F-Test ($f_1=1$ und $f_2=9$)

Irrtumswahrscheinlichkeit [%]	Grenzwert
0,1	22,9
1,0	10,6
5,0	5,12

Daten aus DOERFFEL (1990)

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zum statistischen Design (Tab. 12) sind im Anhang in Tab. A2 bis A6 für jedes analysierte Element getrennt aufgeführt. Die Einflüsse der einzelnen Variablen und deren Wechselwirkungen auf die Belegung des Filters und die Effektivität des Aerosolgenerators sind dort im einzelnen nachzulesen.

In dem hier betrachteten Versuchsdesign wirkte sich eine Erhöhung einer der genannten Parameter immer positiv auf die Zielgröße Belegung aus. Der positive Effekt bei einer Erhöhung des Durchflusses war dabei um 40 - 50 % größer als der Effekt, den der Zerstäubergasdruck oder die Salzkonzentration der Lösung auf die Belegung hatte. Das höhere Niveau der Effekte und deren Wechselwirkungen untereinander wirkten sich immer positiv auf die Belegung aus. Die Erhöhung wurde dabei immer mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,1 % als signifikant angesehen. Um eine möglichst hohe Belegung auf einem Filter zu erzielen, sollte eine Erhöhung aller Parameter gleichzeitig erfolgen.

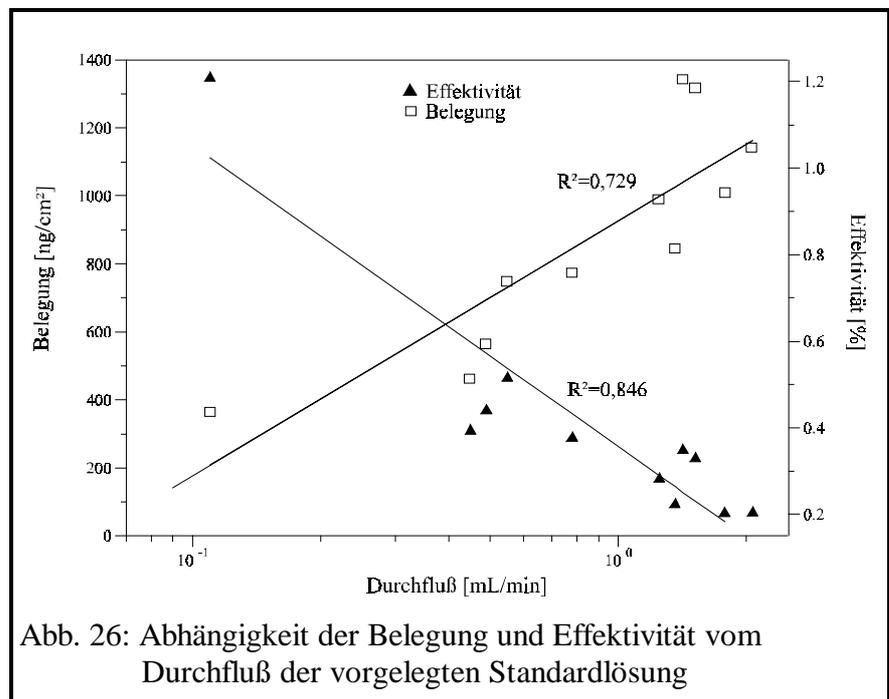
Die zweite Zielgröße, die Effektivität des Aerosolgenerators, wurde von den Parametern in einer anderen Weise beeinflusst. Eine Erhöhung des Durchflusses hatte einen negativen Effekt auf die Effektivität, der mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit (IW) von 0,1 % als signifikant zu bewerten war. Die Belegung auf dem Filter nahm bei einer höheren Durchflußrate zu – aber nicht in dem Maße, wie es zu erwarten gewesen wäre.

Auch eine höhere Salzkonzentration in der Lösung wirkte sich mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,1 % signifikant negativ auf die Effektivität aus. Bei Verwendung einer Lösung mit hoher Salzkonzentration werden auf Grund der höheren Viskosität mehr größere Tröpfchen im Cross-flow-Zerstäuber gebildet, die dann in der Sprühkammer vermehrt abgeschieden werden. Eine Erhöhung des Zerstäubergasdruckes ergab mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,1 % einen signifikant positiven Effekt für die Effektivität. Durch den höheren Zerstäubergasdruck wurden deutlich mehr kleinere Tröpfchen gebildet, die keine so hohe Abscheiderate in der Sprühkammer besaßen.

Bei gleichzeitiger Erhöhung des Durchflusses und des Zerstäubergasdruckes kam es zu einer Wechselwirkung mit einem signifikanten (Irrtumswahrscheinlichkeit: 0,1 %) negativen Effekt, wobei der negative Effekt des Durchflusses den positiven Effekt des Zerstäubergasdruckes überstieg. Die Wechselwirkung zwischen Durchfluß und Salzkonzentration der zerstäubten Lösung bei gleichzeitiger Erhöhung der beiden Parameter hatte einen signifikant positiven Einfluß mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,1 %. Dies bedeutet, daß bei gleichzeitiger Erhöhung der Parameter die Effektivität weniger negativ beeinflusst wird als bei der Erhöhung nur eines Parameters. Gleiches gilt für die Wechselwirkung zwischen Durchfluß, Zerstäubergasdruck und Konzentration der Lösung. Die Wechselwirkung zwischen Zerstäubergasdruck und Konzentration der Lösung hatte in der Summe einen negativen Effekt, wobei hier die Irrtumswahrscheinlichkeit bei 1 % lag. Die höchste Effektivität beim Zerstäuben der Standardlösung im Aerosolgenerator wurde mit niedrigem Durchfluß, niedrigen Salzgehalten der Lösung und hohem Zerstäubergasdruck erzielt.

Der Durchfluß hatte den stärksten positiven Effekt auf die Belegung, aber auch den stärksten negativen Effekt auf die Effektivität des Aerosolgenerators. Es lag nahe, daß es für den Einfluß des Durchflusses auf die Belegung und auf die Effektivität ein Optimum gab. Weitergehende Untersuchungen zur Bestimmung des Optimums ergaben bei steigendem Durchfluß einen gegenläufigen, exponentiellen Verlauf für die Erhöhung der Belegung bei gleichzeitiger Senkung der Effektivität.

In Abb. 26 sind beispielhaft für das Element Kupfer die ermittelten Belegungen und die daraus resultierenden Effektivitäten gegen den Logarithmus des Durchflusses aufgetragen. Eine lineare Regression ergab Korrelationskoeffizienten für die Effektivität von $r = 0,9198$ und für die Belegung von $r = 0,8538$. Die schlechtere Korrelation bei der Belegung ist auf die Schwankung des Durchflusses von der peristaltischen Schlauchpumpe IPC-N-4 zurückzuführen. Der Fehler der peristaltischen Schlauchpumpe, gemittelt über mehrere Tage, beträgt bis zu 5 %. Die Schwankungsbreite der Pumpe innerhalb weniger Stunden liegt mit 1 % deutlich niedriger. Das Optimum für den Durchfluß unter Berücksichtigung beider Betriebsparameter ergibt sich aus dem Schnittpunkt der zugehörigen Regressionsgeraden und liegt bei 0,42 mL/min. Die hier dargestellten Ergebnisse gelten nur für die Bereiche der in Tab. 12 aufgeführten Parameter.

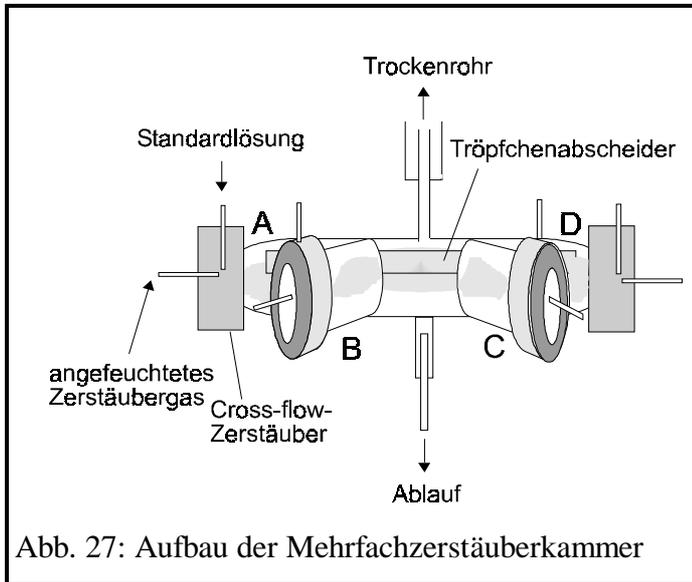


3.3.2 Mehrfachzerstäuberammer

In Abhängigkeit von der benötigten Anzahl vergleichbarer Standardreferenzfilter wurden beim Aerosolgenerator Trockenrohre mit verschiedenen Durchmessern verwendet. Bei einem Durchmesser des Trockenrohres und des belegten Multielementstandardfilters von 100 mm lassen sich vier nahezu identische Teilfilter mit jeweils 32 mm Durchmesser ausstanzen. Mit dem in Abb. 21 dargestellten Modell des Aerosolgenerators kann ein Filter nur mit einer Standardlösung zur gleichen Zeit belegt werden. Elemente, deren Salze nicht in einer Lösung mischbar sind, lassen sich mit diesem Gerät nicht gemeinsam auf einem Standardfilter abscheiden. Anstelle einer Sprühkammer nach SCOTT wurde eine „Mehrfachzerstäuberammer“ entworfen und eingesetzt, an die bis zu vier Zerstäuber angeschlossen werden können (HAUPT et al., 1997 b).

Mit Hilfe der in Abb. 27 dargestellten Mehrfachzerstäuberammer ist es möglich, salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Multielementstandardlösungen mit verschiedenen Salzgehalten gleichzeitig zu zerstäuben und dem Trockenrohr zuzuführen. Innerhalb des Trockenrohres werden die Aerosole der unterschiedlichen Lösungen durchmischt und simultan auf den Filter aufgebracht.

Die Mehrfachzerstäuber kammer besteht aus vier jeweils 80 mm langen Glasrohren, die horizontal in einer Ebene angeordnet sind. Die Glasrohre mit Durchmessern von 30 mm sind so miteinander verarbeitet, daß sie an der Zuführung zum Trockenrohr zusammentreffen. Die beiden Kammereinlässe A und D liegen einander direkt gegenüber, die Einlässe B und C sind jeweils in einem Winkel von 45 ° dazwischen angeordnet. An jeder Kammeröffnung wurde ein Zerstäuber angebracht, wodurch bis zu vier unterschiedliche Salzlösungen gleichzeitig zerstäubt werden konnten. Die gesamte Zerstäuber kammer wurde mit dem Trockenrohr des Aerosolgenerators aus Abb. 21 kombiniert.



Untersuchungen mit ein und demselben Zerstäuber an den vier Einlässen der Zerstäuber kammer zeigten, daß bei Verwendung eines der beiden mittleren Einlässe B oder C trotz gleichbleibender Versuchsparameter eine um ca. 25 % höhere Belegung erzielt wurde als bei Verwendung der gegenüberliegenden Einlässe A oder D. Eine Erklärung hierfür lieferte die Abscheidung der gebil-

deten Lösungströpfchen, die an einem Tröpfchenabscheider erfolgte. Der leicht gebogene Tröpfchenabscheider mit einer Länge von 165 mm und Breite von 17 mm wurde innerhalb der Zerstäuber kammer in Längsrichtung zwischen den Einlässen A und D angebracht. Strömt das gebildete Aerosol aus dem Einlaß B oder C, ist die umströmte Abscheidefläche wesentlich kleiner, als wenn das Aerosol aus Richtung A oder D strömt. Dadurch können mehr Partikel dem Strömungsverlauf in die Trockenstrecke folgen. Die ermittelten Abweichungen zwischen Einlaß A und D lagen bei ca. 1 %, zwischen Einlaß B und C bei ca. 7 %. Gravierender waren jedoch die Unterschiede zwischen drei baugleichen Cross-flow-Zerstäubern, die serienmäßig im Fackelstand des ICP-AES-Spektrometers SPECTROFLAME der Fa. SPECTRO A. I. eingesetzt werden.

Bei Versuchen mit den drei Zerstäubern am Einlaß A der Zerstäuber kammer wurden trotz gleichbleibender Versuchsbedingungen Abweichungen in der resultierenden Filterbelegung von bis zu 50 % festgestellt. Die Mehrfachzerstäuber kammer wurde eingesetzt, wenn ein Filter mit Elementen belegt werden sollte, deren Salze nicht in einer Lösung mischbar waren. Die Multielementstandardlösungen Nr. 1, 2 und 3 aus Tab. 8 wurden gemeinsam über die Mehrfachzerstäuber kammer zerstäubt und die entstandenen Aerosolpartikel auf einem Quarzfaserfilter MK 360 abgeschieden. Zur Herstellung unterschiedlich stark belegter Standardfilter wurden die Belegungszeiten zwischen 30, 60 und 90 Minuten variiert.

Die erzielten Elementbelegungen sind im Anhang Tab. A7 aufgeführt. Die hergestellten Filterstandards wurden am Rasterelektronenmikroskop SEM 115 (PHILIPS, Holland) hinsichtlich der abgeschiedenen Aerosolpartikel untersucht. Abb. 28 zeigt die Aufnahme des Quarzfaser-Standardfilters qmf 123, der 30 Minuten mit den Standardlösungen 1, 2 und 3 beaufschlagt worden war.

Auf den einzelnen Quarzfasern mit einem Faserquerschnitt von $0,1\ \mu\text{m}$ bis $5\ \mu\text{m}$ und einer Faserlänge ab $1\ \mu\text{m}$ haben sich kristalline Partikel von bis zu $5\ \mu\text{m}$ abgeschieden. Bei spektrometrischen Untersuchungen mit einem Röntgendiffraktometer D 5000 der Fa. SIEMENS (Cu-Röhre, ortsempfindlicher Detektor, Theta-2-Theta-Aufbau) am Filterstandard qmf 123, der 60 Minuten lang mit den Standardlösungen 1, 2 und 3 beaufschlagt worden war, konnte bei der Bestimmung der Kristallzusammensetzung lediglich Natriumnitrat analysiert werden. Für die Identifizierung weiterer Kristalle war die Belegung zu gering.

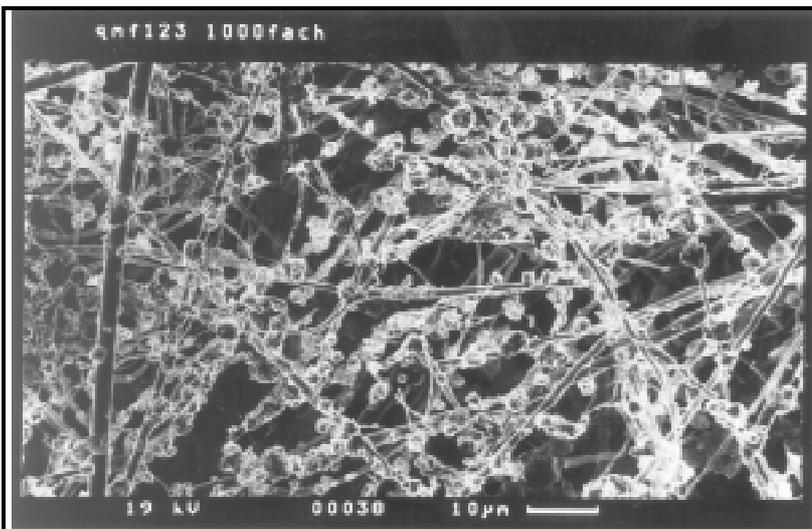


Abb. 28: REM-Aufnahme von Standard-Aerosolpartikeln, die mit der Mehrfachzerstäuberammer generiert und auf einem Quarzfasernetz MK 360 abgeschieden wurden

3.3.3 Ultraschall-Aerosolgenerator

Mit dem in Abb. 21 dargestellten Aerosolgenerator ließen sich Standardfilter mit einem Durchmesser von $100\ \text{mm}$ herstellen, aus denen dann bis zu vier gleich belegte Filterteilstücke mit Durchmessern von $32\ \text{mm}$ ausgestanzt wurden. Zur Validierung der hergestellten Standardfilter war es notwendig, mehr als vier identische Teilfilter herzustellen. Mit dem in Abb. 29 dargestellten Ultraschall-Aerosolgenerator wurden Quarzfasernetze (USQF) mit einer Fläche von $519\ \text{cm}^2$ homogen belegt. Aus diesen Standardfiltern mit einem Durchmesser von $257\ \text{mm}$ konnten 40 nahezu identische Teilfilter mit einem Durchmesser von jeweils $32\ \text{mm}$ ausgestanzt werden. Der Ultraschall-Aerosolgenerator bestand aus einem $1\ \text{m}$ langen Trockenrohr mit einem Durchmesser von $250\ \text{mm}$. Am oberen Ende des Trockenrohres befand sich ein modifizierter Filterkopf von einem High-Volume-Sampler (HVS). Bei einem HVS-Filterkopf liegt der Filter mit einem Durchmesser von $257\ \text{mm}$ plan auf einem Stützgitter. Hinter dem Stützgitter verjüngt sich der Filterkopf auf einer Strecke von ca. $80\ \text{mm}$ kegelförmig bis zu einer kreisrunden Öffnung mit einem Durchmesser von $55\ \text{mm}$. Durch diese Öffnung wird mit einer Pumpe ein definiertes Luftvolumen abgesogen.

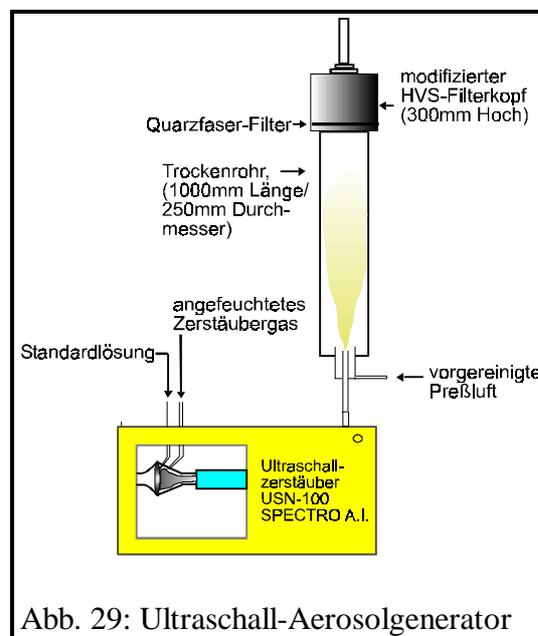


Abb. 29: Ultraschall-Aerosolgenerator

Um die Strömungslinien besser aufzufächern und somit eine homogenere Belegung über die gesamte Filterfläche von 517 cm² zu erhalten, wurde der Abstand vom Filter zur Absaugöffnung auf 300 mm vergrößert. Die Filter mit den Nummern bis einschließlich USQF 13 wurden im herkömmlichen Filterkopf beaufschlagt. Ab „USQF 14“ wurde der modifizierte Filterkopf eingesetzt. Für die homogene Belegung einer so großen Filterfläche in endlicher Zeit muß genügend Aerosol erzeugt werden. Für diesen Zweck wurde der Ultraschallzerstäuber USN-100 der Fa. SPECTRO A. I. nach der VDI-Richtlinie 3491 (1990) eingesetzt, der in ausreichender Menge trockenes Aerosol erzeugte und auch bei Salzkonzentrationen von über 2 % noch effektiv arbeitete. Mit Hilfe eines piezoelektrischen Ultraschallgebers werden im USN-100 aus der Standardlösung feinste Flüssigkeitströpfchen erzeugt. Diese werden zunächst über ein Trägergas in eine Verdampfungsstrecke verbracht, und durch anschließendes Kondensieren über Peltier-Kühler erfolgt dann die Trennung vom Lösungsmittel.

Zur Prüfung der Homogenität der hergestellten Standardfilter wurden 40 Teilfilter von jeweils 32 mm Durchmesser nach dem in Abb. 30 dargestellten Muster aus dem HVS-Filter aus-

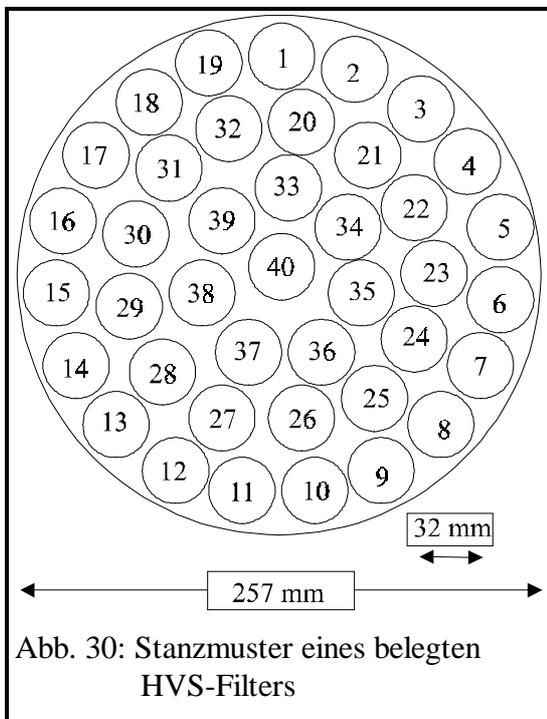


Abb. 30: Stanzmuster eines belegten HVS-Filters

gestanzt. Aus dem Stanzmuster ergaben sich drei Ringe bestehend aus den Filtern 1-19, 20-32 und 33-39, die konzentrisch um den Mittelpunkt des HVS-Filters, dem Teilfilter 40, angeordnet waren. Mit Hilfe des Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB wurden alle Teilfilter hinsichtlich ihrer Elementbelegungen analysiert. Die mittleren Elementbelegungen und die Versuchsparameter der am Ultraschallgenerator hergestellten Quarzfaserfilter sind im Anhang in Tab. A8 aufgeführt. Vor dem Einsatz des modifizierten HVS-Filterkopfes für die Herstellung der Standardfilter konnte eine signifikante Abnahme in der Elementbelegung von der Filtermitte zum Filterrand beobachtet werden. Je nach Höhe der Elementbelegung lagen die Werte des äußeren Filterringes (Filter 1-19) um ca. 8 % bis 10 % unter denen der Filtermitte (Filter 40). Die mittleren Elementbelegungen der beiden anderen Filterringe (Filter 20-32 und Filter 33-39) wichen höchstens um 3 % von der Belegung des mittleren Filters ab und lagen damit innerhalb der Schwan-

kungsbreiten von 2 - 3 %, die aus 6 Wiederholungsmessungen aller 40 Teilfilter des HVS-Filters USQF 5 bestimmt wurden.

Nach der Verwendung des modifizierten Filterkopfes lagen die gemittelten Elementbelegungen des äußeren Ringes ebenfalls innerhalb der Schwankungsbreite von bis zu 3 %. Trotz guter Übereinstimmung der mittleren Elementbelegungen der einzelnen Filterringe eines HVS-Filters kam es bei einzelnen Teilfiltern zu größeren Abweichungen. Diese zufällig auftretenden Abweichungen können durch instabile und wechselnde Strömungslinien des Aerosol-Stromes im Trockenrohr oder durch Inhomogenitäten in der Struktur des Quarzfaser-Filtermaterials verursacht worden sein.

Um die Homogenität der Belegung über die gesamte Filterfläche des Standardfilters anschaulich darzustellen, ist in Abb. 31 beispielhaft die Belegung des Standardfilters USQF 5 mit Fe(III)-nitrat in einem dreidimensionalen Koordinatensystem dargestellt.

Abb. 32 zeigt die REM-Aufnahme des Quarzfaser-Standardfilters USQF 5, der 60 Minuten mit der Standardlösung 1 beaufschlagt wurde. Deutlich zu sehen sind die Aerosolpartikel, die mit Hilfe des Ultraschall-Aerosolgenerators aus der salpetersauren Standardlösung 1 generiert wurden. Der optische Durchmesser von den gerundeten trockenen Partikeln lag unterhalb von $2\ \mu\text{m}$, vereinzelt traten auch Partikel mit einem Durchmesser von bis zu $4\ \mu\text{m}$ auf.

Die Herstellung homogener belegter Standardfilter mit einem Durchmesser von 257 mm war nur unter Verwendung des Ultraschall-Aerosolgenerators möglich. Die 40 gleichbelegten Filterteilstücke konnten zur Validierung der Spektrometerkalibrierung durch andere Methoden eingesetzt werden. So wurde beispielsweise eigens ein Ringversuch unter internationaler Beteiligung geplant und durchgeführt. Für die Kalibrierung der Röntgenspektrometer kamen größtenteils

Filterstandards zum Einsatz, die mit dem Aerosolgenerator aus Abb. 21 hergestellt wurden. Dieser Generator war leicht zu handhaben und die Parametereinflüsse waren gut bekannt.

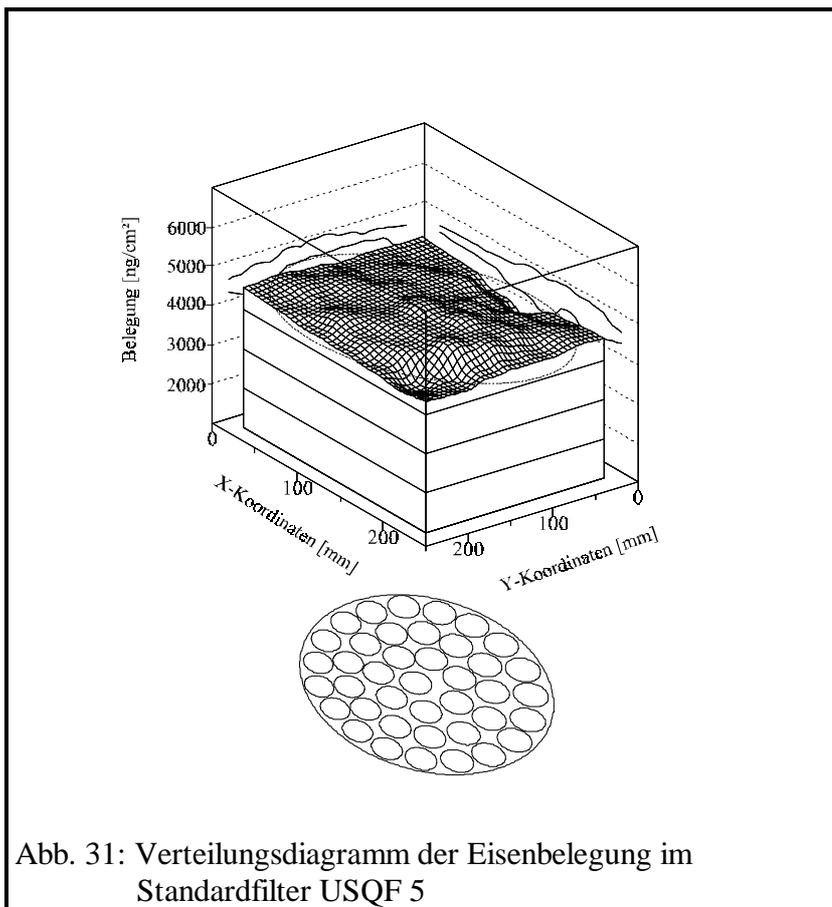


Abb. 31: Verteilungsdiagramm der Eisenbelegung im Standardfilter USQF 5

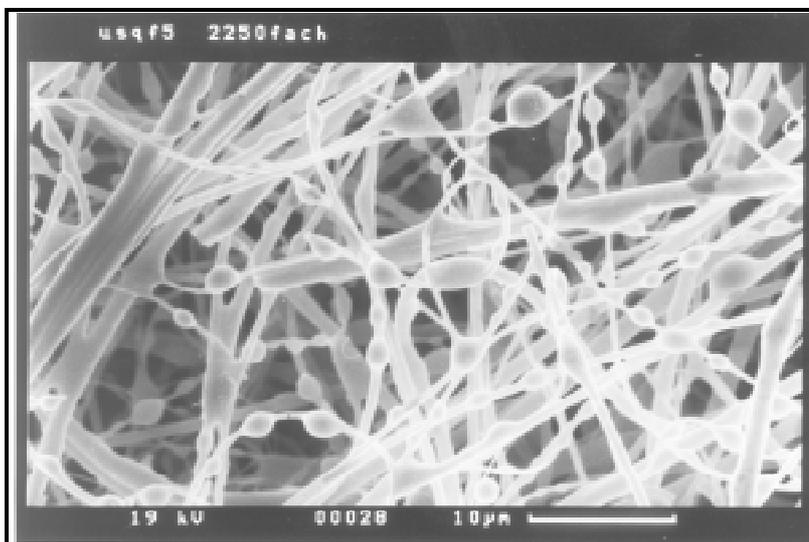


Abb. 32: REM-Aufnahme von Standard-Aerosolpartikeln, die mit dem Ultraschall-Aerosolgenerator hergestellt und auf einem Filter MK 360 abgeschieden wurden

3.3.4 Vergleich zwischen den Kalibriermethoden „Aerosolgenerator“ und „VDI-Richtlinie 2267“

Bei der Herstellung von Quarzfaserstandardfiltern nach der Auftropfmethode gem. VDI-Richtlinie 2267, Blatt 11, und dem Entwurf der VDI-Richtlinie 2267, Blatt 12 (s.o.), dringen die aufgetragenen Lösungströpfchen bis in die Mitte des Filtermaterials ein. Das trockene Aerosol aus dem Aerosolgenerator hingegen verhält sich wie ein natürliches Aerosol und wird in Ab-

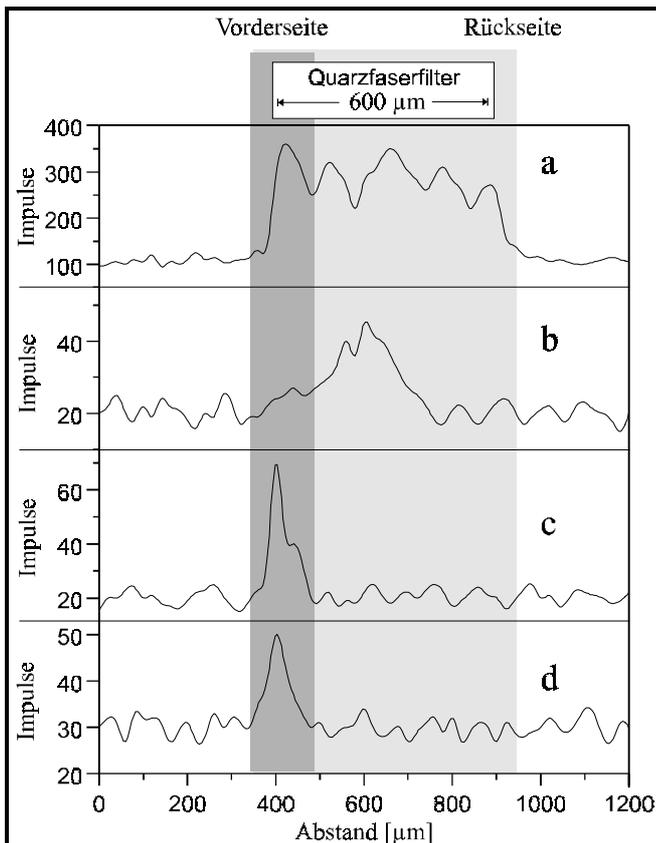


Abb. 33: Vertikale Elementverteilung in verschiedenen Filterproben. **a)** Si-Konz. im Quarzfaserfilter (grau); **b)** Cl-Konzentrationsprofil eines Standardfilters nach VDI-Richtlinie; **c)** Cl-Konzentrationsprofil eines Standardfilters aus dem Aerosolgenerator; **d)** S-Konzentrationsprofil einer Filterprobe mit ambientem Aerosol

hängigkeit vom Filtermaterial und der physikalischen Einflußgrößen wie Adhäsion, Impaktion und elektrostatischer Wechselwirkungen in den ersten 100 - 150 µm des 600 - 650 µm dicken Filtermaterials abgeschieden. Um die vertikale Elementverteilung in den beiden Typen von synthetischen Filterstandardmaterialien vergleichen zu können, wurden von ihnen Querschnitte angefertigt. An diesen Querschnitten wurden dann „Line-scans“ mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) durchgeführt. Das REM war mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (EDAX, PHILIPS, Holland) ausgestattet und die erhaltenen Röntgenimpulse ausgewählter Elemente konnten in Abhängigkeit vom Auftreten im Filter detektiert werden. In Abb. 33 sind die erhaltenen Impulse gegen die Lage der Partikel im Filter – bezeichnet als Abstand in µm – aufgetragen. Es entstand so die Aufnahme einer vertikalen Elementverteilung durch das Filtermaterial. Abb. 33 **a** zeigt die Siliciumverteilung in einem Quarzfaserfilter und spiegelt die Dicke des Filters von ca. 600 µm wieder. Die „Line-scans“ **b** und **c** zeigen die Verteilung für das Element Chlor im direkt betroffenen Filterstandard **b** nach VDI und im Filterstandard **c**, der am Aerosolgenerator hergestellt wurde. Chlor wurde ausgewählt, weil

es in diesem Fall das einzige Anion in der Multielementstandardlösung war. Abb. 33 **d** zeigt die vertikale Verteilung von ambientem Aerosol im Quarzfaserfiltermaterial am Beispiel des Schwefels. Schwefel repräsentiert eines der Hauptelemente im atmosphärischen Aerosol und war als einziges Element bei einer „Dwell-time“ von 10 Sekunden detektierbar. Die „Line-scans“ in Abb. 33 zeigen, daß der am Aerosolgenerator hergestellte Standardfilter und der aerosolbeladene reale Filter ein vergleichbares vertikales Verteilungsprofil im Filter aufweisen.

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, haben die Fluoreszenzenergien von leichten Elementen eine geringere Eindringtiefe als die von schwereren Elementen. Die Eindringtiefe der Partikel und der darin enthaltenen Elemente in das Filtermaterial hat dadurch einen direkten Einfluß auf die im Detektor ankommende Fluoreszenzintensität und somit auf die Empfindlichkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolproben. Für den Vergleich der beiden beschriebenen Methoden zur Herstellung von Standardfiltern im Hinblick auf die Empfindlichkeit und Richtigkeit der aus ihnen resultierenden Kalibriergeraden wurden am Spektrometer X-LAB Kalibrierungen für verschiedene Elemente durchgeführt. In Abb. 34 sind für die Elemente Al, Ca, Fe und Cu die am X-LAB erhaltenen Kalibrierkurven beispielhaft gegenübergestellt. Für jedes Element wurde zunächst die Kalibriergerade mit Hilfe von Standardfiltern aus dem Aerosolgenerator (Bezeichnung: Generator) und dann die Kalibriergerade mit Standardfiltern nach VDI-Richtlinie 2267 (Bezeichnung: Tropfen) erstellt und miteinander verglichen. Den beiden Kalibriermethoden wurde zusätzlich eine Kalibrierung mit realen Aerosolproben (Bezeichnung: reale Proben) gegenübergestellt. Für die Kalibrierung mit realen Filterproben wurden auf dem Geomatikum in Hamburg Immissionsproben auf Quarzfaserfiltern MK 360 gesammelt, anschließend am Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB vermessen und die tatsächlichen Elementgehalte nach oxidativem Aufschluß naßchemisch mit Hilfe der AAS und ICP-AES bestimmt.

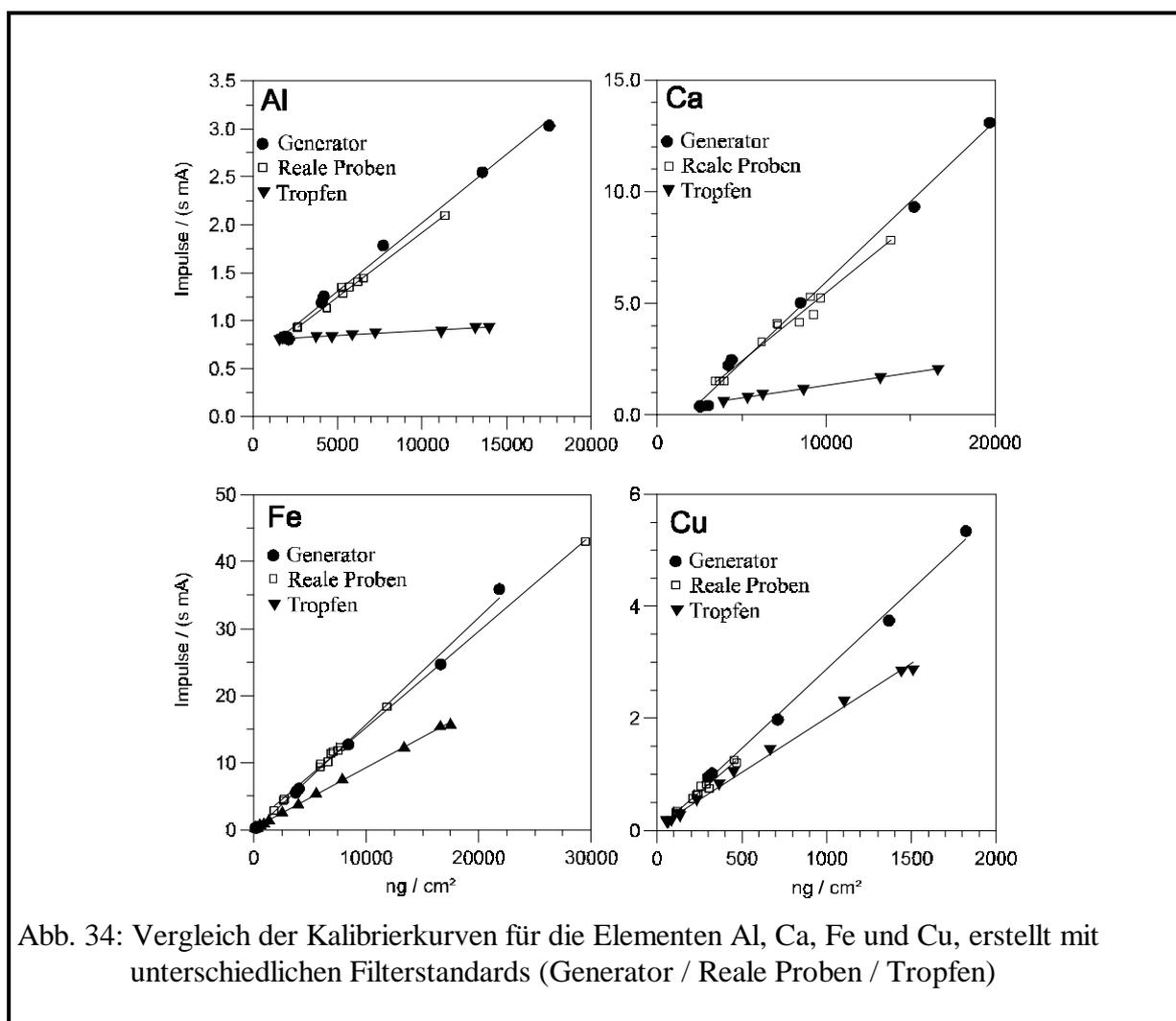


Abb. 34: Vergleich der Kalibrierkurven für die Elementen Al, Ca, Fe und Cu, erstellt mit unterschiedlichen Filterstandards (Generator / Reale Proben / Tropfen)

Abb. 34 zeigt, daß die Kalibriergeraden, die zum einen mit Standardfiltern vom Aerosolgenerator und zum anderen mit realen Filterproben erstellt wurden, deutlich größere Steigungen aufwiesen als die Kalibriergeraden, die aus den Standardfiltern nach der VDI-Richtlinie 2267 resultierten. Die Kenngrößen der Kalibriergeraden für die Elemente Al, Ca, Fe und Cu sind in Tab. 14 aufgeführt.

Tab. 14: Kenngrößen der Kalibriergeraden von Al, Ca, Fe und Cu für verschiedene Kalibriermethoden

Element	Modell	r	Steigung
Al	Generator	0,997	1,431E-4
	Reale Proben	0,996	1,345E-4
	Tropfen	0,973	0,096E-4
Ca	Generator	0,996	7,203E-4
	Reale Proben	0,988	6,163E-4
	Tropfen	0,999	1,115E-4
Fe	Generator	0,998	1,6 E-3
	Reale Proben	0,999	1,5 E-3
	Tropfen	0,999	0,9 E-3
Cu	Generator	0,998	2,83 E-3
	Reale Proben	0,992	2,59 E-3
	Tropfen	0,998	1,94 E-3

Die Ergebnisse der linearen Regressionen ergaben für alle Kalibrierkurven einen ausreichend guten Korrelationskoeffizienten r . Die Steigung der Kalibriergeraden als Maß der Empfindlichkeit der Methode zeigte für alle Elemente eine gute Übereinstimmung zwischen der Kalibrierung mit Standardfiltern vom Aerosolgenerator und mit realen Filterproben. Die Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers mit Hilfe synthetischer Standardfilter vom Aerosolgenerator kann eine Kalibrierung mit realen Aerosolproben, die nur mit Hilfe zeitaufwendiger und kostenintensiver Probenahmen zu erhalten sind, ersetzen.

Die Empfindlichkeit der Tropfenmethode nach VDI-Richtlinie lag für die leichten Elemente deutlich unterhalb der Empfindlichkeit der Generatormethode. Wie erwartet nähern sich die Empfindlichkeiten der Methoden mit steigender Ordnungszahl des analysierten Elementes einander an. Für die Elemente Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn und Pb wurden die Verhältnisse der Empfindlichkeit von „Generatormethode“, zur „Tropfenmethode“ ermittelt und in Abb. 35 grafisch gegen die Ordnungszahl aufgetragen. Dieses Verhältnis nähert sich mit steigender Ordnungszahl dem Grenzwert 1. Vom Element Kupfer ($Z=29$) an liegt das Verhältnis $a_{\text{Generator}}/a_{\text{Tropfen}}$ unterhalb von 1,5 und fällt bis zum Element Blei ($Z=82$) auf einen Wert von 1,2 ab.

Die geringere Empfindlichkeit der Tropfenmethode nach VDI-Richtlinie führte bei der Auswertung von Röntgenfluoreszenzanalysen realer Aerosolproben zu einer fehlerhaften Bestimmung der Gehalte leichter Elemente. Reale Aerosole, die in den ersten 100 - 150 μm des Quarzfasermaterials abgeschieden werden, liefern bei der Röntgenfluoreszenzanalyse eine bestimmte Anzahl von Impulsen in Abhängigkeit vom Konzentrationstiefenprofil des jeweiligen Elementes im Filter. Befindet sich die gleiche Elementmassenkonzentration in einer tieferen Schicht des Filters – wie es bei den Standardfiltern nach der VDI-Richtlinie der Fall ist –, wird eine geringere Anzahl an Impulsen erhalten. Dadurch wird bei der Auswertung der Impulse von realen Aerosolproben mit der Kalibrierung nach der Tropfenmethode ein zu hoher Elementgehalt bestimmt.

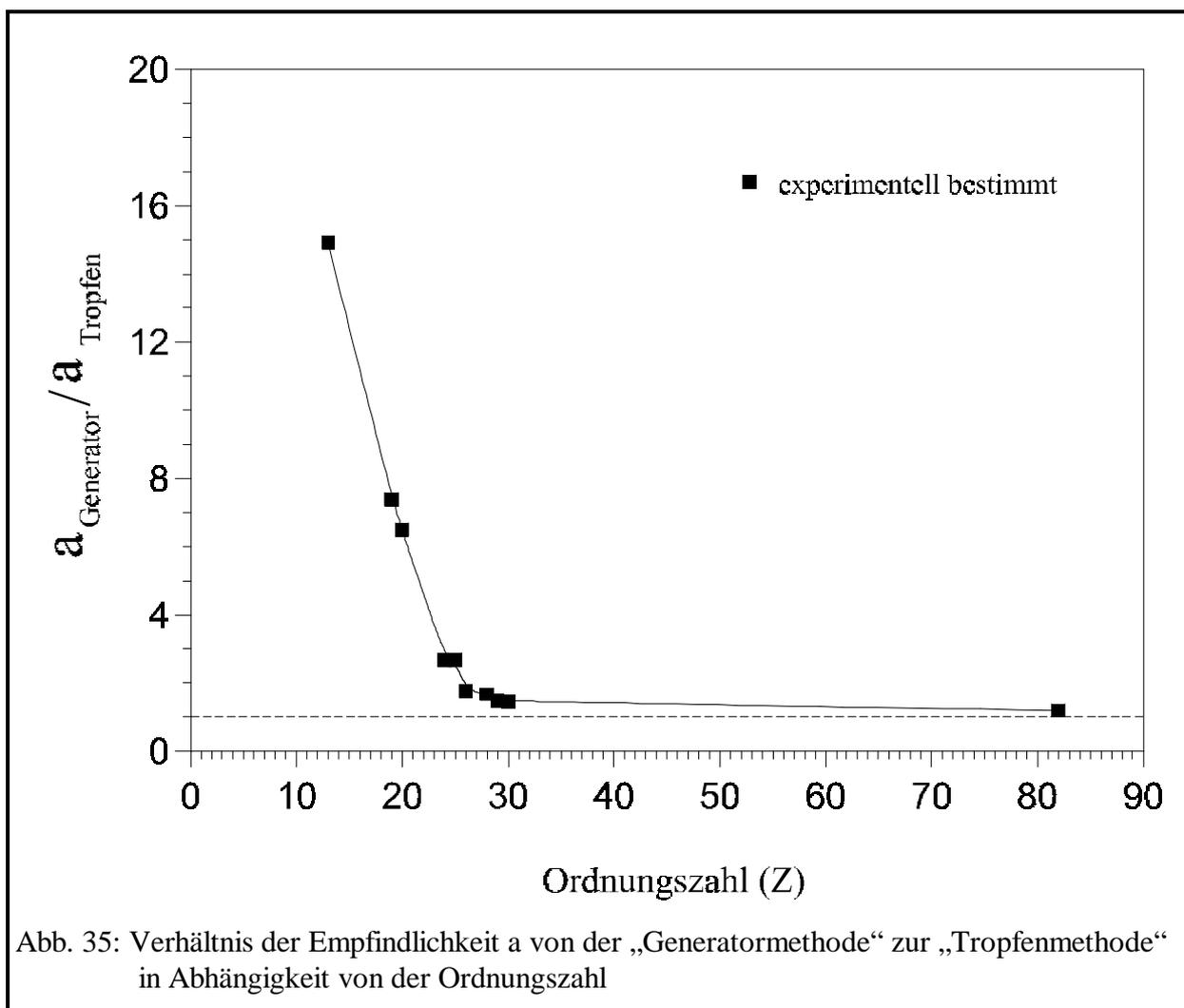


Abb. 35: Verhältnis der Empfindlichkeit a von der „Generatormethode“ zur „Tropfenmethode“ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

Dies gilt in zunehmendem Maße für Elemente mit niedrigen Ordnungszahlen. Ein weiteres Problem bei der Herstellung der Filterstandards nach VDI-Richtlinie 2267 sind die Chromatographie-Effekte. Nach dem gleichmäßigen Auftropfen der Standardlösung auf den Filter trocknet dieser nicht gleichmäßig über die gesamte Fläche, sondern vom Filterrand her. Dadurch wandert die Lösung zum Rand hin, und es findet dort eine Anreicherung der Elemente statt. Die resultierenden Elementkonzentrationen beim getrockneten Filter sind somit am Rand höher als in der Filtermitte.

Der Filterrand dient meist als Auflagefläche im Probenhalter und wird nicht vom Röntgenstrahl anregt, um Störstrahlung vom Probenhalter und vom Probenteller zu vermeiden. Dadurch, daß die Elemente im hoch belegten Filterrand nicht zur Fluoreszenzstrahlung angeregt werden können, bleiben sie für die Auswertung unberücksichtigt. Daraus ergeben sich zu geringe Impulszahlen bei der Kalibrierung des Spektrometers. Werden jetzt reale Aerosolproben, bei denen die Elemente homogen auf dem Filter verteilt sind, mit dieser Kalibrierung ausgewertet, kommt es ebenfalls zu einer Überbestimmung der Elementgehalte.

3.4 Erstellen der Kalibrierung für das X-LAB

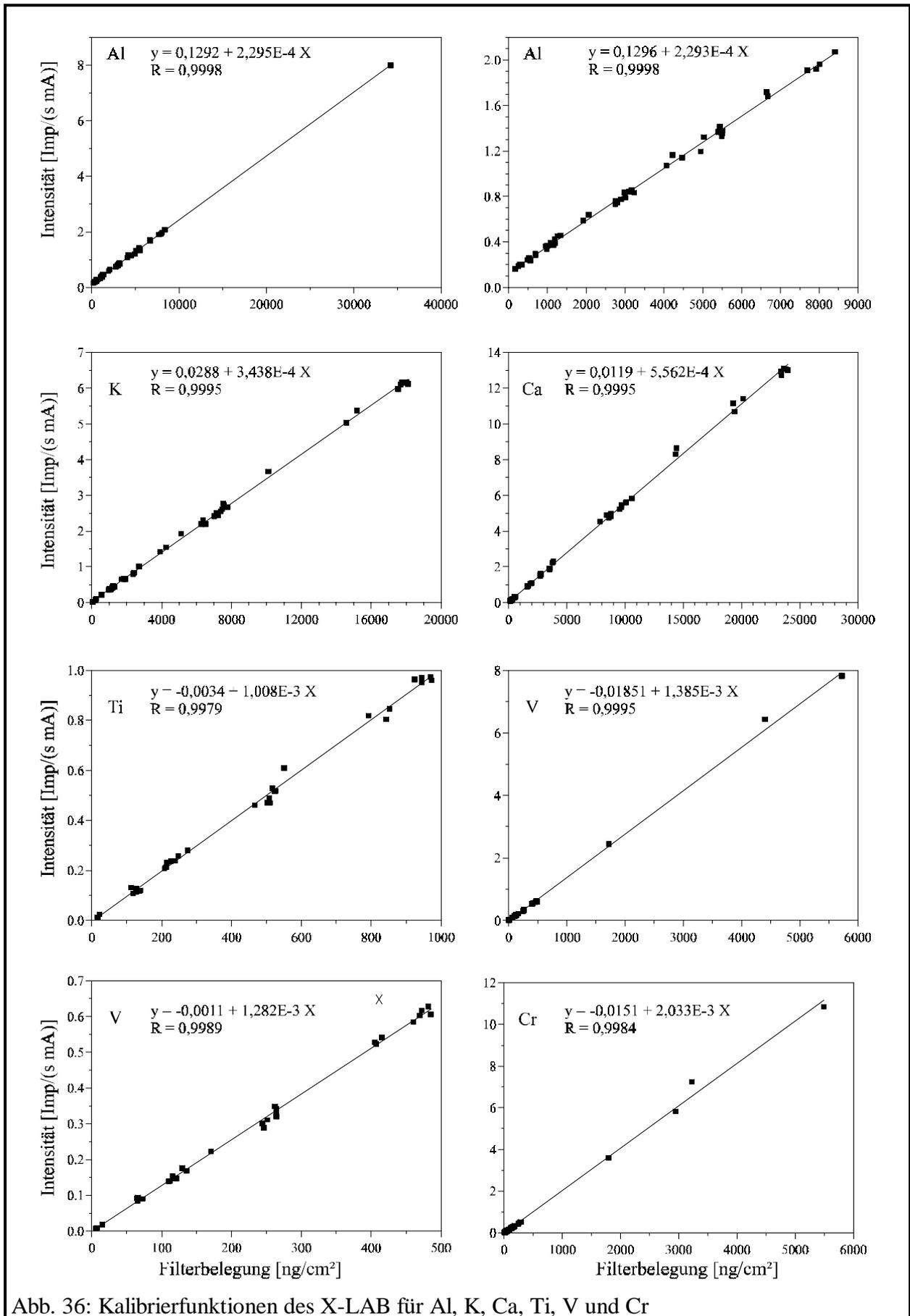
Die unter Kapitel 3.3.1 hergestellten Filterstandards vom Aerosolgenerator wurden zunächst im Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB analysiert (siehe Kapitel 2.1.9.3.). Beim X-LAB erfolgt eine Pile-Up-Korrektur der im Detektor erzeugten Ladungsimpulse, bevor diese im Vorverstärker integriert, verstärkt und im Analog-Digital-Wandler (ADC) in Spannungsimpulse umgeformt werden. Die im ADC erhaltenen Spannungsimpulse entsprechen den Energien der eintreffenden Röntgenphotonen und werden dem zugehörigen Kanal im Spektrum zugeordnet. Die Auflösung des ADC beträgt 4096 Kanäle (12 bit). Die umgewandelten Werte werden über einen Vielkanalanalysator an den Auswerterechner ausgegeben. Vor der Auswertung erfolgt mit Hilfe des Nullpeaks eine Totzeitkorrektur und das Spektrum wird um den Escape-Peak, das Tailing und den Shelf korrigiert. Nach durchgeführter Untergrundanpassung wird das Spektrum entfaltet und die Intensitäten für jedes Element nach der „Fundamentalparameter-Methode“ (Kapitel 2.1.7.1) ermittelt. Die Auswertung der Fluoreszenzintensitäten erfolgt für jedes Element durch Integration der zugehörigen Peak-Flächen, wobei eine GAUSS-Verteilung zugrunde gelegt wird. Die erhaltene Impulszahl wird dann mit Hilfe der Meßparameter auf eine Sekunde und ein Milliampere normiert [Impulse/(s mA)].

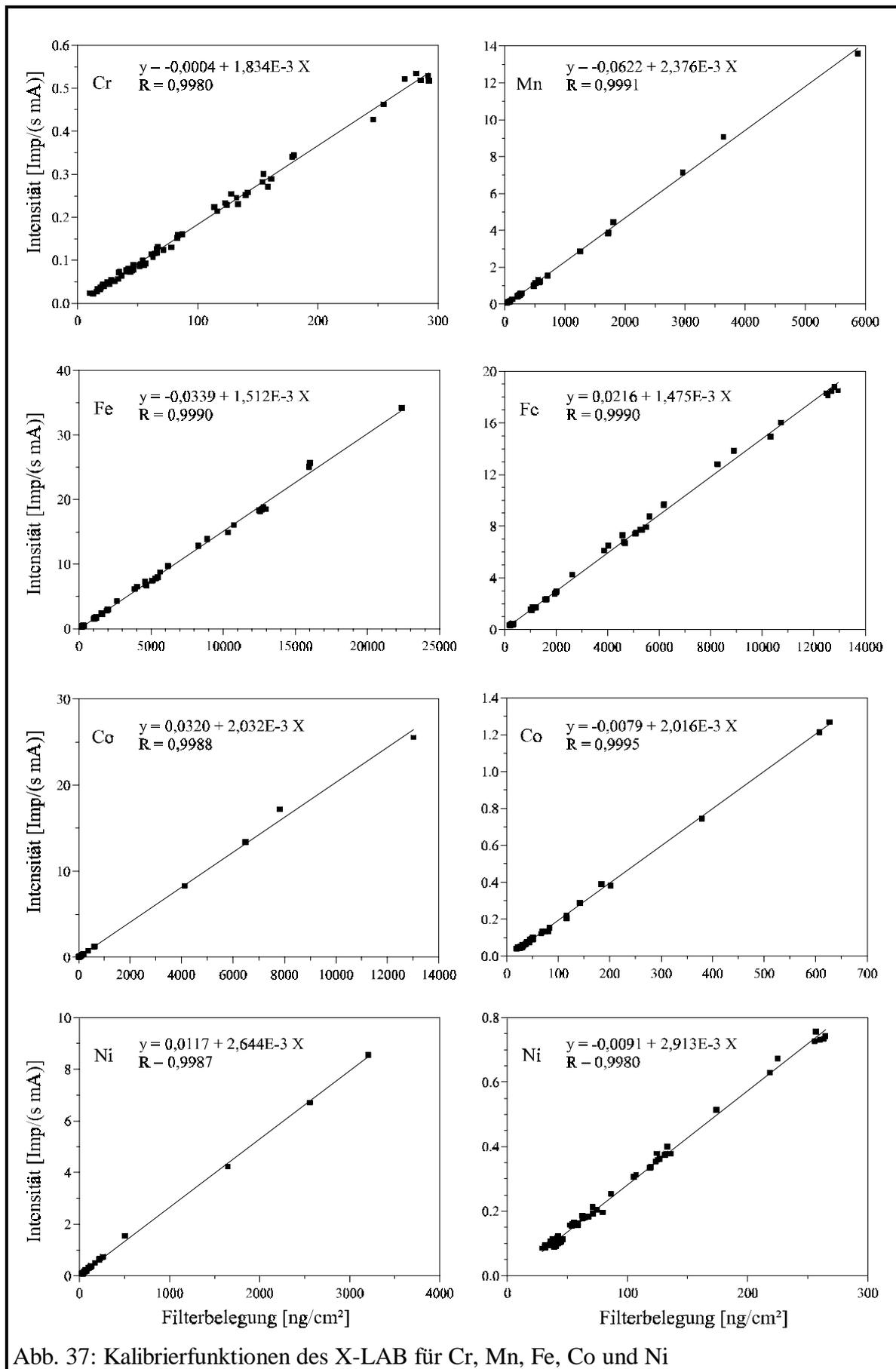
Die Kalibrierung erfolgt für jedes Element durch das Auftragen der gemessenen und normierten Impulse [Impulse/(s mA)] gegen die tatsächlichen Elementgehalte der Filterstandards in einem X/Y-Diagramm. Die zugrunde gelegten „wahren“ Elementgehalte in [ng/cm²] wurden mit Hilfe der Referenzmethoden ICP-AES und GF-AAS bestimmt. Es erfolgte eine lineare Regression, woraus sich die Kalibriergeraden mit ihren Steigungen a als Maß der Empfindlichkeit und b als deren Y-Achsenabschnitte sowie deren Bestimmtheitsmaße r^2 und den daraus abgeleiteten Korrelationskoeffizienten r ergaben.

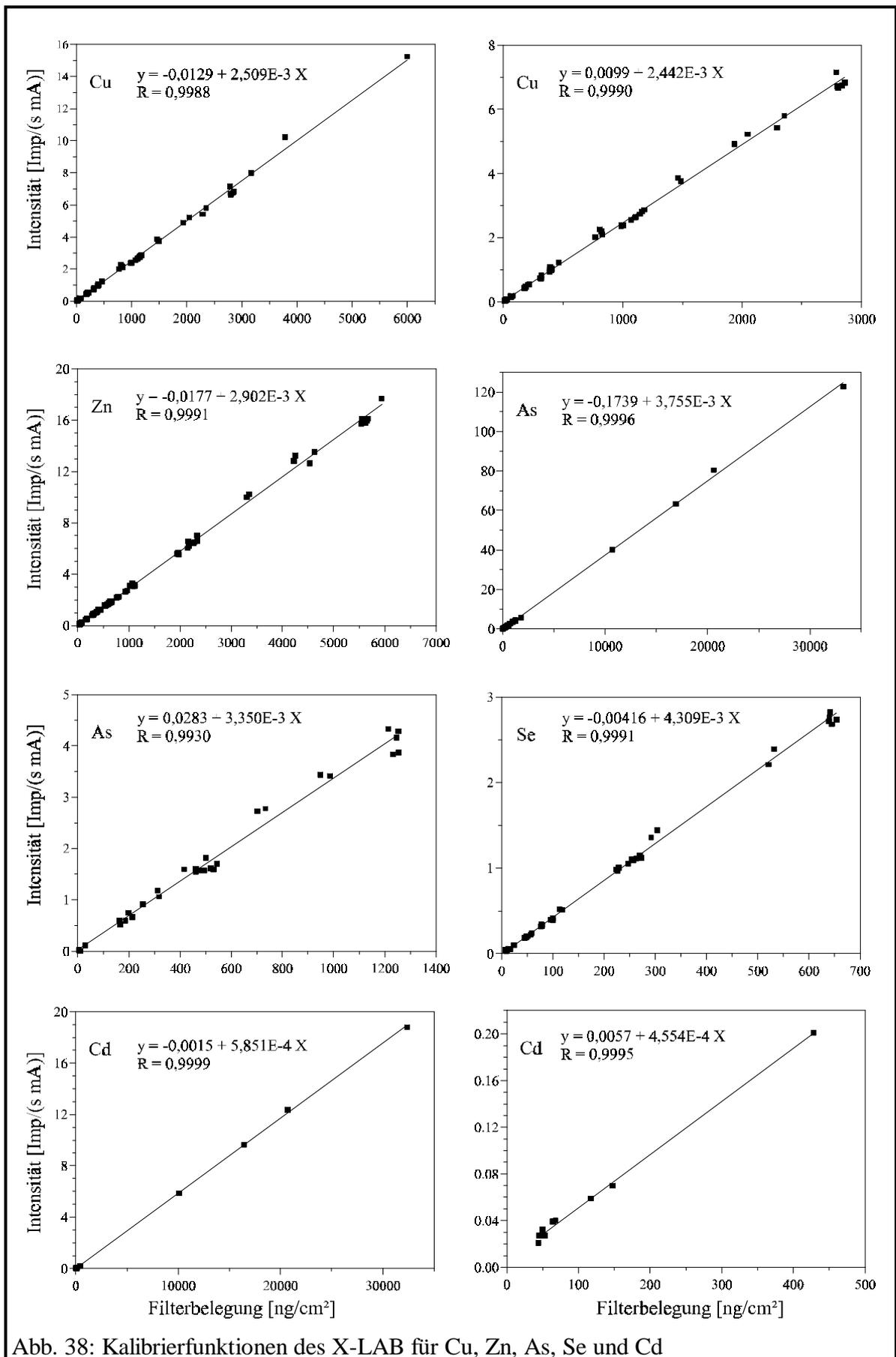
In den Abb. 36 bis Abb. 39 und Abb. 42 sind die Kalibrierfunktionen ersten Grades mit den berechneten Korrelationskoeffizienten für die 24 Elemente Al, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl und Pb für die aktuell gültige Kalibrierung „QFKALIB 6“ grafisch dargestellt. Für die Elemente Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, As, Cd, Sn, und Sb wurden jeweils zwei Kalibrierfunktionen erstellt, zum einen für den gesamten und zum anderen für den unteren Kalibrierbereich. Es zeigte sich hierbei, daß bei den Elementen Al, Fe, Co, Cu und Sn die Steigungen und Achsenabschnitte der Kalibrierfunktionen beider Kalibrierbereiche so gut übereinstimmten, daß eine Auswertung über den gesamten Kalibrierbereich mit *einer* Kalibrierfunktion erfolgen konnte. Bei den Elementen V, Cr, Ni, As, Cd und Sb erfolgt die Auswertung zunächst mit der Kalibrierfunktion, die für den gesamten Bereich Gültigkeit hatte. Bei sehr niedrigen Elementbelegungen dieser Elemente kann eine zusätzliche Auswertung mit der Funktion des unteren Kalibrierbereiches durchgeführt werden. Alle wichtigen Parameter der Kalibrierung sind in Tab. 17 zusammengefaßt.

Das „leichteste“ Element, für das eine Kalibrierung durchgeführt wurde, war Aluminium mit der Ordnungszahl 13. Die Elemente mit einer niedrigeren Ordnungszahl als 13 konnten auf Grund ihrer zu geringen Fluoreszenzstrahlungsenergie im energiedispersiven Halbleiterdetektor nicht erfaßt werden. Das „schwerste“ Element war Blei mit der Ordnungszahl 82. Blei und Thallium ($Z = 81$) sind die beiden einzigen Elemente, die nicht über ihre energiereiche K_{α} -Fluoreszenzstrahlung, sondern über die energieärmere L -Fluoreszenzstrahlung ausgewertet wurden. Die Kalibrierung für das Element Thallium erfolgte aus Überlegungen des Arbeitsschutzes ausschließlich mit Standardfiltern, die nach der VDI-Richtlinie 2267 hergestellt wurden. Wie in Kapitel 3.3.4 gezeigt, ist für die Ordnungszahl 81 bei der Tropfenmethode eine vergleichbare Empfindlichkeit zu erwarten wie bei der Aerosolmethode.

3.4.1 Kalibrierfunktionen für Kationenstandardfilter







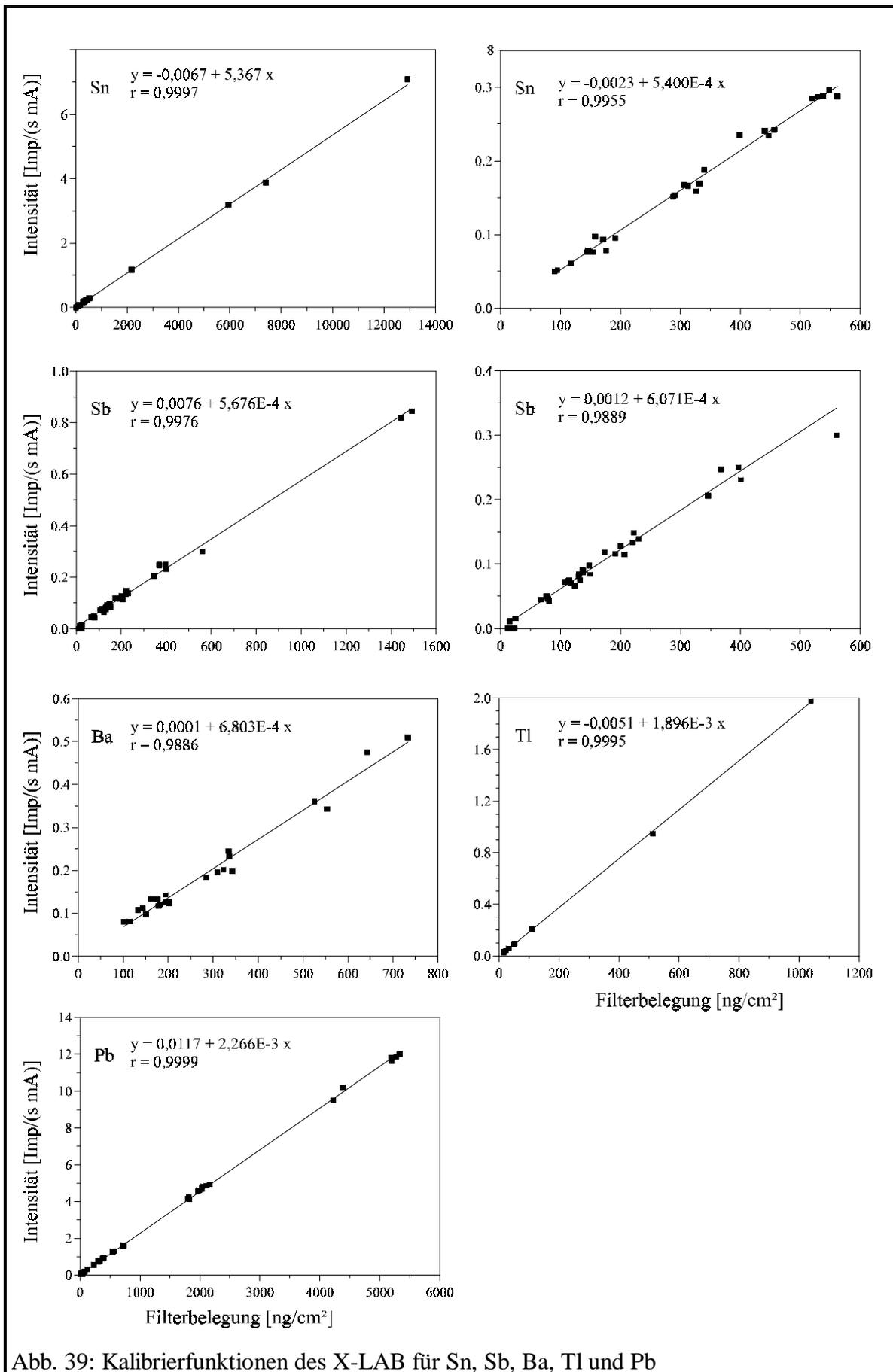


Abb. 39: Kalibrierfunktionen des X-LAB für Sn, Sb, Ba, Tl und Pb

Die Kalibrierung für das Element Tl erfolgte mit einer geringen Anzahl an Einzelelementstandards, wodurch besonders der untere Kalibrierbereich kritisch zu bewerten ist.

3.4.2 Kalibrierfunktionen für Anionenstandardfilter

Die Elemente P, S, Cl und Br wurden in Anionen-Form als eigene Standardlösungen eingesetzt und mit Hilfe des Aerosolgenerators auf dem Filter aufgebracht. Für eine Einschätzung, in welchen Konzentrationsbereichen die Elemente im urbanen Aerosol vorkommen, wurden Meßdaten von STEIGER (1991) zugrunde gelegt, die während einer Meßkampagne in Hamburg gewonnen wurden. Aus den zugrunde gelegten Elementgehalten E des Aerosols in $[\text{ng}/\text{m}^3]$ wurden nach Gleichung (44) die gewünschten Belegungen B der Standardfilter in $[\text{ng}/\text{cm}^2]$ berechnet. Es wurde berücksichtigt, daß es sich um eine 24-Stunden-Probenahme auf einem Filter mit einer effektiven Filterfläche A von 18 cm^2 ($48 \text{ mm } \varnothing$) in einem Low-Volume-Sampler (LVS) mit einem Durchsatz von $D = 4,17 \text{ m}^3/\text{h}$ handelte.

$$B_{[\text{ng}/\text{cm}^2]} = \frac{E_{[\text{ng}/\text{m}^3]} D_{[\text{m}^3/\text{h}]} 24h}{A_{[\text{cm}^2]}} \quad (44)$$

Aus diesen berechneten Richtwerten der Belegung B wurden unter Verwendung der Betriebsparameter des Aerosolgenerators und der zu beaufschlagenden Filterfläche A die benötigten Elementmassenkonzentrationen C $[\text{ng}/\text{mL}]$ für die Multielementstandardlösung nach Gleichung (45) bestimmt. Die Betriebsparameter, die in die Gleichung eingingen, waren die Effektivität Eff des Aerosolgenerators und das zerstäubte Volumen V an Standardlösung in $[\text{mL}]$, das sich aus der Pumprate und der Beaufschlagungszeit ergab.

$$C_{[\text{ng}/\text{mL}]} = \frac{B_{[\text{ng}/\text{cm}^2]} A_{[\text{cm}^2]}}{V_{[\text{mL}]} Eff} \quad (45)$$

Die aus den vorgegebenen Filterbelegungen berechneten Elementmassenkonzentrationen und die Einwaagen der eingesetzten Salze in der Standardlösung sind im Anhang in Tab. A9 aufgelistet. Die verwendeten Salze Na_2HPO_4 , Na_2SO_4 , NaCl und NaBr wurden in bidestilliertem Wasser gelöst und über den Aerosolgenerator auf die Quarzfaserfilter aufgebracht. Die beaufschlagten Teilfilter wurden bis zur weiteren Verwendung in Petrischalen im Exsikkator über Kieselgel gelagert. Nachdem die Filter am Röntgenfluoreszenzspektrometer vermessen worden waren, erfolgte die Elution der Anionen nach dem in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Elutionsverfahren und die Gehaltsbestimmung mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) unter Verwendung eines Leitfähigkeitsdetektors. Die IC wurde für die in Tab. 15 angegebenen Konzentrationsbereiche kalibriert. Zusätzlich sind die Retentionszeiten der analysierten Ionen aufgeführt.

Tab. 15: Kalibrierbereiche und Retentionszeiten für die Anionen bei der IC

Anion	niedriger Standard [mg/L]	Mittlerer Standard [mg/L]	hoher Standard [mg/L]	Retentionszeit [min]
Cl^-	0,2	1,0	2,0	1,404
Br^-	0,4	2,0	4,0	2,295
PO_4^{3-}	1,8	3,0	6,0	3,945
SO_4^{2-}	1,0	3,0	6,0	6,303

Lagen die Anionenkonzentrationen in den eluierten Lösungen oberhalb des Kalibrierbereiches, mußte entsprechend verdünnt werden.

Brom und seine Meßprobleme

Untersuchungen mit Hilfe der RFA zeigten, daß die Konzentration der belegten Standardfilter an Brom, eingesetzt als Bromid, bei wiederholten Messungen abnahm. Es konnte festgestellt werden, daß sowohl die energiereiche Röntgenstrahlung als auch das Vakuum, das zur Messung der leichten Elemente an die Probenkammer angelegt wurde, eine Abnahme der Bromkonzentration zur Folge hatten. Zunächst wurde ein mit Bromid belegter Standardfilter QH1_1A als Kontrollprobe 36 mal nacheinander im Spektrometer bestrahlt, ohne dabei Vakuum zu ziehen. Anschließend wurde derselbe Filter 10 mal gemessen, wobei innerhalb jeder Analyse eine 400 Sekunden-Messung unter Vakuum erfolgte. In Abb. 40 sind die abnehmenden Belegungen an Bromid als Zeitreihen dargestellt.

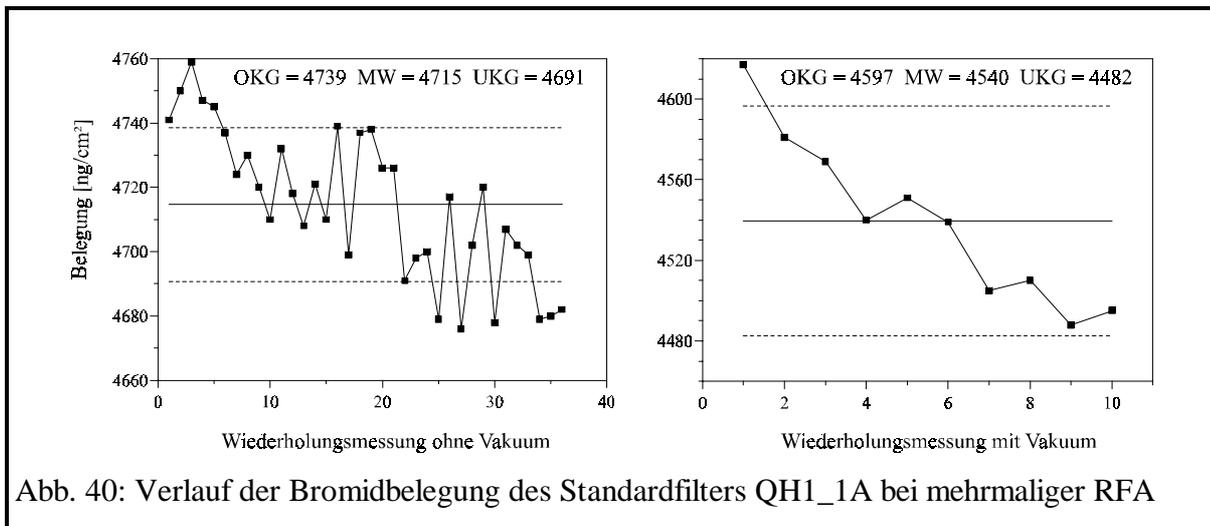
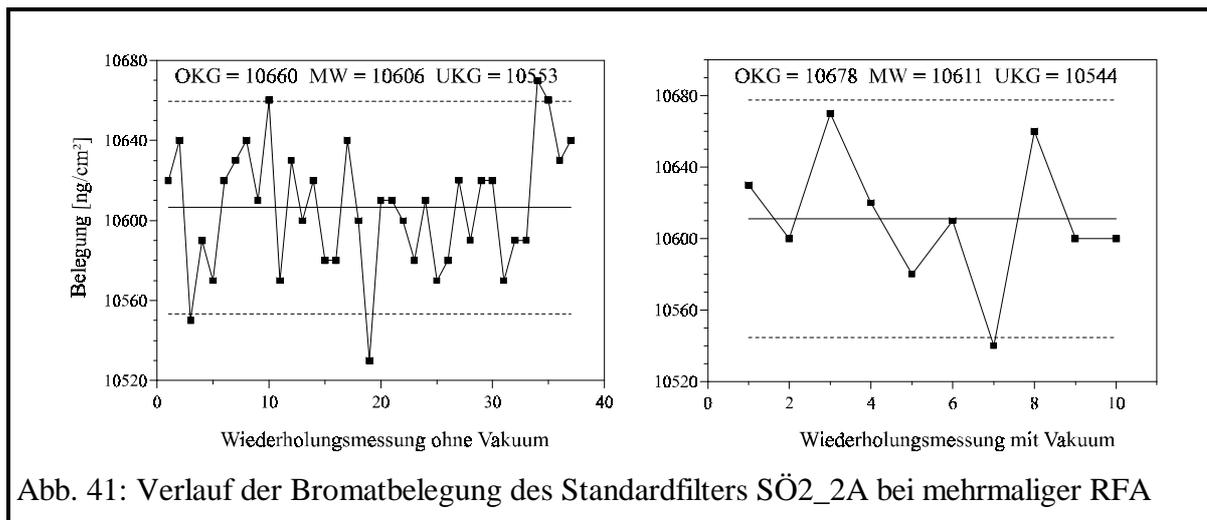


Abb. 40: Verlauf der Bromidbelegung des Standardfilters QH1_1A bei mehrmaliger RFA

Zusätzlich zu den jeweiligen Mittelwerten MW sind die oberen und unteren Klassengrenzen (OKG und UKG) angegeben. Sie stellen die dreifache Standardabweichung oberhalb und unterhalb des Mittelwertes dar. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Bromidbelegung bei wiederholter Messung abnimmt. Das Vakuum hat dabei einen ca. 5 mal größeren Einfluß auf die Abnahme als die energiereiche Röntgenstrahlung. O'CONNOR et al. fanden 1977 bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von realen Aerosolproben und von Standardfiltern, die mit KBr-Lösung belegt worden waren, ebenfalls einen Verlust der Bromkonzentration bei wiederholter Bestrahlung. Der Verlust durch das Anlegen von Vakuum war auch bei ihnen deutlich größer als der Verlust durch die Röntgenstrahlung.

STURGES und HARRISON (1985) beschrieben eine Methode zur Herstellung stabiler Bromstandardfilter für die Röntgenfluoreszenzanalyse, bei der AgBr aus AgNO_3 und KBr in wäßriger Lösung auf Membranfilter aufpipettiert worden war. In der hier vorliegenden Arbeit wurde als Alternativsubstanz KBrO_3 in den Multielementstandardlösungen eingesetzt. Ein belegter Bromat-Standardfilter SÖ2_2A wurde wie zuvor der Bromid-Standardfilter als Kontrollprobe wiederholt am Röntgenfluoreszenzspektrometer vermessen und die resultierenden Bromgehalte in einer Zeitreihe dargestellt (siehe Abb. 41). Die ermittelten Belegungen schwanken sowohl bei den 37 Messungen ohne Vakuum als auch bei den 10 Messungen mit Vakuum unregelmäßig um den Mittelwert. Die Mittelwerte beider Meßreihen liegen mit 10606 ng/cm^2 und 10611 ng/cm^2 eng zusammen.



Um einen zeitabhängigen Trend bei den Wiederholungsmessungen mittels RFA mit und ohne Vakuum nachweisen zu können, wurde ein Trendtest nach NEUMANN (s. FUNK et al., 1992) durchgeführt. Aus den n-Werten wird das mittlere Quadrat der (n-1)-Differenzen aufeinanderfolgender Werte Δ^2 wie folgt berechnet:

$$\Delta^2 = \frac{\sum (x_i - x_{i+1})^2}{(n-1)} \quad (46)$$

Ist der Quotient aus Δ^2 und der Varianz (s^2) von den n gemessenen Werten kleiner als die in Tab. 16 angegebene kritische Schranke, so muß man die Nullhypothese – „die aufeinanderfolgenden Werte sind unabhängig“ – verneinen und das Bestehen eines Trends bejahen. In Tab. 16 sind die berechneten Quotienten (Δ^2/s^2) für die vier durchgeführten Zeitreihen und die kritischen Schranken, oberhalb derer die Nullhypothese mit einer Wahrscheinlichkeit von 99 % zutrifft, gegenübergestellt.

Tab. 16: Ergebnisse der Trendtests nach NEUMANN für die 4 erstellten Zeitreihen

Zeitreihe	Δ^2/s^2	krit. Schranke für 99% Wahrscheinlichkeit	Trend
Bromid ohne Vakuum	0,8138	1,2581 (bei n = 36)	ja
Bromid mit Vakuum	0,3069	0,7518 (bei n = 10)	ja
Bromat ohne Vakuum	1,8733	1,2673 (bei n = 37)	nein
Bromat mit Vakuum	2,4276	0,7518 (bei n = 10)	nein

Der Trendtest nach NEUMANN (s. FUNK et al., 1992) bestätigt die graphische Darstellung der Zeitreihen. Die Abnahme der Brombelegung bei mehrmaliger Messung eines Kontrollfilters mit und ohne Vakuum folgt einem Trend. Für die Mehrfachmessungen des Kontrollfilters, der mit KBrO_3 belegt wurde, konnte die Nullhypothese bestätigt werden. Die aufeinanderfolgenden Werte sind unabhängig und es besteht kein Trend. Daraus ergab sich die Schlußfolgerung, daß die mit KBrO_3 belegten Standardfilter stabil sind.

Für die Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers mit den hergestellten Bromatstandardfiltern mußten die „wahren“ Bromatgehalte zunächst mit Hilfe der Ionenchromatographie ermittelt werden. Eine Kalibrierung der IC für Bromat erfolgte mit wäßrigen KBrO_3 Standardlösungen, wobei zur Konzentrationsbestimmung insgesamt 4 Kombinationen von

2 verschiedenen Detektionssystemen mit 2 Auswertemethoden möglich waren. Zur Detektion standen ein UV-Detektor und ein Leitfähigkeitsdetektor zur Verfügung, und die Auswertung konnte nach der Detektion jeweils über die Peakhöhe oder die Peakfläche erfolgen. Die Retentionszeit von Bromat betrug auf der verwendeten Säule für den Leitfähigkeitsdetektor 1,5 Minuten und für den UV-Detektor 1,6 Minuten. Bei der Analyse von Multielementstandards, die neben Bromat weitere Anionen wie z. B. Chlorid, Sulfat und Phosphat enthalten, kann es zu Peaküberlagerungen kommen. Chlorid hat Retentionszeiten zwischen 1,4 und 1,6 Minuten, und die erhaltenen Peaks sind bei Verwendung des Leitfähigkeitsdetektors kaum von denen des Bromats zu trennen. Bromat ist im Gegensatz zu Chlorid UV-aktiv, daher können die beiden Anionen unter Verwendung der beiden Detektionssysteme nebeneinander gut analysiert werden. Für jede Kombination von Detektor und nachfolgender Auswertung wurden die gemessenen Signale von der IC gegen die vorgegebenen Elementgehalte als Kalibrierkurven aufgetragen. Als beste Parameterkombination für die Analyse von Bromat mit Hilfe der IC stellte sich dabei die Verwendung des UV-Detektors mit nachfolgender Auswertung über die Peakfläche heraus.

Nachdem die Anionenstandardfilter am Röntgenfluoreszenzspektrometer vermessen worden waren, erfolgte mit Hilfe der kalibrierten IC die Gehaltsbestimmung von Phosphat, Sulfat, Chlorid und Bromat in den Elutionslösungen. Aus den ermittelten Anionengehalten wurde auf die Elementgehalte von Phosphor, Schwefel, Chlor und Brom zurückgerechnet. Die an der IC erhaltenen Werte wurden als „wahre“ Werte zugrunde gelegt. In Abb. 42 sind die Kalibrierfunktionen für die als Ionen vorliegenden Elemente P, S, Cl und Br dargestellt

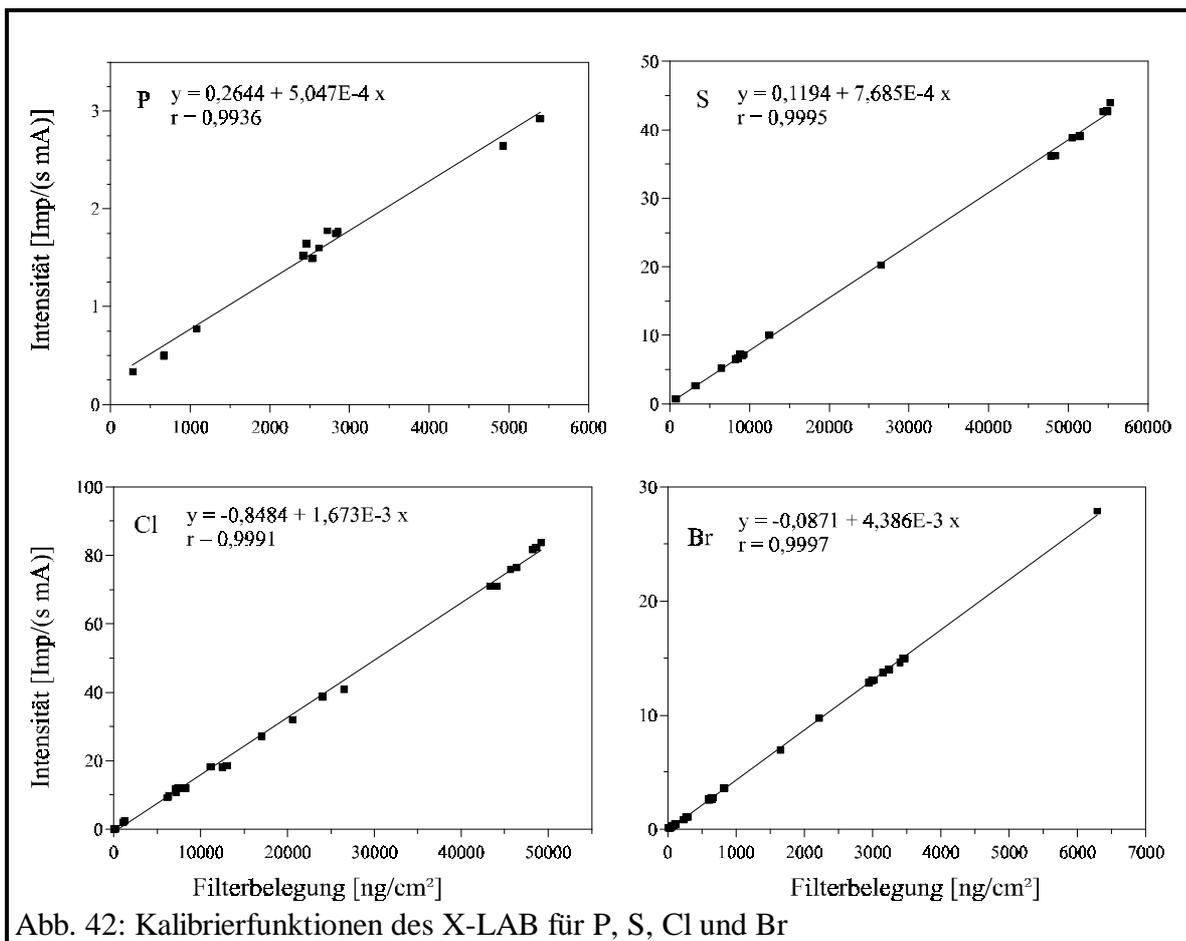


Abb. 42: Kalibrierfunktionen des X-LAB für P, S, Cl und Br

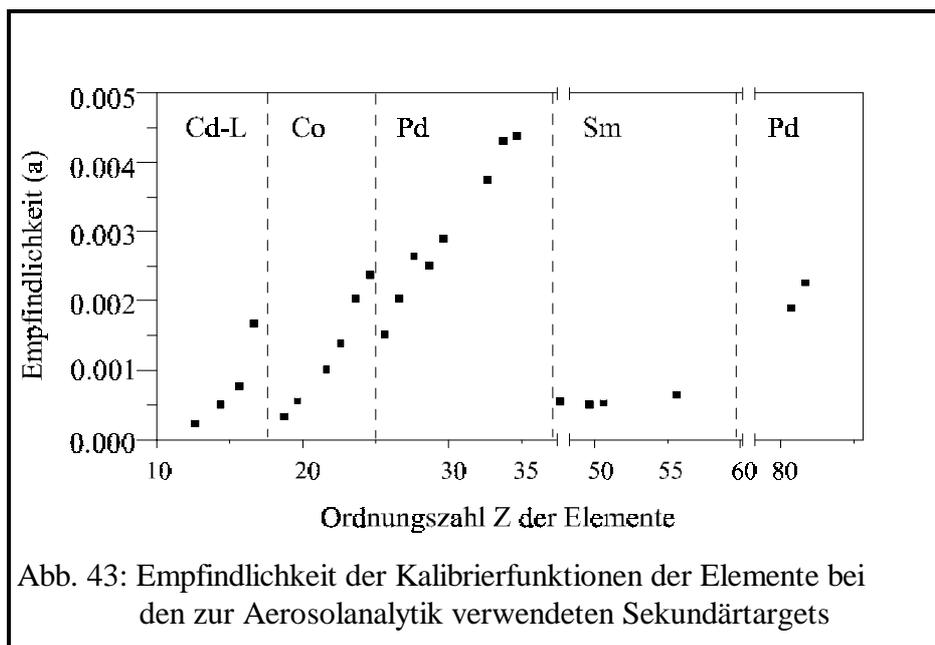
3.4.3 Kalibrierbereiche für die Analyse von Aerosolen auf Filtern

In der folgenden Tab. 17 sind die Kalibrierbereiche des Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB der Fa. SPECTRO A. I. für die Analyse von Aerosolen aufgeführt, die auf Quarzfaserfiltern abgeschieden wurden. Als zusätzliche Informationen sind für jedes Element die Ordnungszahl Z , die Anzahl der für die Kalibrierung verwendeten Filterstandards, das Bestimmtheitsmaß r^2 , der daraus errechnete Korrelationskoeffizient r und die Steigung a der Kalibriergeraden als Maß der Empfindlichkeit der Analysenmethode für das jeweilige Element angegeben.

Tab. 17: Parameter der Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB für die Analyse von Aerosolen auf Quarzfaserfiltern

Z	Element	Anzahl der Standards	Kalibrierbereiche		Bestimmtheitsmaß r^2	Korrelationskoeffizient r	Steigung a	
			[ng/cm ²]					
13	Al	45	200	-	24000	0,9996	0,9998	2,295E-4
15	P	12	280	-	5400	0,9872	0,9936	5,047E-4
16	S	17	770	-	55300	0,9990	0,9995	7,685E-4
17	Cl	29	100	-	50000	0,9982	0,9991	1,673E-3
19	K	54	200	-	18000	0,9990	0,9995	3,438E-4
20	Ca	34	200	-	24000	0,9990	0,9995	5,562E-4
22	Ti	30	110	-	970	0,9958	0,9979	1,008E-3
23	V	36	60	-	5700	0,9990	0,9995	1,385E-3
24	Cr	24	20	-	5500	0,9968	0,9984	2,033E-3
25	Mn	57	40	-	5800	0,9982	0,9991	2,376E-3
26	Fe	95	200	-	22370	0,9980	0,9990	1,512E-3
27	Co	50	30	-	13000	0,9976	0,9988	2,032E-3
28	Ni	40	40	-	3200	0,9974	0,9987	2,644E-3
29	Cu	56	50	-	6000	0,9976	0,9988	2,509E-3
30	Zn	82	50	-	6100	0,9982	0,9991	2,902E-3
33	As	35	30	-	33200	0,9992	0,9996	3,755E-3
34	Se	25	11	-	650	0,9982	0,9991	4,309E-3
35	Br	29	20	-	6300	0,9994	0,9997	4,386E-3
48	Cd	19	33	-	32400	0,9998	0,9999	5,851E-4
50	Sn	35	75	-	13000	0,9994	0,9997	5,367E-4
51	Sb	39	60	-	1500	0,9952	0,9976	5,676E-4
56	Ba	30	190	-	1600	0,9773	0,9886	6,803E-4
81	Tl	17	30	-	1040	0,9990	0,9995	1,896E-3
82	Pb	85	20	-	5330	0,9998	0,9999	2,266E-3

Die unterschiedlichen Kalibrierbereiche berücksichtigen das Vorkommen der verschiedenen Elemente im Immissions- und Emissionsbereich. Für Elemente, die in der 17. BImSchV angegeben sind, wurden die Kalibrierbereiche entsprechend der angegebenen Grenzwerte erweitert.



In Abb. 43 sind die ermittelten Empfindlichkeiten der Kalibrierfunktionen gegen die Ordnungszahl der Elemente aufgetragen. Es wurden die Elementbereiche markiert, in denen die Anregung über die jeweils angegebenen Sekundärtargets Cadmium (Cd), Cobalt (Co), Palladium (Pd) oder Samarium (Sm) erfolgte. Die Empfindlichkeit nimmt in jedem Bereich mit

steigender Ordnungszahl zu. Die Skalierung der X-Achse ist wegen der besseren Übersicht unterbrochen dargestellt. Die Elemente mit einer Ordnungszahl $Z > 72$ werden über die Fluoreszenzstrahlung ihrer L-Linien bestimmt. Ihre Anregung erfolgt wie für die Elemente mit Ordnungszahlen zwischen 26 - 39 durch das Pd-Sekundärtarget.

3.4.4 Nachweisgrenzen für die Analyse von Aerosolen auf Filtern

Die Kenntnis über die Höhe der Nachweisgrenzen (NWG) einer Methode ist für eine präzise Bestimmung des Analytgehaltes notwendig, da eine ausreichende Unterscheidung vom Leer- oder Blindwert mit abnehmendem Gehalt des Analyten in der Probe wegen zufälliger Abweichungen immer schwieriger wird. Die Nachweisgrenze ist der niedrigste Gehalt in der Probe, der mit ausreichender statistischer Sicherheit noch vom Blindwert unterscheidbar ist.

Damit wird auch deutlich, daß die Nachweisgrenze bei der Methode der „Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen auf Filtern“ vom Blindwert des jeweils eingesetzten Filtermaterials abhängt. Die Nachweisgrenze wird dabei nicht durch die Höhe, sondern durch die Schwankungsbreite des Blindwertes bestimmt. Trotz eindeutiger Definition der Nachweisgrenze gibt es immer wieder Diskussionen über ihre exakte Bestimmung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Nachweisgrenzen nach fünf verschiedenen Methoden ermittelt und miteinander verglichen. Diese angegebenen Nachweisgrenzen wurden mit der 5. Kalibrierung (QFKALIB 5) des Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB bestimmt.

Zwei Methoden folgten der IUPAC-Definition (1978), wobei die Berechnung einerseits mit Daten von Wiederholungsmessungen eines Quarzfaser-Blindfilters, andererseits mit Daten aus den Messungen mehrerer Blindfilter der selben Charge erfolgten. Es galt festzustellen, welche Einflüsse die Blindwertstreuungen innerhalb einer Filtercharge und die Probenhandhabung in Kombination mit den Spektrometerschwankungen auf die Nachweisgrenzen hatten.

Eine dritte Methode zur Berechnung der NWG wurde bei LONG und WINEFORDNER (1983) beschrieben. Zwei weitere Methode wurden aus dem Entwurf der DIN 32 645 (1991) entnommen, wobei es sich um eine „direkte“ und eine „indirekte Methode“ handelte. Die fünf betrachteten Methoden zur Berechnung der NWG sind immer nur dann gültig, wenn Meßwerte einer Normalverteilung (GAUß-Verteilung) entsprechen und die Kalibrierfunktionen durch eine lineare Kalibrierung dargestellt werden können.

Bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie wird das Meßergebnis aus der Zählung der Röntgenquanten abgeleitet. Dabei ist die Anzahl der möglichen Ereignisse im Vergleich zu den tatsächlich eintretenden sehr groß. Wird die gleiche Messung mehrfach wiederholt, kann man die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des einzelnen Meßwertes x durch die folgende Gleichung beschreiben (DOERFFEL, 1990):

$$y = \frac{(\bar{x})^x (e)^{-\bar{x}}}{x!}, \text{ wobei } \bar{x} \text{ der Mittelwert ist.} \quad (47)$$

Eine Verteilung, die dieser Gleichung folgt, wird POISSON-Verteilung genannt und ist lediglich durch den Mittelwert \bar{x} charakterisiert. Der Mittelwert von einer beliebigen Anzahl von Messungen hängt mit der Standardabweichung s wie folgt zusammen:

$$s = \sqrt{\bar{x}} \quad (48)$$

Die POISSON-Verteilung hat bei kleinen Werten für \bar{x} eine deutliche Schiefe, die mit wachsendem Mittelwert \bar{x} rasch abnimmt und in eine Normalverteilung übergeht. Die Annäherung an eine GAUß-Verteilung erfolgt nach DOERFFEL für Werte von $x > 15$, dann liegen 68,3 % aller Werte im Bereich $\bar{x} \pm s$.

Berechnung der Nachweisgrenzen nach dem IUPAC-Modell $c_{N(1)}$ und $c_{N(2)}$

Es wird davon ausgegangen, daß die Konzentration c des gemessenen Analyten mit Hilfe der Kalibriergleichung

$$y = ac + b \quad (49)$$

bestimmt wird, wobei y die Meßgröße (bei der RFA die Impulse) darstellt. a gibt die Steigung und b den Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden an. Die Nachweisgrenze der Meßgröße y_N , ist definiert durch die Summe aus dem Mittelwert des Blindwertes \bar{y}_B und seiner Standardabweichung s_B , multipliziert mit dem Faktor k :

$$y_N = \bar{y}_B + k s_B \quad (50)$$

Der Faktor k erhält den Wert 3, wodurch sich für die Nachweisgrenze ein Vertrauensintervall von 99,86 % ergibt, vorausgesetzt die Meßwerte folgen einer Normalverteilung.

Aus Gleichung (49) und (50) ergibt sich die Nachweisgrenze der Analytkonzentration c_N unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit a und einer Blindwertkorrektur zu:

$$c_N = \frac{(y_N - y_B)}{a} = \frac{k s_B}{a} \quad (51)$$

Mit Gleichung (51) wurden die Nachweisgrenzen $c_{N(1)}$ anhand der Standardabweichungen von je einer Messung zehn verschiedener Quarzfaserblindfilter MK 360 der Charge 504 544 sowie die Nachweisgrenzen $c_{N(2)}$ durch 18 Wiederholungsmessungen eines MK 360 Quarzfaserblindfilters der Charge 109 berechnet. Die Steigungen a ergaben sich aus den Kalibrierfunktionen. Die berechneten Nachweisgrenzen $c_{N(1)}$ und $c_{N(2)}$ sind in Tab. 18 aufgeführt.

Berechnung der Nachweisgrenzen nach WINEFORDNER $c_{N(3)}$

WINEFORDNER schlägt vor, die Nachweisgrenzen unter Berücksichtigung der Kenngrößen der Kalibrierfunktion und der Varianz des Blindwertes s_B^2 zu berechnen. Die verwendeten Kenngrößen der Kalibrierfunktion sind die Steigung a und dessen Varianz s_a^2 , der y-Achsenabschnitt b und dessen Varianz s_b^2 . Die Nachweisgrenze errechnet sich dann wie folgt:

$$c_N = k \frac{\left(s_B^2 + s_b^2 + \left(\frac{b}{a} \right)^2 \cdot s_a^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{a} \quad (52)$$

Wird die Kalibriergerade durch Null gelegt, vereinfacht sich (52) zu:

$$c_N = k \frac{\left(s_B^2 + s_b^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{a} \quad (53)$$

Der Wert für k beträgt 3. Die berechneten Nachweisgrenzen $c_{N(3)}$ sind in Tab. 18 aufgeführt.

Berechnung der Nachweisgrenzen nach DIN 32645 „indirekte Methode“ $c_{N(4)}$

Bei dieser Methode wird die Streuung des Leerwertes über eine Extrapolation der Regressionsdaten der Kalibriergeraden ermittelt. Die Kalibriergerade sollte mit sehr niedrigen Gehalten in der Nachbarschaft der Nachweisgrenze erstellt werden. Aufgrund der vorhandenen Daten war die Erstellung einer Kalibriergeraden in der Nähe der Nachweisgrenze nicht möglich, trotzdem wurde diese Methode zum Vergleich durchgeführt. Für dieses Rechenverfahren sind folgende Annahmen Voraussetzung:

- Die Meßwerte einschließlich der Meßwerte in der Leerprobe sind voneinander unabhängig und GAUß-verteilt.
- Im Bereich zwischen Leerwert und höchstem Wert der Kalibrierung besteht Homogenität der Varianzen.

- Zwischen der Meßgröße und dem Gehalt besteht ein funktionaler Zusammenhang, der durch eine Gerade dargestellt werden kann. Hierbei gelten die Ordinatenwerte (Meßwerte) als fehlerbehaftet, die Abszissenwerte (Gehalte) als fehlerfrei.

Zunächst wurde das Prognoseintervall Δb für zukünftige Leerwerte berechnet:

$$\Delta b = s_{y,x} \cdot t \cdot \sqrt{\frac{1}{R} + \frac{1}{N} + \frac{(x - x_M)^2}{Q}} \quad (54)$$

mit N-2 Freiheitsgrade und

$s_{y,x}$ = Reststandardabweichung

t = t-Wert bei einer einseitigen Fragestellung mit der Wahrscheinlichkeit $P = 0,99$, resultierend aus der t-Verteilung, die vorliegt, wenn die Anzahl der Meßwerte für eine GAUß-Verteilung nicht ausreicht

R = Anzahl der Wiederholungsmessungen ($R = 3$)

N = Anzahl der Wertepaare der Kalibriergeraden

x = Gehalt des Leerwertes ($x = 0$)

x_M = Arithmetisches Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben

Q = Quadratsumme der Abweichungen vom Mittelwert x_M

Aus der Summe des Achsenabschnittes b und des Prognoseintervalles Δb wurde der sog. kritische Wert gebildet. Ist der Achsenabschnitt gleich Null, entspricht das Prognoseintervall dem kritischen Wert. Dieser wurde über die Steigung a der Kalibriergeraden in die Nachweisgrenze $c_{N(4)}$ umgerechnet. Die berechneten Nachweisgrenzen $c_{N(4)}$ sind in Tab. 18 aufgelistet. Die Nachweisgrenzen fielen hier zu hoch aus, weil die Herstellung von Standardfiltern mit Elementgehalten um die Nachweisgrenze nicht möglich war.

Berechnung der Nachweisgrenzen nach DIN 32645 „direkte Methode“ $c_{N(5)}$

Bei der direkten Methode wird die Nachweisgrenze aus der Streuung des Leerwertes berechnet. Die Leerprobe ist unter Idealbedingungen eine Probe, welche den zu analysierenden Bestandteil nicht enthält, aber eine ähnliche Elementzusammensetzung wie die Analysenprobe besitzt. In Ermangelung eines Leerwertes wurde in diesem Fall der Blindwert der Quarzfaserfilter als Leerwert eingesetzt und die ermittelte Nachweisgrenze x_N um den Blindwert korrigiert.

Wie schon bei der indirekten Methode wurde zunächst das Prognoseintervall für zukünftige Leerwerte berechnet:

$$\Delta y_b = s_b \cdot t \cdot \sqrt{\frac{1}{R} + \frac{1}{N}} \quad (55)$$

Der kritische Wert ergibt sich hier aus der Summe der Mittelwerte y_b und dem Prognoseintervall Δy_b . Der kritische Wert wird nach der Blindwertkorrektur über die Empfindlichkeit a in die Nachweisgrenze c_N umgerechnet. Die Berechnung der Nachweisgrenze $c_{N(5)}$ erfolgte in dieser Arbeit mit Meßdaten von zehn MK 360 Quarzfaserblindfiltern der Charge 504 544.

Die „indirekte Methode“ nach DIN 32645 $c_{N(4)}$ ergab die höchsten Nachweisgrenzen. Die Berechnungen der Nachweisgrenzen nach WINEFORDNER $c_{N(3)}$ lieferte ähnlich hohe Nachweisgrenzen. Diese beiden Methoden ergeben für das Verfahren der Bestimmung von Luftstäuben auf Quarzfaserfilter keine nutzbaren Nachweisgrenzen. Für eine mögliche Anwendung dieser Methoden ist eine Kalibrierung notwendig, die eine ausreichende Anzahl von Standards in der direkten Nachbarschaft der Nachweisgrenzen aufweist, so wie es in der DIN 32 645 gefordert wird. Die Nachweisgrenzen, die nach IUPAC $c_{N(1)}$ und der „direkten Methode“ nach DIN 32 645 $c_{N(5)}$ berechnet wurden, zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. Sie lagen jeweils deutlich unter den Nachweisgrenzen $c_{N(3)}$ und $c_{N(4)}$. Die Nachweisgrenzen $c_{N(2)}$ befanden sich in den gleichen Größenordnungen wie die von $c_{N(1)}$. Beide wurden nach IUPAC-Definition berechnet, wobei die zugrunde gelegten Standardabweichungen der Blindwerte aus verschiedenen Filterchargen und unterschiedlich durchgeführten Wiederholungsmessungen stammten.

In Tab. 18 sind die nach den fünf Methoden berechneten Nachweisgrenzen für die Analyse von Aerosolen auf Quarzfaserfiltern des Typs MK 360 mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB und der Kalibrierung QFKALIB 5 in [ng/cm²] gegenübergestellt.

Tab. 18: Nachweisgrenzen des X-LAB für Quarzfaserfilter MK 360 in [ng/cm²]*

Element	$c_{N(1)}$	$c_{N(2)}$	$c_{N(3)}$	$c_{N(4)}$	$c_{N(5)}$
Al	99,4	108,7	9943,9	15521,3	98,0
S	33,2	32,4	7851,3	5477,4	32,7
Cl	12,8	7,2	2029,7	2122,9	12,6
Cr	18,6	3,6	33,1	42,6	18,4
Mn	5,8	11,3	382,6	555,7	5,7
Fe	41,9	19,0	2771,5	8410,2	41,3
Co	8,8	8,8	62,1	103,8	8,7
Ni	6,3	7,6	97,7	221,5	6,2
Cu	25,7	6,4	116,4	246,8	25,4
Zn	62,8	5,4	880,0	807,9	61,9
As	4,5	4,4	113,1	92,6	4,4
Se	3,5	2,4	26,6	35,9	3,4
Br	-	1,5	2401,3	2786,8	-
Cd	-	12,2	23,7	334,9	-
Sb	4,0	5,4	6,3	49,1	4,0
Ba	118,8	166,3	217,0	2078,6	117,1
Pb	11,1	8,3	70,3	83,5	11,0

* ermittelt mit der Kalibrierung QFKALIB 5

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die nach IUPAC-Definition $c_{N(1)}$ bestimmten Nachweisgrenzen verwendet. Bei den Elementen, bei denen die Nachweisgrenzen $c_{N(2)}$ höher lagen als die Nachweisgrenzen $c_{N(1)}$, wurden diese eingesetzt. Dies betraf die Elemente Aluminium, Mangan, Nickel, Brom, Cadmium, Antimon, und Barium. Bei diesen 7 Elementen waren die Streuungen der Messungen größer als die Inhomogenitäten innerhalb der verwendeten Filtercharge.

3.4.5 Vergleich der Nachweisgrenzen verschiedener Filterchargen und Kalibrierungen

Es wurde deutlich, daß die Nachweisgrenze eines Elementes sowohl von der Blindwert-homogenität der verwendeten Filtercharge als auch von der Empfindlichkeit der Kalibrierfunktion abhängt. Die Nachweisgrenzen mußten für jede Filtercharge und jede Kalibrierung neu bestimmt werden. Neben den Planfiltern MK 360 der Chargen 504 544 und 109 kamen für die Bearbeitung einer Reihe analytischer Fragestellungen ein neu entwickeltes Filtermaterial aus Quarzfasern in Bandform (MK 370) zum Einsatz (Kapitel 4.2.1.).

Zudem wurde am 26. Mai 1998 die Röntgenröhre des X-LAB ausgewechselt. Es erfolgte eine neue Kalibrierung unter dem Namen QFKALIB 6, die eine Neuberechnung der Nachweisgrenzen notwendig machte. In Tab. 19 sind für die Kalibrierungen QFKALIB5 und QFKALIB6 die Nachweisgrenzen (c_N) für die Analyse von Aerosolen auf dem Quarzfaserfiltermaterial MK 360 nach IUPAC-Definition gegenübergestellt. Zusätzlich werden für die Kalibrierung QFKALIB 6 die Nachweisgrenzen (c_N) für das neuartige Quarzfaser-Filtermaterial MK 370 in Bandform aufgeführt. Mit dem Erstellen der Kalibrierung QFKALIB 6 wurden zusätzlich die Nachweisgrenzen $c_{N(I)}$ für die Elemente Phosphor, Kalium, Calcium, Titan, Vanadium, Zinn und Thallium bestimmt, die in Tab. 19 mit angegeben sind.

Tab. 19: Nachweisgrenzen des X-LAB für verschiedene Quarzfaserfilter und Kalibrierungen

Element	QFKALIB 5 / MK 360		QFKALIB 6 / MK 360		QFKALIB 6 / MK 370
	Charge 504544 [ng/cm ²]	Charge 109 [ng/cm ²]	Charge 504544 [ng/cm ²]	Charge 109 [ng/cm ²]	Charge 1621 [ng/cm ²]
Al	99,4	108,7	351,0	383,7	755,2
P	-	-	< 10	< 10	< 10
S	33,2	32,4	94,3	92,0	88,8
Cl	12,8	7,2	37,8	21,5	90,6
K	-	-	< 10	< 10	5,5
Ca	-	-	64,9	36,0	92,4
Ti	-	-	14,9	13,3	17,0
V	-	-	9,9	10,8	5,5
Cr	18,6	3,6	17,5	3,4	4,8
Mn	5,8	11,3	5,1	9,9	4,0
Fe	41,9	19,0	39,9	18,1	69,6
Co	8,8	8,8	8,9	8,8	7,6
Ni	6,3	7,6	6,1	7,5	5,2
Cu	25,7	6,4	25,1	6,3	5,6
Zn	62,8	5,4	70,6	6,1	37,8
As	4,5	4,4	6,0	5,8	5,5
Se	3,5	2,4	4,6	3,2	3,1
Br	-	1,5	-	1,6	7,4
Cd	-	12,2	-	11,7	12,0
Sn	-	-	16,8	-	16,4
Sb	4,0	5,4	21,1	28,2	15,3
Ba	118,8	166,3	100,6	140,8	68,1
Tl	-	-	20,6	17,7	4,6
Pb	11,1	8,3	12,1	9,1	8,5

Für das Bandmaterial MK 370 wurden die Mittelwerte und die zugehörigen Standardabweichungen aus insgesamt 20 Einzelfiltern bestimmt. Es wurden jeweils 4 Teilfilter aus 5 verschiedenen Bändern entnommen. Die Nachweisgrenzen für Phosphor und Kalium bei Verwendung der Planfilter MK 360 und der Kalibrierung QFKALIB 6 konnten wegen der zu geringen Blindwerte des Quarzfasermaterials nicht bestimmt werden. Es wurde eine Nachweisgrenze abgeschätzt. Genauso verhielt es sich bei dem Quarzfaserfilter-Bandmaterial MK 370 für das Element Phosphor.

Es ist zu erkennen, daß die Nachweisgrenzen der leichten Elemente Al, S und Cl bei der Kalibrierung QFKALIB 6 mit der neuen Röntgenröhre deutlich höher lagen als bei der vorhergehenden Kalibrierung QFKALIB 5. Durch den Einbau der neuen Röntgenröhre nahm daher die Empfindlichkeit für diesen Elementbereich leicht ab (siehe Kapitel 3.8).

3.4.6 Erfassungsgrenze c_E und Bestimmungsgrenze c_B

Zur Berechnung der Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen c_E und c_B wurden für jedes Element die berechneten Nachweisgrenzen $c_{N(1)}$ zugrunde gelegt. In den Fällen, bei denen die Nachweisgrenzen $c_{N(2)}$ höher lagen, wurden diese verwendet. Bei diesen Elementen ist die Streuung der Meßwerte am Spektrometer größer als die Inhomogenität des Filtermaterials.

Die Erfassungsgrenze c_E ist nach Definition der DIN 32 645 der kleinste Gehalt einer gegebenen Probe, bei dem mit der Wahrscheinlichkeit von $1-\beta$ ein Nachweis möglich ist. Wenn zur Berechnung der Erfassungsgrenze eine Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der Nachweisgrenze von $(1-\alpha = 0,99 = 1-\beta)$ zugrunde gelegt wird, erhält man die Erfassungsgrenze durch Multiplikation der Nachweisgrenze mit dem Faktor 2. Die Bestimmungsgrenze c_B ist nach DIN 32 645 der Gehalt, bei dem unter Zugrundelegung einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit die relative Ergebnisunsicherheit, definiert als Quotient aus zweiseitigem Prognoseintervall und zugehörigem Gehalt, einen vorgegebenen Wert annimmt. Zur Schnellschätzung der Bestimmungsgrenze wird in der DIN 32 645 das Zwölfwache der Verfahrensstandardabweichung vorgeschlagen, was etwa dem Vierfachen der Nachweisgrenze entspricht. Die Erfassungsgrenzen und die Bestimmungsgrenzen für die Analyse von Luftstäuben auf verschiedenen Quarzfaser-Filtermaterialien mittels EDRFA bei QFKALIB 5 und QFKALIB 6 sind in Tab. 20 in $[\text{ng}/\text{cm}^2]$ angegeben.

Tab. 20: Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen des X-LAB *

Element	QFKALIB 5 / MK 360		QFKALIB 6 / MK 360		QFKALIB 6 / MK 370	
	c_E	c_B	c_E	c_B	c_E	c_B
Al	217,4	434,9	767,4	1534,8	1510,4	3020,8
P	-	-	-	-	-	-
S	66,4	132,8	188,6	377,2	177,6	355,2
Cl	25,5	51,0	75,6	151,2	181,2	362,4
K	-	-	-	-	11,0	22,0
Ca	-	-	129,8	259,6	184,8	369,6
Ti	-	-	29,8	59,6	34,0	68,0
V	-	-	21,6	43,2	11,0	22,0
Cr	37,3	74,6	35,0	70,0	9,6	19,2
Mn	22,6	45,2	19,8	39,6	8,0	16,0

Fortsetzung Tab. 20: Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen des X-LAB *

Element	QFKALIB 5 / MK 360		QFKALIB 6 / MK 360		QFKALIB 6 / MK 370	
	C_E	C_B	C_E	C_B	C_E	C_B
Fe	83,8	167,6	79,8	159,6	139,2	278,4
Co	17,6	35,3	17,8	35,6	15,2	30,4
Ni	15,3	30,6	15,0	30,0	10,4	20,8
Cu	51,4	102,9	50,2	100,4	11,2	22,4
Zn	125,6	251,2	141,2	282,4	75,6	151,2
As	8,9	17,8	12,0	24,0	11,0	22,0
Se	6,9	13,8	9,2	18,4	6,2	12,4
Br	3,0	5,9	3,2	6,4	14,8	29,6
Cd	24,4	48,8	23,4	46,8	24,0	48
Sn	-	-	33,6	67,2	32,8	65,6
Sb	10,7	21,5	56,4	112,8	30,6	61,2
Ba	332,7	665,4	281,6	563,2	136,2	272,4
Tl	39,7	79,5	41,2	42,4	9,2	18,4
Pb	22,2	44,5	24,2	48,4	17,0	34,0

• alle Werte in [ng/cm²]

Mit dem Austausch der Röntgenröhre im Mai 1998 wurden die Nachweis- Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für die Elemente Al bis Cl um den Faktor 3 schlechter. Dies läßt sich dadurch erklären, daß diese Röntgenröhre bei der Kalibrierung QFKALIB 5 zur Erzeugung der primären Röntgenstrahlung eine Rhodium-Anode besaß, die zusätzlich mit Titan beschichtet war. Das Titan eignete sich besonders gut, um die Cd_L-Strahlung des Cd-Sekundärtargets anzuregen. Daraus ergab sich eine höhere Empfindlichkeit für die Elemente mit einer Ordnungszahl zwischen Z = 11 und Z = 17. Da die mit Titan beschichtete Röntgenröhre ein Unikat war, mußte für die Kalibrierung QFKALIB 6 eine herkömmliche Rh-Röntgenröhre verwendet werden. Die Anregung des Cd-Sekundärtargets verschlechterte sich hierdurch und folglich auch die Anregung der Elemente Na bis Cl.

3.4.7 Vergleich mit dem zertifizierten Standardreferenzmaterial BCR CRM 128

Eine Überprüfung der Kalibrierungen des Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB mußte mit dem einzig erhältlichen zertifizierten Standardreferenzmaterial BCR CRM 128 erfolgen. Dieses wurde vom COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE (1988) als „Flugasche auf künstlichem Filter“ angeboten und basiert auf dem BCR CRM 38 Fly Ash Standard. Die zertifizierten Elemente im Standardreferenzmaterial sind As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Na, Pb und Zn. Die Herstellung des Standardfilters erfolgte durch das homogene Einbetten der zertifizierten Flugasche BCR CRM 038 in Methylcellulose mit einer Dicke von 10 µm. Die resultierende Folie mit einem Durchmesser von 47 mm hat eine Flächenbelegung von 254 µg Flugasche pro cm². Aus dieser Folie wurde ein Teilstück mit 32 mm Durchmesser ausgestanzt und am X-LAB wie eine gewöhnliche Aerosolprobe analysiert. Das Referenzmaterial wurde im Februar 1997 einmal mit der Kalibrierung QFKALIB 5 und im September 1998 erneut fünfmal mit der QFKALIB 6 gemessen und ausgewertet. Die Ergebnisse der Analysen und die zertifizierten Werte sind in Tab. 21 gegenübergestellt. Im Zertifikat waren die Elementkonzentrationen in [µg/g] angegeben, sie wurden über die Flächenbelegung in [ng/cm²] umgerechnet.

Tab. 21: Zertifizierte und mit QFKALIB 5 und QFKALIB 6 gemessene Werte des Standardreferenzmaterials BCR CRM 128

Element	zertifizierte Werte					gemessene Werte		
	[µg / g]		[%]	[ng / cm ²]		QFKALIB 5	QFKALIB 6	
	MW	Stdabw.	Stdabw.	MW	Stdabw.	[ng / cm ²] MW	[ng / cm ²] MW	Stdabw.
As	48,0	2,3	4,8	12,19	0,58	22,1	18,47	0,68
Cd	4,6	0,3	6,5	1,17	0,08	< NWG	< NWG	< NWG
Co	53,8	1,9	3,5	13,67	0,48	15,2	11,80	5,71
Cu	176,0	9,0	5,1	44,70	2,29	52,4	48,43	0,33
Fe	33800,0	700,0	2,1	8585,20	177,80	9895,7	8550,23	28,78
Hg	2,1	0,2	7,1	0,53	0,04	-	-	-
Mn	479,0	16,0	3,3	121,67	4,06	139,4	120,40	1,14
Na	3740,0	150,0	4,0	949,96	38,10	-	-	-
Pb	262,0	11,0	4,2	66,55	2,79	67,3	68,07	0,97
Zn	581,0	29,0	5,0	147,57	7,37	174,6	164,37	0,93

Zu vergleichen sind hier lediglich die Belegungen des zertifizierten Referenzmaterials mit den am X-LAB gemessenen Belegungen in [ng/cm²]. Die Belegung des Standardreferenzmaterials mit Arsen lag nur knapp oberhalb der Erfassungsgrenze. Eine quantitative Bestimmung von Arsen in diesem Konzentrationsbereich ist bei Anwesenheit von Blei nicht ohne Fehler möglich. Für Cd lag die Belegung mit 1,17 ng/cm² um den Faktor 10 unterhalb der Nachweisgrenzen von QFKALIB 5 und QFKALIB 6.

Die Belegung von Co lag in der Nähe der Nachweisgrenze des X-LAB, was sich in der hohen relativen Standardabweichung von 48 % für die mit QFKALIB 6 gemessenen Cobaltgehalte widerspiegelte. Auch die Belegung von Kupfer lag in der Nähe der Erfassungsgrenze der Analysenmethode, aber dennoch wurde für dieses Element eine gute Wiederfindungsrate erreicht. Für Zink lag der zertifizierte Wert etwas niedriger als der gemessene. Zink ist ubiquitär und kann leicht den Filter kontaminieren. Auch der Blindwert der Methylcellulose, der nicht bekannt war, spielt hierbei eine wichtige Rolle.

Quecksilber wurde für die Analyse von Aerosolfiltern am Röntgenfluoreszenzspektrometer nicht kalibriert, weil der Abscheidegrad dieses Elementes auf Filtern nicht ausreichend hoch ist und somit eine quantitative Analyse nicht aussagefähig wäre. Natrium wurde wegen der niedrigen Fluoreszenzstrahlungsenergie und der geringen Ausdringtiefe der Fluoreszenzstrahlung für die Analyse von Aerosolen auf Quarzfaserfiltern am energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer nicht kalibriert. Für die Analyse von Natrium in Aerosolen mit Hilfe der RFA müssen die Partikel auf Oberflächenfiltern aus Cellulosenitrat, Mischester oder Teflon gesammelt werden.

Die mit QFKALIB 5 und QFKALIB 6 ermittelten Elementgehalte des Standardreferenzmaterials BCR CRM 128 wurden zu den zertifizierten Werten ins Verhältnis gesetzt. In Abb. 44 sind die berechneten Verhältnisse mit den zugehörigen Standardabweichungen grafisch dargestellt. Bei Übereinstimmung der gemessenen mit den zertifizierten Werten ist das Verhältnis gleich 1 (waagerechte Linie).

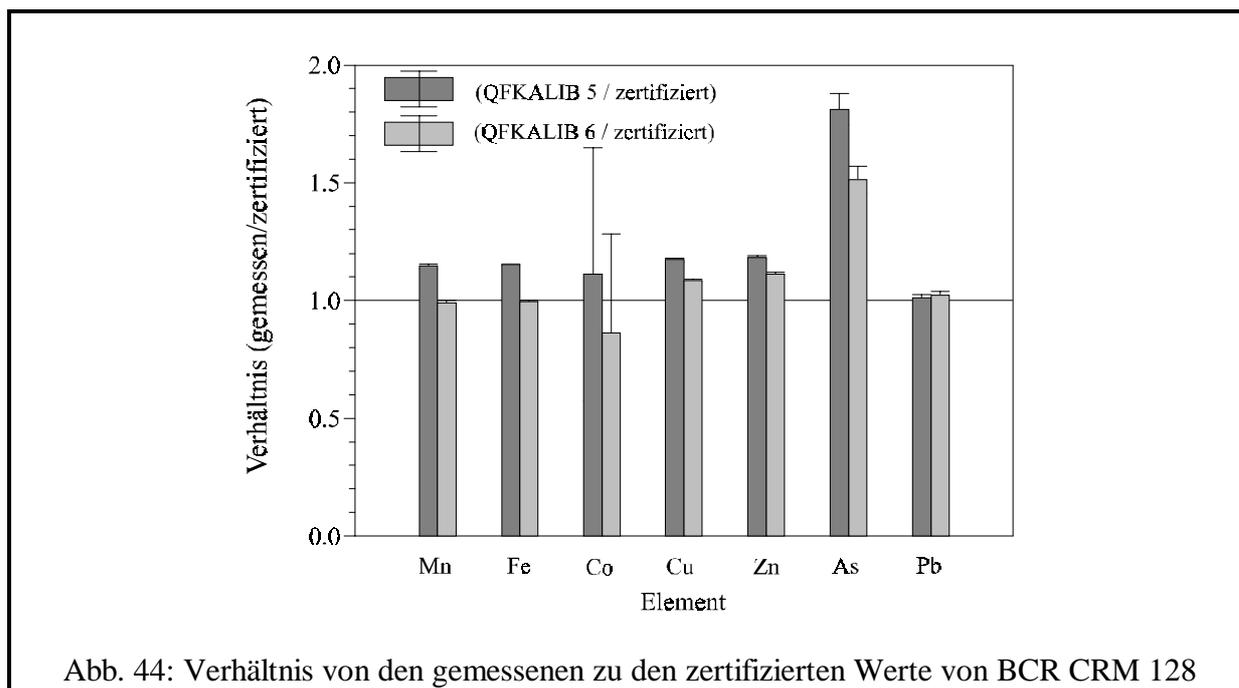


Abb. 44: Verhältnis von den gemessenen zu den zertifizierten Werte von BCR CRM 128

Die Ergebnisse der aktuellen Kalibrierung QFKALIB 6 zeigen eine weitere Verbesserung der Analyse mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB gegenüber der Kalibrierung QFKALIB 5. Die Wiederfindungsraten (WR) der Elemente sind in Tab. 22 gegenübergestellt.

Die Werte, die mit QFKALIB 5 für As ermittelt wurden, lagen 81 % über der zertifizierten Belegung von 12,19 ng/cm². Die mit QFKALIB 6 bestimmten As-Gehalte lagen um 52 % höher. Bei einer so geringen Belegung an Arsen kann es wegen Überlagerungen von Fluoreszenzlinien mit dem Element Pb zu Fehlbestimmungen kommen. Für die anderen Elemente sind die Übereinstimmungen zwischen den gemessenen und den zertifizierten Werten, unter der Berücksichtigung, daß die zur Auswertung genutzten Kalibrierungen mit 600 µm dicken Quarzfaserfiltern erstellt wurden und der BCR CRM 128 Standardfilter eine Dicke von nur 10 µm aufwies, zufriedenstellend. Bei leichteren Elementen würde die Filterdicke einen negativeren Einfluß auf das Ergebnis haben.

Tab. 22: Wiederfindungsraten der Elemente

Element	<i>QFKALIB5</i>	<i>QFKALIB6</i>
Mn	114,6 %	99,0 %
Fe	115,3 %	99,6 %
Co	111,2 %	86,3 %
Cu	117,2 %	108,3 %
Zn	118,3 %	111,4 %
As	181,3 %	151,5 %
Pb	101,1 %	102,3 %

3.5 Planung und Durchführung eines Ringversuches zur Analyse der Filterstandards unter Einsatz der Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Ein Vergleich der Analysenergebnisse vom Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB mit den zertifizierten Werten des Standardreferenzmaterials BCR CRM 128 war zunächst die einzige Möglichkeit einer Überprüfung der erstellten Kalibrierung. Mit der Herstellung von 40 nahezu identisch belegten Teilfiltern mit einem Durchmesser von 32 mm (Kapitel 3.3.3) ergab sich dann die Möglichkeit, einen Ringversuch zu planen und durchzuführen.

Die Bedingungen dieses Ringversuches entsprachen der Deutschen Norm DIN 38 402 Teil 41 und 42 (1984). In der DIN 38 402 Teil 41 wird empfohlen, daß die Anzahl der Laboratorien nicht kleiner als 8 sein sollte. Weiterhin werden pro Labor 4 Analysenwerte für jedes Element empfohlen, niemals aber weniger als 2. Es ist sicherzustellen, daß das Produkt aus der Anzahl der Laboratorien und der Anzahl der Parallelbestimmungen nicht kleiner als 24 ist.

25 Institute, Firmen und Laboratorien, die ein energiedispersives oder wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer für die Analyse von Aerosolen auf Filtern verwenden, wurden während der Europäischen Konferenz für Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie (EDXRS) 1996 in Lissabon oder durch persönliches Anschreiben zur Teilnahme an dem Ringversuch eingeladen. 16 Institute, Firmen und Laboratorien erklärten sich zur Teilnahme bereit. Jeder Teilnehmer erhielt einen Satz Standardfilter, der aus einem gestanzten Teilfilterstück des am Aerosolgenerator hergestellten Quarzfaserfilters USQF 5 und einem Blindfilter der gleichen Filtercharge MK 360 bestand. Fünf der 16 Teilnehmer sandten die Filter ohne Analysenergebnisse zurück, 3 weitere haben sich auch auf wiederholtes Nachfragen nicht mehr gemeldet. Einschließlich unserem Institut blieben 8 Teilnehmer übrig, die ihre Ergebnisse für eine statistische Auswertung zur Verfügung stellten. Es sollten die Elementgehalte der folgenden Elemente bestimmt werden:

Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Ba und Pb.

Nicht jedes Labor konnte alle geforderten Elemente messen. Die Liste der Ringversuchsteilnehmer ist in Tab. 23 aufgeführt.

Tab. 23: Liste der Ringversuchs-Teilnehmer

Laboratorien	Stadt / Land	Verantwortlich	Spektrometer Typen
International Atomic Energy Agency	Wien / Österreich	A. Markowicz	ED-XRF Si(Li)-Detektor; Mo Röhre und Mo Sekundärtarget
European Commission Joint Research Center/ Environment Institute	Ispra / Italien	N. Toussaint	WD-XRF Siemens SRS 300
Ciba-Geigy AG	Basel / Schweiz	J. Pavel	WD-XRF Siemens SRS 200
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie	Hannover / Deutschland	F. Jaekel Schnoor	WD-XRF Siemens SRS 200 SRS 303AS
AXS-Analytical X-ray Systems GmbH SIEMENS	Karlsruhe / Deutschland	M. Peter	WD-XRF Siemens SRS 3000
Universität Hamburg Inst. f. Anorg. und Angew. Chemie	Hamburg / Deutschland	O. Haupt R. Harmel	ED-XRF Spectro X-LAB
KFKI Atomic Energy Research Institute	Budapest / Ungarn	S. Török	ED-XRF Siemens Kristalloflex 760
National Centre for Scientific Research „Demokritos“	Ag. Paraskevi Attikis/ Griechenland	T. Paradellis A. Karydas	Radioisotope induced XRF (¹⁰⁹ Cd and ²⁴¹ Am)

Probenbeschreibung

Die gelblichen Standardproben waren Quarzfaserfilter, die mit einer Multielementstandardlösung beaufschlagt worden waren. Dabei wurde die Standardlösung, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, mit einem Ultraschallzerstäuber (USN-100, SPECTRO A.I.) zerstäubt. Das gebildete Aerosol mit Tropfen unterhalb von $20\ \mu\text{m}$ wurde dann in einer Trockenstrecke mit einer Länge von 1 m und einem Durchmesser von 250 mm unter Zugabe von gereinigter Preßluft getrocknet. Die trockenen Partikel mit einem mittleren Durchmesser $< 2\ \mu\text{m}$ wurden mit Hilfe einer Pumpe auf den Quarzfaserfilter MK 360 (MUNKTELL FILTER AB, Schweden) gesogen. Der Filter mit einem Durchmesser von 257 mm befand sich in einem Filterkopf am Ende der Trockenstrecke. Aus diesem homogen belegten Standardfilter USQF 5 wurden 40 Teilfilter mit einem Durchmesser von 32 mm ausgestanzt, was einer belegten Fläche von $8,04\ \text{cm}^2$ entspricht. Alle Teilfilter wurden zunächst am X-LAB gemessen und ausgewertet, um die jeweiligen Elementbelegungen zu überprüfen. In Tab. A10 im Anhang sind für alle 40 Teilfilter die am X-LAB bestimmten Mittelwerte und Standardabweichungen aufgeführt. Die so behandelten Filter wurden anschließend in Petrischalen verpackt und den Teilnehmern zugeschickt.

Statistische Auswertung

Für die statistische Auswertung wurden von jedem Labor fünf unabhängige Meßwerte pro Element erbeten. Vier Laboratorien hielten sich an diese Vorgabe. Drei Laboratorien sandten nur Mittelwerte und Standardabweichungen ihrer Meßergebnisse, die bei der Auswertung wie fünf unabhängige Einzelmessungen behandelt wurden. Von einem Laboratorium kamen statt fünf nur drei unabhängige Meßergebnisse, die bei der Berechnung des Gesamtmittelwertes aller Laboratorien auch nur mit dem Faktor 3 gewichtet wurden. Die in

Tab. 24 aufgeführten Elementkonzentrationen in $[\text{ng}/\text{cm}^2]$ wurden aus den Angaben der Teilnehmer ohne Blindwertkorrektur bestimmt. Eine Blindwertkorrektur war wegen der Homogenität des Flächenfilters, aus dem alle Teilfilter gewonnen worden waren, nicht nötig.

Der wahre Wert ergab sich nach DIN 38 402 Teil 42 aus dem Gesamtmittelwert aller beim Ringversuch gefundenen ausreißerfreien Istwerte.

Bei der Auswertung nach DIN 38 402 Teil 42 wurden drei Typen von Ausreißern berücksichtigt:

Typ 1: Laborinterner Ausreißer einer Einzelmessung. Bestimmung mit GRUBBS-Test.

Typ 2: Zu hohe Abweichung des laborinternen Mittelwertes, bezogen auf die übrigen Labormittelwerte. Bestimmung mit GRUBBS-Test.

Typ 3: Zu hohe Abweichung der laborinternen Standardabweichung von der Standardabweichung aus den Einzelwerten aller Laboratorien einschließlich des Laboratoriums mit der ausreißerverdächtigen Standardabweichung. Bestimmung mit F-Test.

Insgesamt traten drei Ausreißer des Typs 2 auf. Es waren aber keine Ausreißer des Typs 3 festzustellen.

Ausreißer des Typs 1 wurden nach Prüfung des restlichen Datenkollektivs auf Ausreißer vom Typ 2 oder 3 für die Berechnung des gesamten Mittelwertes über alle Laboratorien mitverwendet, wenn sie zwischen dem kleinsten und dem größten Labormittelwerten lagen und demnach bezüglich der verbliebenen Daten des Ringversuches keine Ausreißer mehr darstellten.

In Tab. 24 werden die charakteristischen Kenngrößen des Laborvergleichstestes vorgestellt.

Tab. 24: Charakteristische Kenngrößen des Laborvergleichstestes

Element	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Anzahl der ausreißerfreien Einzelanalysenwerte	18	23	33	38	5	28	38
Anzahl der Laboratorien	4	5	7	8	1	7	8
Gesamtmittelwert in ng/cm ²	3107,1	91,9	227,6	4378,0	48,5	112,0	904,3
Vergleichsstandardabweichung in ng/cm ²	278,8	34,7	97,0	1380,8	2,6	51,6	175,8
Relative Vergleichsstandardabweichung in %	9	38	43	32	5	46	19
Freiheitsgrad der Vergleichsstandardabweichung	17	22	32	37	4	27	37
Wiederholstandardabweichung in ng/cm ²	95,3	27,8	54,2	423,0	2,6	47,6	85,2
Relative Wiederholstandardabweichung in %	3	30	24	10	5	43	9
Freiheitsgrad der Wiederholstandardabweichung	14	18	26	30	4	21	30

Fortsetzung Tab. 24

Element	Zn	As	Se	Cd	Ba	Pb
Anzahl der ausreißerfreien Einzelanalysenwerte	33	32	23	9	19	33
Anzahl der Laboratorien	8	7	5	4	5	8
Gesamtmittelwert in ng/cm ²	1566,4	373,3	151,4	136,6	147,7	1743,1
Vergleichsstandardabweichung in ng/cm ²	330,6	122,6	24,0	20,0	73,4	193,3
Relative Vergleichsstandardabweichung in %	21	33	16	15	50	11
Freiheitsgrad der Vergleichsstandardabweichung	32	31	22	8	18	32
Wiederholstandardabweichung in ng/cm ²	126,8	84,9	12,8	5,6	57,5	159,3
Relative Wiederholstandardabweichung in %	8	23	8	4	39	9
Freiheitsgrad der Wiederholstandardabweichung	25	25	18	5	14	25

Die folgenden Abb. 45 und 46 zeigen für die analysierten Elemente den jeweiligen Gesamtmittelwert aller Laboratorien und die einzelnen Labormittelwerte. Die Elemente Co und Cd wurden wegen der zu geringen Datenmenge (ein Wert für Co und drei Werte für Cd) nicht dargestellt. Jedes Labor wird durch eine zufällig gezogene Zahl zwischen 1 und 8 repräsentiert. Die Werte wurden nach ihrer Größe sortiert; Ausreißer des Typs 2 sind in den Abbildungen durch offene Symbole dargestellt.

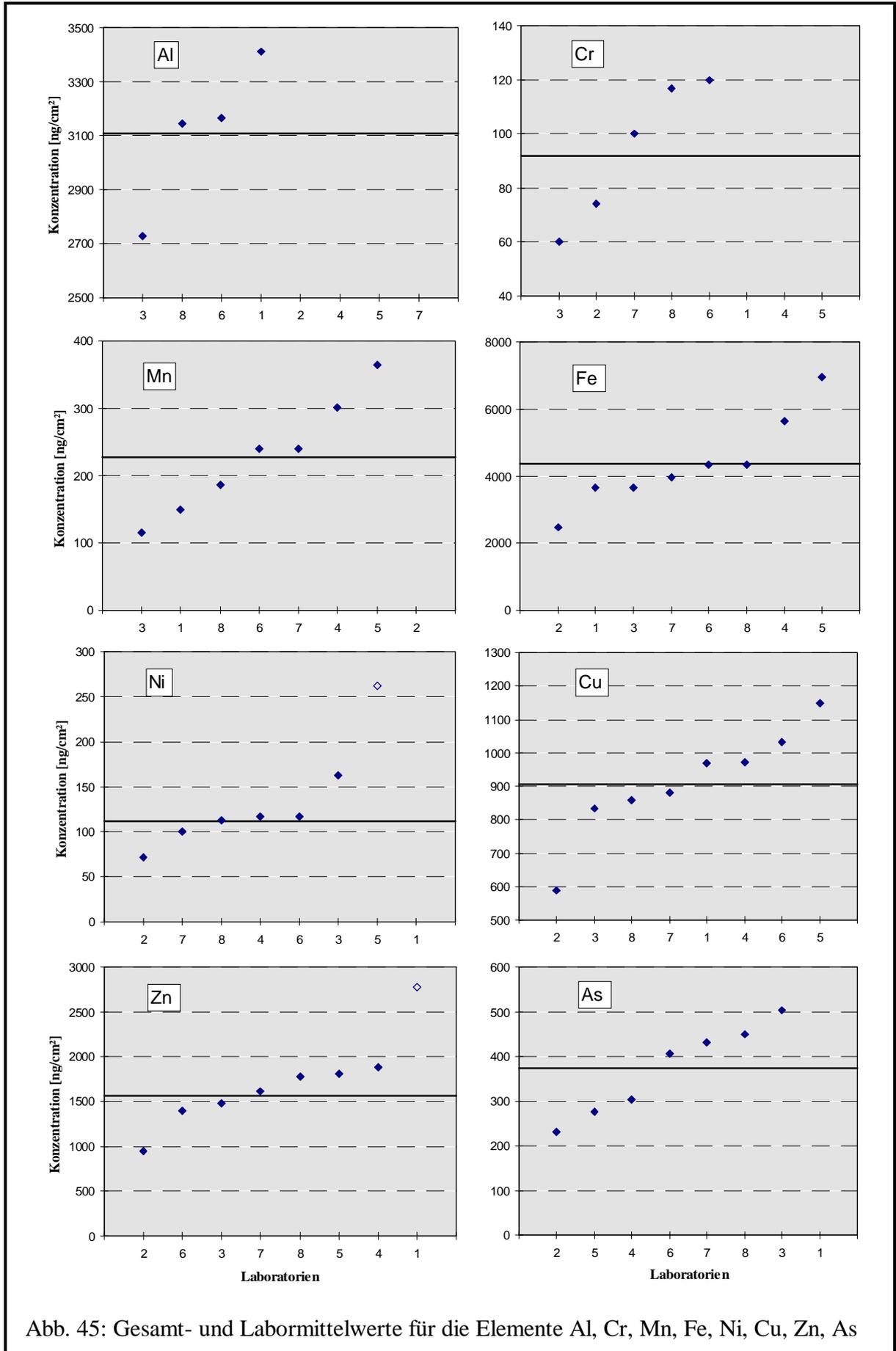


Abb. 45: Gesamt- und Labormittelwerte für die Elemente Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As

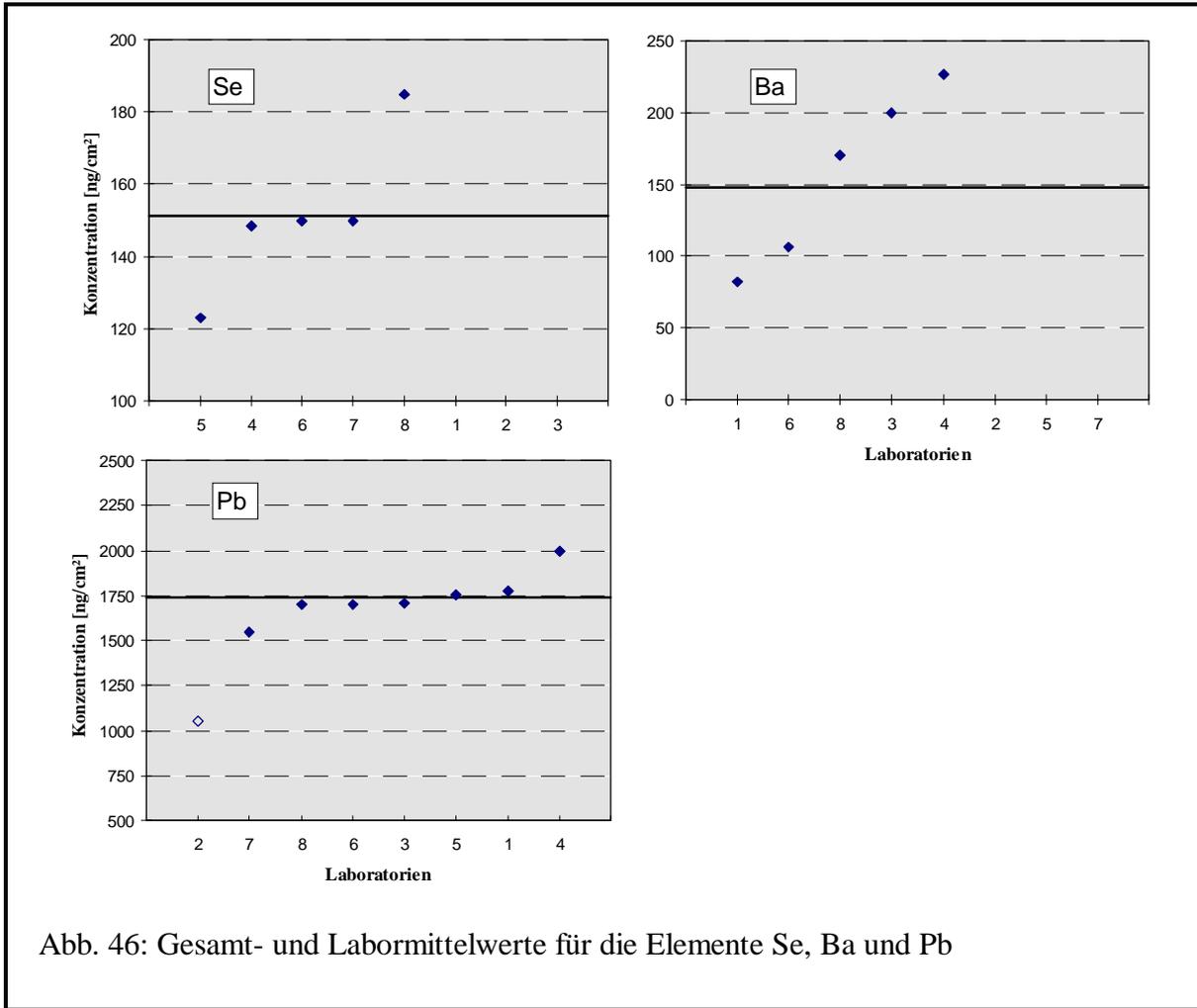


Abb. 46: Gesamt- und Labormittelwerte für die Elemente Se, Ba und Pb

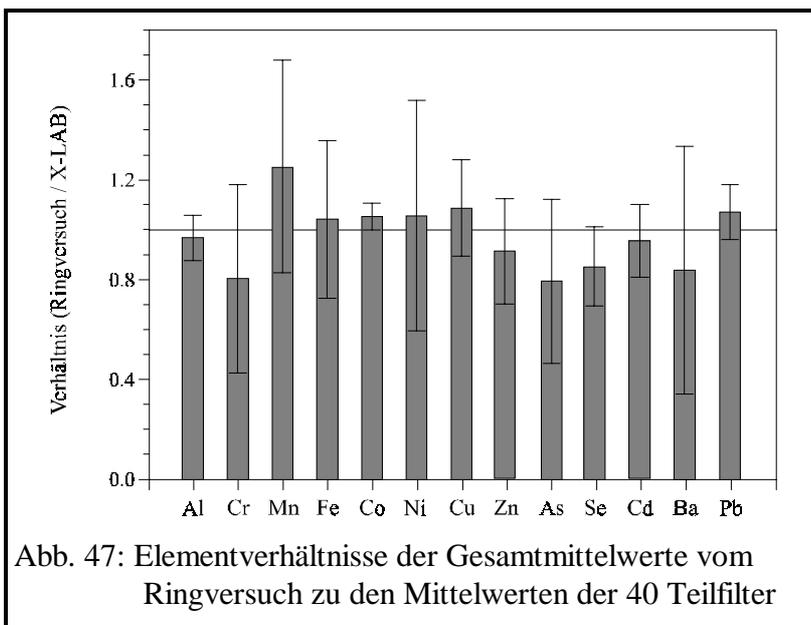


Abb. 47: Elementverhältnisse der Gesamtmittelwerte vom Ringversuch zu den Mittelwerten der 40 Teilfilter

Es trat bei den Elementen Ni, Zn und Pb jeweils ein Ausreißer Typ 2 auf. Für Barium lag die vorgegebene Elementbelegung in der Nähe der Nachweisgrenze des X-LAB. Da auch andere Laboratorien Schwierigkeiten bei der Bestimmung dieses Elementes hatten, ergab sich eine hohe Standardabweichung.

Die Gesamtmittelwerte der einzelnen Elemente aus dem Ringversuch (Tab. 24) zeigten eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den zuvor am

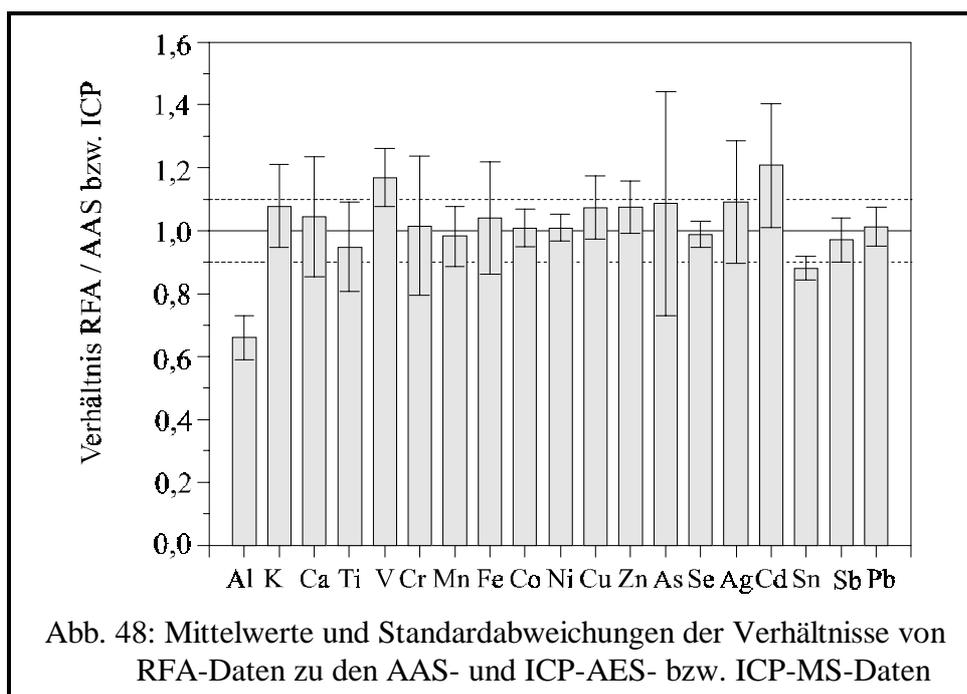
X-LAB gemessenen Mittelwerten aus den 40 Teilfiltern des Standardreferenzfilters USQF 5 (Anhang, Tab. A10). Abb. 47 zeigt die Verhältnisse von den Gesamtmittelwerten des Ringversuches zu den Mittelwerten aus den 40 Teilfiltern, die am X-LAB gemessen worden waren.

Zusätzlich wurden in Abb. 47 die relativen Vergleichsstandardabweichungen der Ringversuchsergebnisse eingetragen. Für die Elemente Cr, Mn, As, Se und Ba lagen die Unterschiede wegen der geringen Belegungen deutlich über 10 %.

3.6 Vergleichsanalysen mit Referenzmethoden

Quarzfaserfilter, auf denen Aerosole abgeschieden wurden, konnten nach der quantitativen Bestimmung der Elementgehalte am Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB auch noch mit Referenzmethoden wie der GF-AAS, ICP-MS oder ICP-AES vergleichend analysiert werden. Insgesamt 76 Quarzfaserfilter mit einem Durchmesser von 32 mm wurden über einen drucklosen oxidativen Aufschluß (Kapitel 2.2.1) in Lösung gebracht und auf ihre Elementgehalte überprüft. Von den 76 Quarzfaserfiltern waren 50 reale Filterproben aus dem Immissions- und Emissionsbereich sowie 26 Standardfilter, die am Aerosolgenerator hergestellt wurden.

Die mit Hilfe der RFA, GF-AAS und ICP-MS oder ICP-AES ermittelten Elementgehalte sind in Tab. A11 im Anhang gegenübergestellt. Hierzu wurden die mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer erhaltenen Elementgehalte von ng/cm^2 in $\mu\text{g/L}$ umgerechnet und mit den Ergebnissen der Referenzmethoden ins Verhältnis gesetzt. Nicht bei allen der 24 Elemente, die für eine simultane Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen auf Quarzfaserfiltern kalibriert wurden, ergaben sich ausreichend hohe Belegungen für die vergleichenden Analysen, so mußte für die Elemente Ba und Tl auf einen Vergleich verzichtet werden. Als Referenzdaten für die Elemente Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Sb und Pb wurden die mit Hilfe der AAS ermittelten Werte zugrunde gelegt, auch wenn für einige dieser Elemente mit der ICP-MS oder ICP-AES vergleichbare Werte bestimmt werden konnten. Als Referenzdaten für die Elemente Ti, As und Sn wurden die ICP-MS und ICP-AES-Werte gewählt. Eine vergleichende Bestimmung der Elemente P, S, Cl und Br mit Hilfe der Ionenchromatographie erfolgte im Rahmen der Kalibrierung des X-LAB mit Standardreferenzfiltern und für Cl und Br zusätzlich mit der Neutronenaktivierungsanalyse (S. 100). In Abb. 48 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Verhältnisse der im Vergleich berücksichtigten Elemente dargestellt.



In Tab. 25 sind für die in Abb. 48 verglichenen Elemente die gemittelten Verhältnisse, ausgedrückt als Wiederfindungsraten der Röntgenfluoreszenzspektrometrie gegenüber den Referenzmethoden und deren relative Standardabweichungen aufgeführt.

Tab. 25: Gemittelte Wiederfindungsraten (WR) und deren relative Standardabweichungen (rel. Stdabw.) der Röntgenfluoreszenzspektrometrie gegenüber den Referenzmethoden

Element	WR [%]	rel. Stdabw. [%]	Element	WR [%]	rel. Stdabw. [%]	Element	WR [%]	rel. Stdabw. [%]
Al	66,1 ¹⁾	10,5	Mn	98,3 ¹⁾	9,7	As	108,6 ²⁾	32,9
K	107,8 ¹⁾	12,3	Fe	104,1 ¹⁾	17,2	Se	100,8 ¹⁾	17,4
Ca	104,4 ¹⁾	18,3	Co	100,8 ¹⁾	5,9	Cd	121,5 ¹⁾	15,4
Ti	94,8 ²⁾	15,1	Ni	105,0 ¹⁾	22,5	Sn	88,0 ²⁾	4,2
V	116,9 ¹⁾	7,9	Cu	107,3 ¹⁾	9,3	Sb	97,1 ¹⁾	7,2
Cr	102,5 ¹⁾	20,4	Zn	107,5 ¹⁾	7,8	Pb	105,0 ¹⁾	7,1

1) AAS; 2) ICP-AES

Für den Großteil der Elemente ergaben sich mittlere Wiederfindungsraten zwischen 95 % und 110 %, wobei meist eine leichte Überbestimmung bei der RFA zu verzeichnen war. Anhand der Standardabweichungen läßt sich erkennen, wie stark die Wiederfindungsraten um den mittleren Wert schwankten.

Al zeigte mit einer Wiederfindungsrate von 66 % das schlechteste Ergebnis. Dies wird hauptsächlich an der RFA liegen, die bei der Bestimmung von „leichten“ Elementen wie Al in einer „schweren“ Probenmatrix Probleme hat. Verwendet man beim drucklosen oxidativen Aufschluß Flußsäure (HF), um die silikatischen Bestandteile der Probe zu lösen, und füllt die Aufschlußlösung anschließend in einen Meßkolben aus Glas, kann bei unvollständiger Hydrolyse der Fluoride Flußsäure gebildet und dadurch Aluminium aus dem Glas herausgelöst werden. Um dies auszuschließen, fanden zum Abfüllen ausschließlich Meßkolben aus Teflon Verwendung. Aber auch andere Kontaminationsquellen können einen zu hohen Aluminiumgehalt bewirken, der dann mit der AAS bestimmt wird.

Die Werte für K und Ca wurden ausschließlich aus selbst hergestellten Standardfiltern und aus Immissionsproben ermittelt. Bei den Emissionsproben wurden für die leichten Elemente K und Ca mit Hilfe der RFA lediglich Wiederfindungsraten von etwa 30 % mit Standardabweichungen von 20 % bestimmt. Diese geringen Wiederfindungsraten bei den Emissionsproben wurden durch hohe Schwermetallgehalte (Cu und Pb) hervorgerufen, die eine Schwächung der Fluoreszenzstrahlung von K und Ca bewirkten. Für die Immissionsproben, bei denen die Gehalte an K und Ca von besonderem Interesse sind, waren die Wiederfindungsraten sehr gut.

Die Wiederfindungsraten von Ti, V, Co, Se und Sn wurden aus 10 oder weniger Proben ermittelt, weil diese Elemente sowohl in Immissions- als auch in Emissionsproben nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommen. Die Sn-Analysen ergaben bei den verwendeten Methoden (ICP-MS, AAS, RFA) sehr unterschiedliche Ergebnisse, die um ca. 20 % voneinander abwichen. Für die vergleichenden Gehaltsbestimmungen von As konnten wegen der geringen Belegungen ebenfalls nur selbst hergestellte Standardfilter verwendet werden. Auffällig ist hier die hohe Standardabweichung vom Mittelwert, die mit ca. 33 % die höchste Abweichung darstellt. Wie bereits erwähnt (Kapitel 2.1.6), ist eine Analyse von As neben hohen Pb-Gehalten in der Probe mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie problematisch, weil die zur Auswertung genutzte As_K -Linie von der Pb_L -Linie überlagert wird.

Ein energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer hat nicht die notwendige Auflösung, um die beiden Linien zu trennen.

Für die vergleichenden Untersuchungen von Cr und Ni wurden zusätzliche Emissionsproben aus der Müllverbrennungsanlage herangezogen, was zu Standardabweichungen von ca. 20 % führte. Bei den Elementen Mn, Cd und Sb standen neben Standardproben ebenfalls reale Proben zur Verfügung. Die sehr hohen Wiederfindungsraten von 121,5 % für Cd wurden vorwiegend bei Belegungen oberhalb von 3000 ng/cm² ermittelt.

Das größte Probenkollektiv für die vergleichenden Analysen ergab sich für die Elemente Fe, Cu, Zn und Pb. Hier konnte auf mehr als 30 Filter zurückgegriffen werden, die aus Emissions-, Immissions- und selbst hergestellten Standardproben stammten. Für diese vier Elemente wurden Wiederfindungsraten zwischen 104 und 108 % ermittelt.

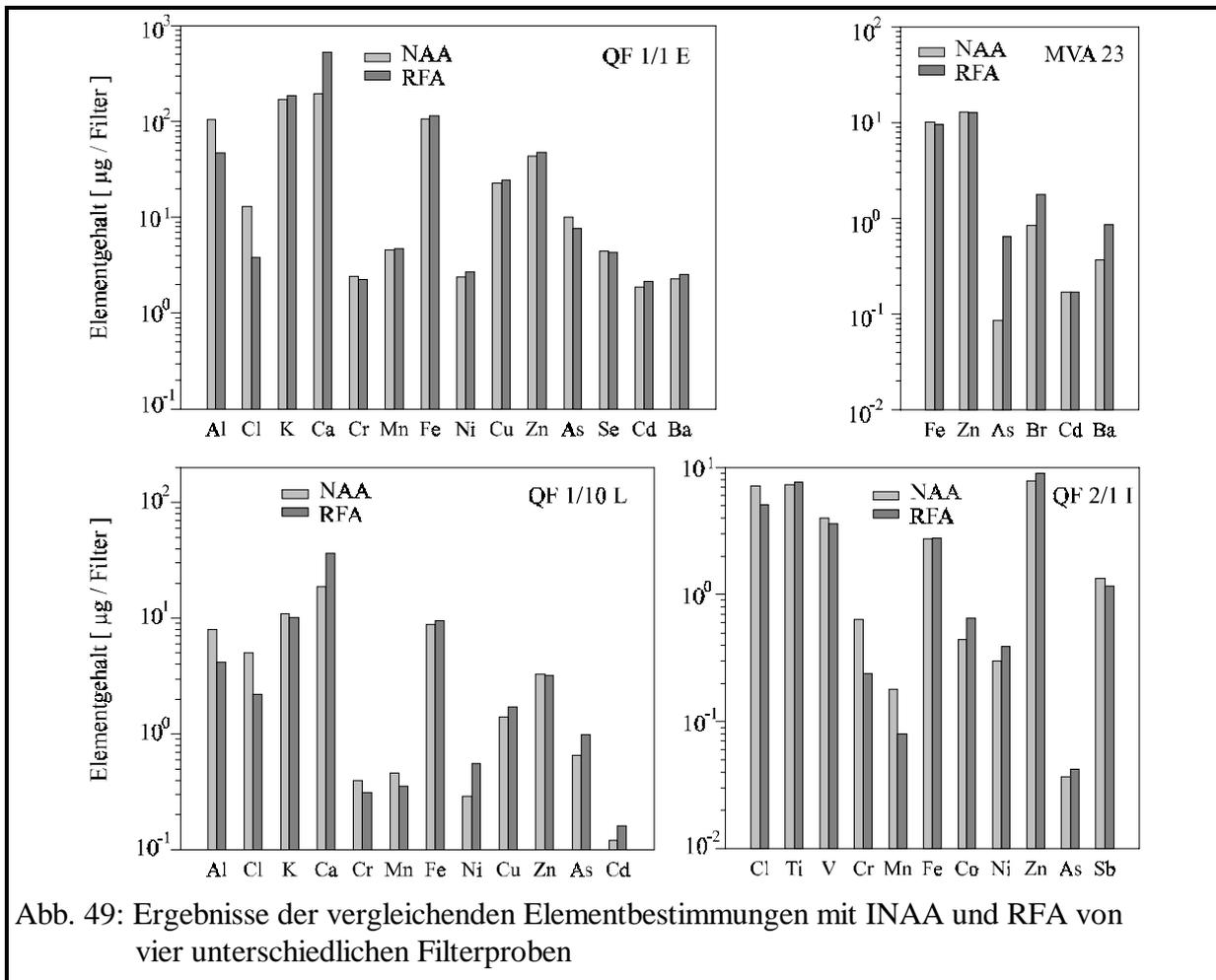
Die wesentlichen Vorteile der Röntgenfluoreszenzspektrometrie liegen in der Möglichkeit, eine Multielementanalyse innerhalb kürzester Zeit durchzuführen. Die Analyse der in dieser Arbeit aufgeführten Elemente in Aerosolproben dauert ca. 30 Minuten. Weiterhin bedarf es bei der RFA keiner aufwendigen Probenvorbereitung oder eines Aufschlusses, um die Probe in Lösung zu bringen, was für die Durchführung von AAS- und ICP-AES- bzw. ICP-MS-Messungen Voraussetzung ist. Dadurch kann eine Kontamination durch das Aufschließen der Proben oder das anschließende Abfüllen der Lösungen ausgeschlossen und die Probe nach der Probenahme ohne große zeitliche Verzögerungen analysiert werden. Zusätzlich bietet die zerstörungsfrei arbeitende Methode der RFA die Möglichkeit, die Probe nachträglich mit weiteren Methoden zu untersuchen.

Vergleichsuntersuchungen mit der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

Neben den Referenzmethoden, die im INSTITUT FÜR ANORGANISCHE UND ANGEWANDTE CHEMIE zur Verfügung standen, wurde für vergleichende Analysen die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) im GKSS FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT GMBH eingesetzt.

Die INAA ist eine absolute Methode, mit der durch Kurzzeit- und Langzeitbestrahlungen ein weites Elementspektrum der Probe analysiert werden kann (siehe Kapitel 2.2.6). Die Kurzzeitbestrahlung (KZB) am Reaktor bei der GKSS dauerte ca. 2 Minuten mit einem thermischen Neutronenfluß von ca. $2,7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (epithermisch ca. 2,3 %; schnell ca. 16 %). Es folgten dann 3 Messungen der beim radioaktiven Zerfall emittierten γ -Strahlung, die über einen Germanium-Detektor mit 15 % relativer Effizienz in einem Abstand von 10 cm zur Probe detektiert wurden. Die erste Messung erfolgte nach etwa 7-10 Minuten, die zweite nach 3-5 Stunden und die dritte nach 14-23 Stunden. Die zugehörigen Meßzeiten betragen 6, 40 und 60 Minuten. Die Langzeitbestrahlung (LZB) mit einem thermischen Neutronenfluß von etwa $4,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (epithermisch ca. 5,7%; schnell ca. 26 %) war nach 3 Tagen abgeschlossen. Es folgten 3 Messungen der emittierten γ -Strahlung nach 156 Stunden und nach 14 bzw. 27 Tagen. Die zugehörigen Meßzeiten betragen jeweils 8 Stunden.

Als Proben kamen drei selbst hergestellte Quarzfaser-Standardfilter (QF 1/1E, QF 1/10L und QF 2/1I) und eine reale Filter-Staubprobe aus der MVA Stapelfeld (MVA 23) zum Einsatz. Die Ergebnisse der INAA und der RFA am Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB sind für die vier Filterproben in Abb. 49 grafisch gegenübergestellt. Die einzelnen Elementgehalte sind in Tab. A12 des Anhangs aufgeführt.



Jeder Filter wies für verschiedene Elemente unterschiedliche Konzentrationen auf. Der Durchmesser der Filter betrug jeweils 32 mm, was einer Filterfläche von 8,04 cm² entsprach. Zu beachten sind in Abb. 49 die unterschiedlichen logarithmischen Skalierungen der y-Achsen. Die Ergebnisse der NAA und RFA stimmten miteinander gut überein und wichen nur selten mehr als 10 % voneinander ab. Für die „leichten“ Elemente Aluminium und Chlor und für Elemente, die in Konzentrationen < 1 µg/Filter vorkamen, lagen die Abweichungen zum Teil höher. Es ist zu berücksichtigen, daß bei einer Konzentration von 1 µg/Filter, was bei einer Filterfläche von 8,04 cm² etwa 125 ng/cm² entspricht, für viele Elemente bereits die Bestimmungsgrenze erreicht wurde.

3.7 Analytische Fehler und Präzision der Röntgenfluoreszenzspektrometrie

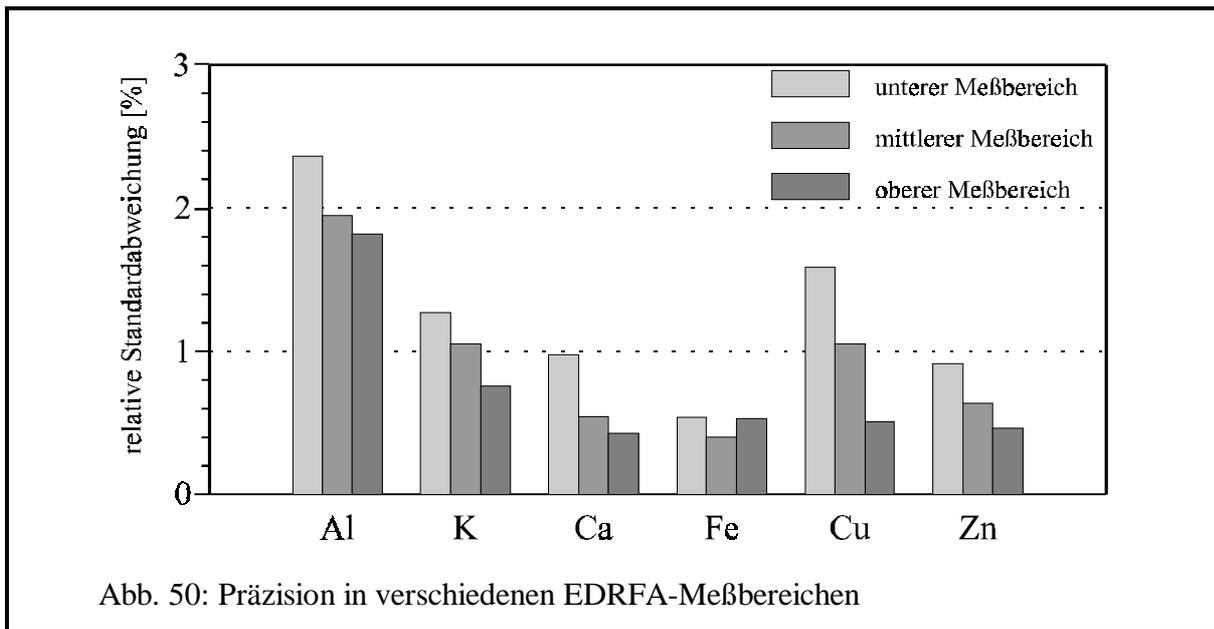
Neben den Fehlerquellen, die bei der Probenahme auftreten können, und die im allgemeinen den größten Einfluß auf die Richtigkeit des analytischen Ergebnisses und die daraus resultierenden Aussagen haben, sind Fehler bei der Probenvorbereitung und der Analyse am Röntgenfluoreszenzspektrometer zu berücksichtigen. Die Probenvorbereitung für die Analyse der mit Aerosolen beladenen Filter erfolgt durch das Ausstanzen eines Teilfilters mit einem Durchmesser von 32 mm. Dabei ist darauf zu achten, daß die belegte Filterfläche nicht berührt oder kontaminiert wird. Die Teilfilter werden anschließend in die Probenhalter gelegt, mit einem Spannring fixiert und auf dem Probenhalter im Röntgenfluoreszenzspektrometer positioniert (siehe Kapitel 2.1.9.3).

Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist eine direkt messende Methode, bei der sich das Ergebnis über eine Kalibrierung aus der Zählung von Röntgenquanten ableiten läßt. Die Kalibrierung und die daraus berechneten Elementkonzentrationen sind mit einem analytischen Fehler behaftet, der sich aus der Bestimmung der vorgegebenen Werte ergibt. Die hier verwendeten Standardfilter wurden nach der Messung am Röntgenfluoreszenzspektrometer vollständig aufgeschlossen, um die „wahren Elementgehalte“ zu bestimmen. So konnten Fehler, die bei der Herstellung der Standardfilter auftraten, vernachlässigt werden. Der Fehler, der beim Aufschließen eines Filters und der nachfolgenden Analyse mit den Referenzmethoden auftrat, lag zwischen 5 - 10 %. Dieser Fehler wird kleiner, wenn man für die Kalibrierung des Spektrometers eine genügend große Anzahl an Referenzfilter einsetzt.

Bei der Zählung der Röntgenquanten ist wie bei allen zählenden Methoden zu beachten, daß die Zahl der möglichen Ereignisse (Anzahl der angeregten Atome) gegenüber der Zahl der tatsächlich eintretenden Ereignisse (Anzahl der detektierten Röntgenquanten) sehr groß ist. Wird der gleiche Versuch mehrfach wiederholt, tritt eine Häufung der Meßergebnisse auf, die einer POISSON-Verteilung entspricht. Sie ist im Vergleich zur GAUSS-Verteilung eine diskrete Verteilung und besitzt für eine geringe Anzahl von Meßwerten eine schiefe Verteilung. Mit zunehmender Anzahl x der Wiederholmessungen nimmt diese Schiefe ab und nähert sich der GAUSS-Verteilung (Normalverteilung) an. Für $x > 15$ ist diese Annäherung an die GAUSS-Verteilung genügend groß (siehe Kapitel 3.4.4).

Durch 20 Wiederholmessungen von Standardfiltern wurde die Präzision der Meßwerte im unteren (Filter SQFB2H), mittleren (Filter SQFB6H) und oberen Meßbereich (Filter SQFB18H) bestimmt (HAUPT, 1994). Die ermittelten relativen Standardabweichungen der Meßwerte sind in Abb. 50 dargestellt. Die einzelnen Meßwerte finden sich im Anhang in Tab. A13. Die Präzision war für die Elemente in allen drei Meßbereichen sehr gut. Die Abweichungen bei 20 Wiederholmessungen lagen im unteren Konzentrationsbereich für alle Elemente unter 2 %, außer für Aluminium mit einer Abweichung von 2,36 %.

Es war zu beobachten, daß die Präzision mit steigender Elementkonzentration verbessert wurde. Dies liegt an der höheren Anzahl von gezählten Röntgenquanten und somit an der besseren Zählstatistik. Für Elemente mit einer höheren Ordnungszahl und einem ausreichend hohen Gehalt in der Probe sank die Standardabweichung unter 0,5 %.

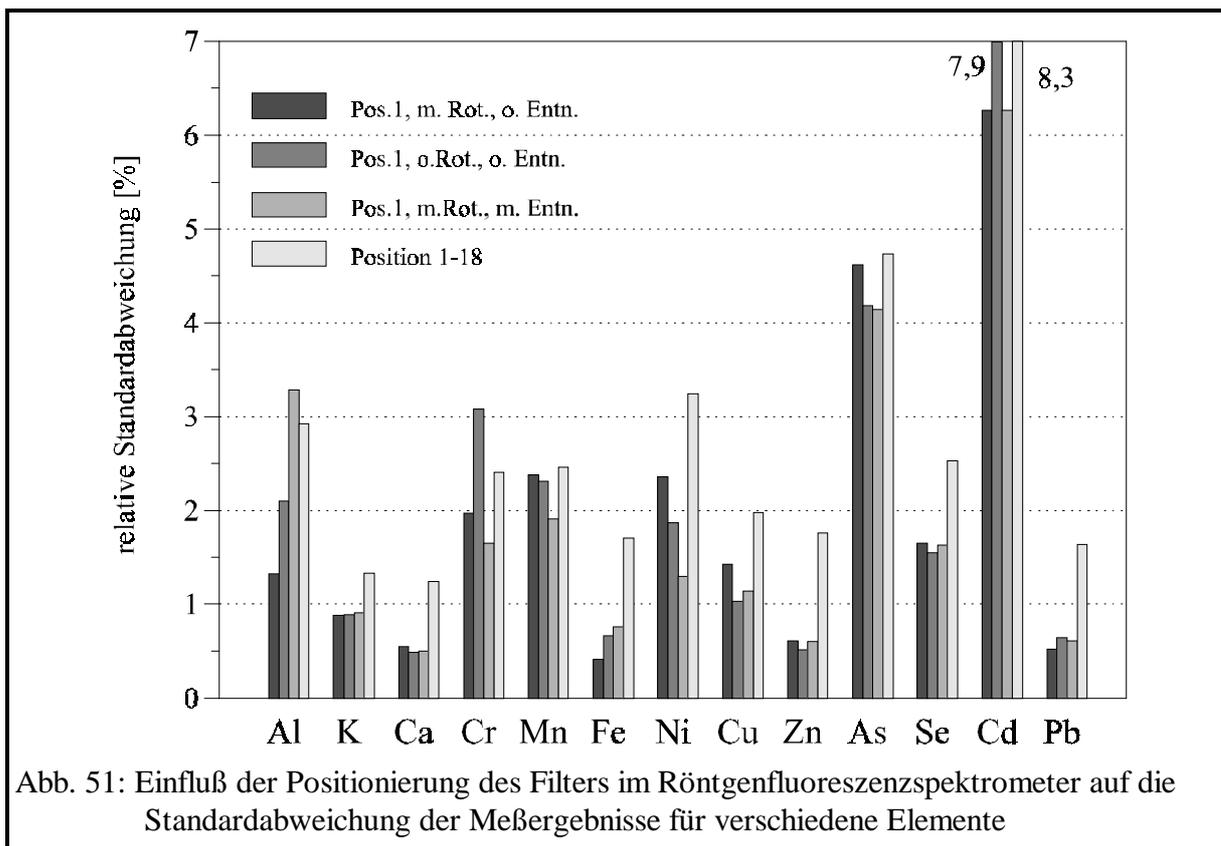


Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse spielt die homogene Verteilung der Analyten in der Probe eine wichtige Rolle, da immer nur eine Teilfläche der Probe vom Röntgenstrahl angeregt wird. Um eine größere Fläche zu erfassen und dadurch eventuell auftretende Inhomogenitäten in der Probe zu kompensieren, kann bei dem Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB eine Rotation der Probe durchgeführt werden. Um den Einfluß der Probenrotation auf den Fehler der Analyse zu bestimmen, wurde der Standardfilter USQF5-30 zunächst 10 mal auf Probenposition 1 mit Rotation gemessen, ohne ihn zwischendurch aus dem Spektrometer herauszunehmen (Pos. 1, m. Rot., o. Entn.). Es folgten 10 Messungen auf Probenposition 1 ohne Rotation, wobei der Filter ebenfalls im Spektrometer verblieb (Pos.1, o. Rot., o. Entn.). Die ermittelten relativen Standardabweichungen sind in Abb. 51 dargestellt.

Eine weitere Fehlerquelle ergibt sich aus der physikalischen Eigenschaft der Röntgenstrahlung. Es werden bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie Röntgenquanten detektiert, deren Intensität stark von der Geometrie des Strahlenverlaufes, also auch vom Abstand der Probe zur anregenden Strahlung und zum Detektor abhängt. Eine abweichende Positionierung der Probe im Spektrometer ist eine mögliche Fehlerquelle für das Analysenergebnis. Es galt festzustellen, welchen Einfluß das Einlegen des Filters in den Probenhalter und das Fixieren mit dem Spanning auf das Ergebnis hat. Der Filter USQF5-30 wurde hierfür zehnmals auf Probenposition 1 mit Rotation gemessen und nach jeder der 10 Messungen aus dem Probenhalter entfernt und anschließend wieder eingelegt (Pos.1, m. Rot., m. Entn.). Die Ergebnisse sind in Abb. 51 denen von „Pos.1, m. Rot., o. Entn.“ gegenübergestellt.

Da der verwendete Probenteller des Spektrometers X-LAB 18 Positionen für die Probenhalter besitzt, mußte zusätzlich untersucht werden, wie groß der Meßfehler durch die Positionierung der Probe auf dem Probenteller ist. Dies erfolgte durch die Analyse des Filters USQF5-30 in ein und demselben Probenhalter auf allen 18 Positionen des Probentellers mit Rotation (Pos. 1-18). Die relativen Standardabweichungen dieses Experimentes sind ebenfalls in Abb. 51 dargestellt. Die Mittelwerte der Elementgehalte mit den zugehörigen absoluten und relativen Standardabweichungen finden sich für die durchgeführten Versuchsserien in Tab. A14 im Anhang.

Vergleicht man die in Abb. 51 dargestellten Einflüsse der Probenpositionierung mit den im Anhang in Tab. A14 aufgeführten Elementgehalten, so wird deutlich, daß die Standardabweichungen meist für Elemente mit Gehalten unter 200 ng/cm^2 (z. B. Cr, Mn, Ni, Se und Cd) und für Elemente mit einer niedrigen Ordnungszahl (z. B. Al) am höchsten waren. Für die Elemente mit einer Ordnungszahl $Z \geq 19$ und einer Elementbelegung über 1000 ng/cm^2 lagen die relativen Standardabweichungen unter 1 %. Dies gilt nicht für die Messungen der Proben auf den 18 Positionen des Probentellers. Hier wurden bei fast allen Elementen die größten Abweichungen festgestellt.



Die Standardabweichungen der Messungen mit und ohne Rotation der Probe gaben keinen eindeutigen Hinweis darauf, ob eine Rotation notwendig ist oder nicht. Die Werte für Al, Cr und Cd deuten darauf hin, daß bei „leichten“ Elementen und bei Elementen mit niedrigen Gehalten in der Probe eine Rotation des Filters den Meßfehler reduziert. Die Übereinstimmung der Ergebnisse, die mit und ohne Probenrotation erhalten wurden, bestätigt, daß die Elementverteilung auf dem selbst hergestellten Standardfilter homogen ist. Das Einlegen der Probe in den Probenhalter und das anschließende Verbringen mit dem Probenteller in das Spektrometer hatte für Elemente mit einer Ordnungszahl $Z \geq 19$ keine Erhöhung der Standardabweichung zur Folge. Für diese Elemente lagen die Standardabweichungen deutlich unter 2 % und meist in der Nähe der Werte, die mit Probenrotation und ohne Entnahme („Pos. 1, m. Rot., o. Entn.“) erzielt wurden. Für Al mit einer Ordnungszahl von $Z = 13$ hatte das Einlegen der Probe in den Halter den größten Effekt und wies mit 2,36 % die höchste Standardabweichung auf. Selbst minimale Schwankungen im Abstand von der Filteroberfläche zur anregenden Strahlung und zum Detektor hatten bei Al einen merklichen Einfluß auf das Meßergebnis. Dieser Abstand hängt davon ab, wie stark der Spannring auf den Tiefbettfilter gedrückt wird. Es konnte auch gezeigt werden, daß der Fehler, der beim Positionieren der Probe gemacht wird, vernachlässigbar klein ist.

3.8 Qualitätssicherung und Langzeitstabilität des Spektrometers X-LAB

Da bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie diskrete Energiebeträge gezählt werden, ist die richtige Zuordnung der detektierten Impulse in den entsprechenden Kanal des Vielkanalanalysators von besonderer Bedeutung. Durch Driftereignisse kann diese Zuordnung unkorrekt verlaufen und ein sog. Peak-Shift im Spektrum auftreten. Die Folge ist eine fehlerhafte Auswertung des Spektrums und somit ein falsches Analysenergebnis. Um diesen Fehler zu vermeiden, wird im wöchentlichen Rhythmus mit dem Standardpellet „GnA“ eine Energie / Kanal-Eichung des Spektrometers durchgeführt. Das gemessene Spektrum des Standardpellets wird dabei mit dem vorgegebenen Spektrum verglichen und die Energien den Kanälen zugeordnet.

Das Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB besteht aus einer Reihe von Bauteilen und elektronischen Komponenten (siehe Kapitel 2.1.9.3) mit begrenzter Lebensdauer. Hier sind zum einen die Röntgenröhre und der Röntgengenerator zu nennen, mit denen die primäre Röntgenstrahlung erzeugt wird, zum anderen der Si(Li)-Halbleiterdetektor und die Nachweiselektronik, mit deren Hilfe die Fluoreszenzstrahlung aus der Probe detektiert wird. Die Überwachung der Stabilität dieser Komponenten erfolgt durch Kontrollmessungen. Für die interne Qualitätssicherung verwendet man sog. Kontrollproben, an die bestimmte Anforderungen gestellt werden. Die Kontrollproben sollten für den Spektrometereinsatz über einen längeren Zeitraum (möglichst mehrere Monate) stabil und bezüglich ihrer Matrix und Konzentration repräsentativ sein. Eine Veränderung der Kontrollproben durch Lagerung und Handhabung muß ausgeschlossen werden.

Als Kontrollproben zur Qualitätssicherung in der Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen auf Quarzfaserfiltern wurde zum einen der selbst hergestellte Standardfilter OSQF1A und zum anderen die reale Filterprobe 3CL2 eingesetzt. Der Standardfilter OSQF1A wurde 1995 für das „Hygiene-Institut Ostrava“ in Ostrava (Tschechien) nach der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methode hergestellt. Der Filter 3CL2 stammt von einer Aerosol-Immissionsprobenahme mit einem Low-Volume-Sampler vor dem Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg am 30. Juli 1993. Innerhalb von 72 Stunden wurde damals ein Luftvolumen von 296,5 m³ durch den Quarzfaserfilter 3CL2 mit einer effektiven Filterfläche von 18 cm² gesogen. Dabei ergab sich eine Staub-Belegung von insgesamt 6,23 mg. Die Elementgehalte der beiden Kontrollproben, die mit dem X-LAB bestimmt worden sind, werden im Anhang in Tab. A15 aufgeführt.

Die Überprüfung der Meßwertstabilität des Meßgerätes X-LAB erfolgte anhand von Wiederholmessungen der beiden Kontrollproben 3CL2 und OSQF1A in Abständen von ein bis zwei Wochen unter gleichbleibenden Meßbedingungen. Da die Stabilität des Spektrometers überwacht werden sollte, wurden zur Erstellung der Zeitreihen nicht die Elementbelegungen in [ng/cm²], die sich aus der Kalibrierung ergaben, sondern die normierten Intensitäten in [Impulse/(s mA)] verwendet.

In Abb. 52 sind die Ergebnisse der Wiederholmessungen des Filters 3CL2 innerhalb eines Zeitraumes von nahezu zwei Jahren (19.01.1997 bis 07.12.1998) dargestellt. Die Ergebnisse des Filters OSQF1A für den gleichen Zeitraum zeigt Abb. 53. Zur besseren Übersicht wurden die Ergebnisse ausgewählter Elemente dargestellt.

Da die Multielementanalyse am X-LAB je nach zu analysierendem Elementbereich mit Anregung über unterschiedliche Sekundärtargets erfolgt, wurden für jedes Target repräsentative Elemente ausgewählt: Al und S für das Cd-Sekundärtarget, Ca und Mn für das Co-Sekundärtarget, Fe und Pb für das Pd-Sekundärtarget, und Sn für das Sm-Sekundärtarget. Aufgrund der unterschiedlich hohen Intensitäten erfolgte für die Elemente eine Zweiteilung bei der grafischen Darstellung.

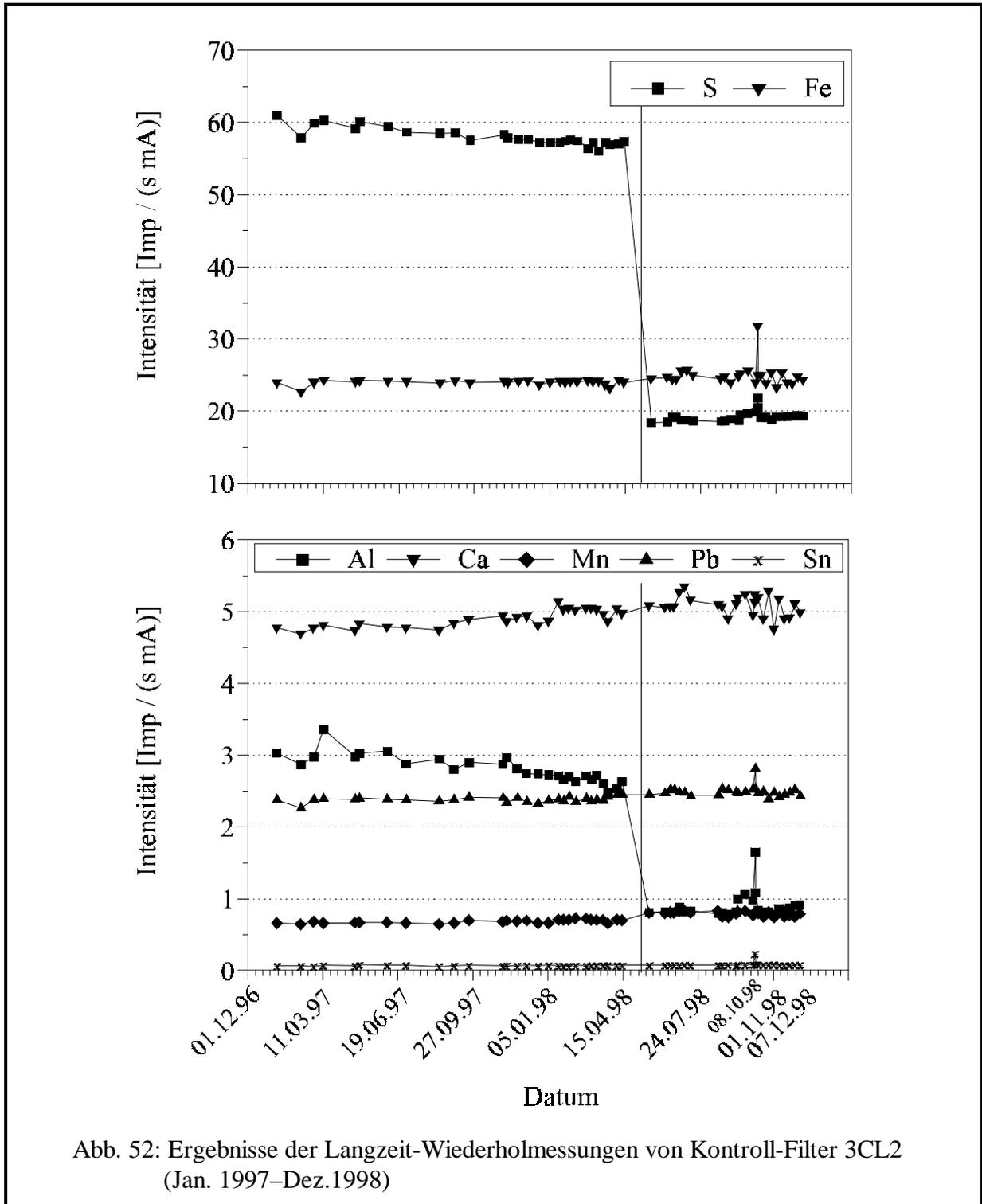


Abb. 52: Ergebnisse der Langzeit-Wiederholmessungen von Kontroll-Filter 3CL2 (Jan. 1997–Dez.1998)

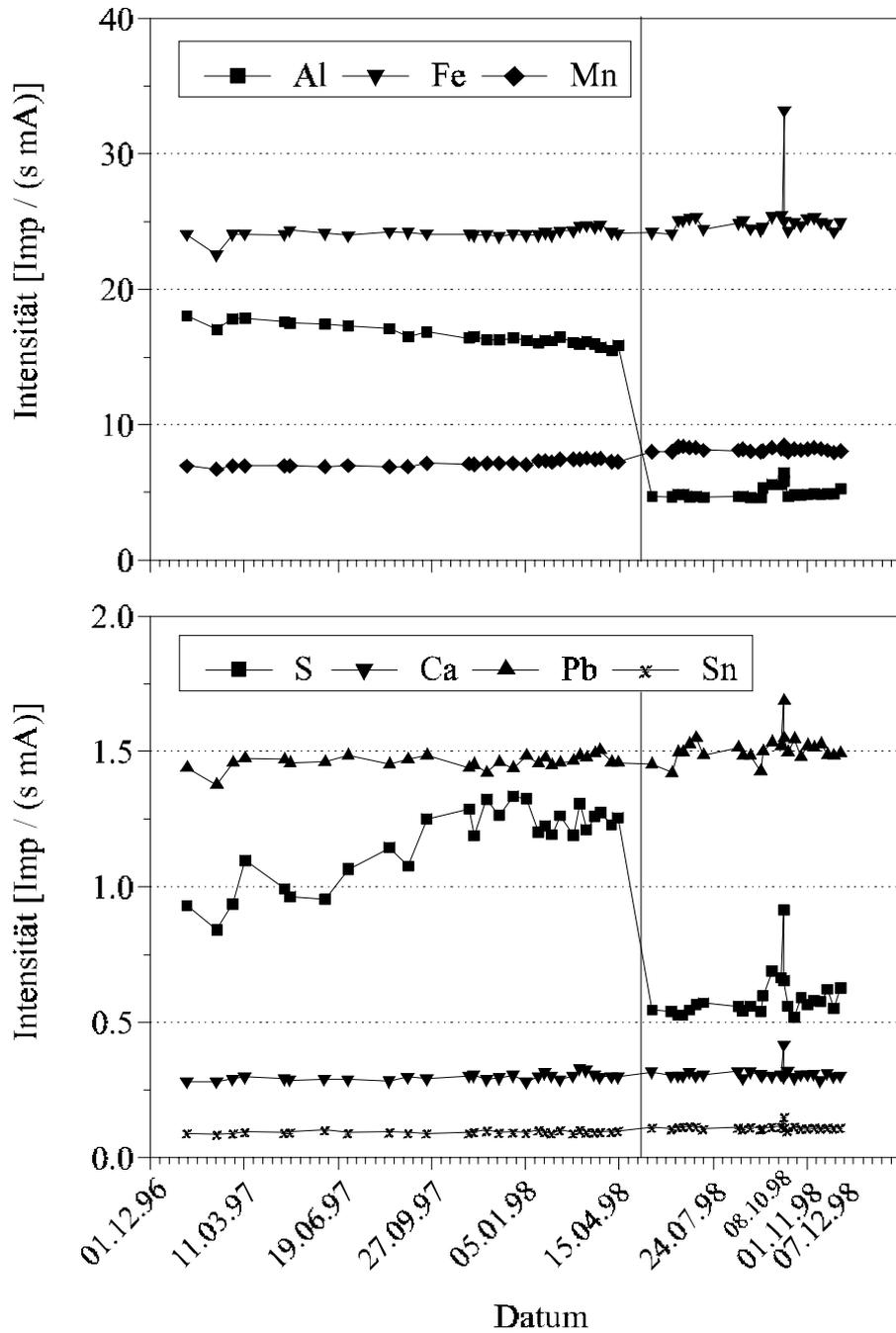


Abb. 53: Ergebnisse der Langzeit-Wiederholmessungen von Kontrollfilter OSQF1A (Jan. 1997–Dez.1998)

Für den dargestellten Zeitraum sind zwei Ereignisse auffällig, die sich auch in den Ergebnissen widerspiegeln. Am 10.05.1998 ist die Glühkathode der Rh-Röntgenröhre nach etwa 4800 Betriebsstunden durchgebrannt (senkrechter Strich in den Grafiken). Es wurde eine neue Rh-Röntgenröhre eingebaut und erneut kalibriert. Von diesem Zeitpunkt an gingen die Intensitäten für die Elemente Al und S um ca. 65 % zurück, während die Intensitäten der anderen Elemente sich leicht erhöhten. Die Elemente Al und S werden beide über die *L*-Strahlung des Cd-Sekundärtargets angeregt. Auch für die anderen Elemente, die in dieser Teilmessung analysiert wurden, wie z. B. Cl, konnte derselbe Effekt beobachtet werden.

Die Erklärung dieses Effektes ergibt sich aus dem Aufbau der beiden Röntgenröhren. Die erste hatte zur Erzeugung der primären Röntgenstrahlung eine Rhodium-Anode, die mit Titan beschichtet war. Das Titan eignet sich besonders gut, um das Cd_L-Sekundärtarget anzuregen. Daraus ergaben sich höhere Empfindlichkeiten für die Elemente mit einer Ordnungszahl zwischen $Z = 11$ und $Z = 17$. Diese mit Titan beschichtete Anregungsröhre war jedoch ein Unikat und konnte nicht wieder beschafft werden. Durch den Einbau einer Standardröntgenröhre mit unbeschichteter Rh-Anode hat sich die Anregung des Cd-Sekundärtargets deutlich verschlechtert, was sich auch durch einen Rückgang der Intensitäten bei den Elementen Na bis Cl bemerkbar machte.

Eine weitere Auffälligkeit ist am 08.10.1998 zu erkennen. Dort kam es zu einem sprunghaften Anstieg der Intensitäten aller Elemente, außer von Mn. Zwischen Probenkammer und Targetraum befindet sich eine Blende mit einer 4,0 µm dicken Spektroskopiefolie mit Markennamen XRF-PROLENE (Fa. CHEMPLEX, USA), die eine Verschmutzung durch von der Probe herabfallende Partikel verhindern soll. Diese Folie war seit dem 25.09.1998 gerissen, was eine bessere Anregung der leichten Elemente durch die *L*-Strahlung des Cd-Sekundärtargets zur Folge hatte und sich in der höheren Intensität der Fluoreszenzstrahlung von den Elementen Al und S bemerkbar machte. Um die Spektroskopiefolie zu erneuern, wurde am 08.10.1998 die Blende aus dem Spektrometer entfernt. Es wurde eine weitere Kontrollmessung ohne Folie und ohne Blende durchgeführt, was für die meisten Elemente einen drastischen Anstieg der Fluoreszenzstrahlungsintensität zur Folge hatte. Nach dem Austausch der Spektroskopiefolie wurden wieder die üblichen Werte erreicht.

Mit den Analysenergebnissen, die von beiden Kontrollproben zur Verfügung standen, wurde ein Trendtest nach NEUMAN durchgeführt, um festzustellen, bei welchen Elementen eine Alterung der Röntgenröhre am besten zu verfolgen ist. Da die Reihe der Messungen durch den Wechsel der Röntgenröhre im Mai 1998 unterbrochen wurde, schien es sinnvoll, für die Zeiträume vom 19.01.1997 bis zum 14.04.1998 und vom 20.05.1998 bis zum 07.12.1998 getrennte Tests durchzuführen. Für den Zeitraum vom 20.05. bis 07.12.1998 wurde der Trendtest ohne die Messungen mit der defekten Spektroskopiefolie durchgeführt. Die Ergebnisse, die sich aus der Messung vom 08.10.1998 ohne Spektroskopiefolie ergaben, wurden als Ausreißer definiert und blieben bei den Trendtests ebenfalls unberücksichtigt. Die Ergebnisse der Trendtests sind für die einzelnen Elemente in Tab. 26 aufgeführt.

Tab. 26: Ergebnisse des Trendtests nach NEUMANN für zwei verschiedene Zeiträume

Zeitraum		19.01.1997 bis 14.04.1998				20.05.1998 bis 07.12.1998			
Vergleichswert *		krit. Schranke bei n = 28: 1,1702				krit. Schranke bei n = 20: 1,0406			
Kontrollfilter		3CL2		OSQF1A		3CL2		OSQF1A	
Target	Element	Delta ² /s ²	Trend						
Cd-L	Al	0,5391	Ja	0,2433	Ja	0,9345	Ja	0,5981	Ja
Cd-L	S	0,6306	Ja	0,3894	Ja	0,7638	Ja	1,5373	Nein
Co	Ca	0,5755	Ja	1,0407	Ja	2,4944	Nein	2,8823	Nein
Co	Mn	0,9054	Ja	0,2789	Ja	1,8838	Nein	1,1504	Nein
Pd	Fe	2,0146	Nein	1,3937	Nein	2,6531	Nein	1,4416	Nein
Pd	Pb	1,6353	Nein	1,6136	Nein	1,9080	Nein	1,5397	Nein
Sm	Sn	1,3927	Nein	2,1037	Nein	2,3833	Nein	2,2147	Nein

* Daten aus FUNK et al. von 1992

Die Ergebnisse in Tab. 26 zeigen, daß im Zeitraum vom 19.01.1997 bis zum 14.04.1998 (in dem mit der Ti-beschichteten Rh-Röntgenröhre gemessen wurde) bei beiden Kontrollproben für die Elementen Al, S, Ca und Mn aus den Messungen mit dem Cd-Sekundärtarget und dem Co-Sekundärtarget ein Trend festzustellen war. Die Messungen mit dem Pd-Sekundärtarget und dem Sm-Sekundärtarget wiesen für keine der beiden Kontrollproben einen Trend auf.

Für den Zeitraum vom 20.05.1998 bis zum 07.12.1998 konnte bei beiden Filtern für das Element Al und bei Filter 3CL2 für das Element S ein Trend festgestellt werden. Die leichten Elemente Al und S werden, wie bereits erwähnt, beide mit dem Cd-Sekundärtarget angeregt. Die Anregung mit den anderen Sekundärtargets unterlag noch keinem Trend. Um eine Alterung der Röntgenröhre zu verfolgen und zu überwachen, eignen sich am besten die Elemente von Na bis Cl (Anregung über Cd_L-Strahlung des Cd-Sekundärtargets), weil für diese Elemente die Abhängigkeit ihrer Fluoreszenzstrahlungsintensität von der Güte der Röntgenröhre am größten ist.

Die Überwachung, ob ein Prozeß außer Kontrolle läuft oder ob, wie im hier vorliegenden Fall, die Komponenten des Röntgenfluoreszenzspektrometers stabil sind und die geforderten Meßergebnisse liefern, läßt sich am besten mit Qualitätsregelkarten durchführen. Qualitätsregelkarten wurden 1931 von SHEWHART (FUNK et al., 1992) entwickelt und ursprünglich für die industrielle Produktkontrolle eingesetzt. Bei den Qualitätsregelkarten werden die Meßergebnisse in zeitlicher Reihenfolge aufgetragen und mit einer Zielgröße, hier dem Mittelwert der Messungen, verglichen. Zusätzlich eingetragene Qualitätsschranken ermöglichen die optische Kontrolle der Qualität. Als Qualitätsschranken gibt es obere und untere Warn Grenzen (OWG und UWG) bei der doppelten Standardabweichung (2s) der Meßwerte, deren Überschreitung noch toleriert wird. Weiterhin gibt es obere und untere Kontroll- oder Eingriffsgrenzen (OEG und UEG) bei der dreifachen Standardabweichung (3s) der Meßwerte, deren Überschreitung ein sofortiges Eingreifen erfordert.

Die Überwachung der Güte der Meßergebnisse wird hier anhand von Qualitätsregelkarten für das Element Aluminium beim Kontrollfilter OSQF1A und für das Element Schwefel beim Kontrollfilter 3CL2 in Abb. 54 dargestellt. Der als Ausreißer definierte Meßwert vom 08.10.1998 wurde bei der Erstellung der Qualitätsregelkarten nicht berücksichtigt.

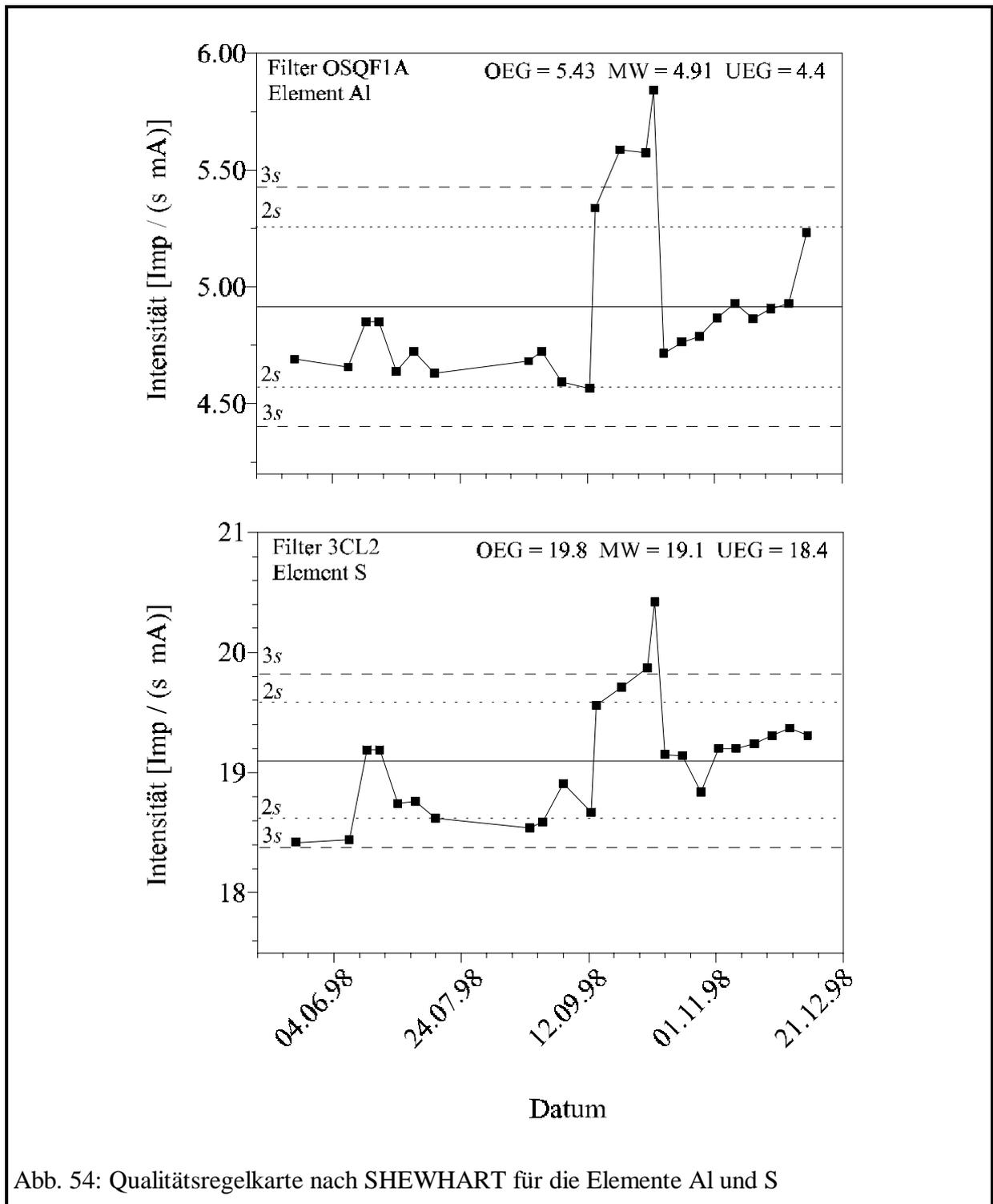


Abb. 54: Qualitätsregelkarte nach SHEWHART für die Elemente Al und S

Beide Grafiken in Abb. 54 zeigen, daß ab dem 15.09.1998 die obere Warngrenze ($2s$) überschritten wurde. Vom 25.09.1998 an, als die Prolenfolie vollständig gerissen war, wurde dann die obere Eingriffsgrenze ($3s$) erreicht. Nach dem Austausch der defekten Spektroskopiefolie am 08.10.1998 gingen die Meßergebnisse wieder zurück in den Kontrollbereich und verliefen seitdem innerhalb der unteren und oberen Warngrenze. Aus Tab. 26 läßt sich entnehmen, daß für beide in Abb. 54 dargestellten Elemente ein Trend besteht. Eine fortlaufende Beobachtung der Ergebnisse von den Kontrollmessungen in Form von Qualitätsregelkarten ist notwendig, um einen möglichen apparativen Fehler rechtzeitig zu erkennen.

4 Aerosole und ihre Probenahme

4.1 Aerosole

Unter einem Aerosol versteht man sowohl feste als auch flüssige Teilchen mit einer Größe zwischen 0,002 und 100 μm . Die Größe eines Teilchens beliebiger Form und Dichte wird als Aerodynamischer Durchmesser (AD) angegeben und bezieht sich auf die Sinkgeschwindigkeit eines kugelförmigen Normteilchens mit der Dichte 1 g/cm^3 . Nach WHITBY (1975) gibt es für atmosphärische Aerosole eine trimodale Größenverteilung. Partikel mit $\text{AD} < 0,1 \mu\text{m}$ gehören dem sog. Nukleationsmode an, deren AITKEN-Kerne durch Kondensation nach Verbrennungsprozessen oder durch Teilchenaggregatbildung bei Gasreaktionen entstehen und zu Partikeln zwischen 0,05 und 2,0 μm koagulieren. Der Bereich mit einem AD zwischen 0,1 und 2,0 μm ist der Akkumulationsmode des Aerosols. Aus dem Akkumulationsmode treten die Partikel durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre aus. Die Verweilzeit dieser Partikel in der Atmosphäre ist sehr lang, daher haben sie eine große Bedeutung für den Ferntransport. Der dritte Mode ist der Grobstaubmode mit einem $\text{AD} > 2,0 \mu\text{m}$. Er besteht aus primären Partikeln, die vor allem durch Verwitterung und Erosion der Erdkruste und durch Resuspension von Seesalzteilchen freigesetzt werden. Teilchen mit einem $\text{AD} > 100 \mu\text{m}$ sedimentieren sehr schnell aus der Atmosphäre und haben für die Aerosole keine Bedeutung. Teilchen unter 0,002 μm lassen sich selbst mit Kondensationskernzählern nicht mehr erfassen.

Sowohl der Durchmesser von Aerosolpartikeln als auch deren Inhaltsstoffe haben für die Beurteilung der Toxizität für den Menschen und wegen der ökotoxischen Wirkungen auf die Natur eine große Bedeutung. Die Toxizität von Metallen für den lebenden Organismus nimmt mit fallender Elektronenaffinität zu, da eine steigende Affinität zu Amino-, Imino- und Hydrogensulfidgruppen entsteht. Diese Gruppen bilden die aktiven Zentren von Enzymen und werden durch die Anlagerung der toxischen Metalle blockiert. Eine ausführliche Beschreibung der Aufnahme, der Verteilung und des Metabolismus von den wichtigsten Spurenelementen beim Menschen, bei Pflanzen und Tieren gibt MERIAN (1984). Die Risiken von Aerosolen ergeben sich neben den chemischen Eigenschaften auch aus der Verfügbarkeit der toxischen Elemente. Beim Inhalieren können die Partikel je nach Größe unterschiedlich weit in die Lunge vordringen. Nach BRIAN und VALBERG (1974) sind Partikel $< 3,5 \mu\text{m}$ lungengängig und werden nur zu einem kleinen Teil in der Trachea und in den beiden Hauptbronchien abgeschieden. Partikel aus der Feinfraktion mit Partikelgrößen zwischen 0,2 und 0,4 μm werden zwischen 50 und 70 % im Alveolarraum abgeschieden. Dort werden sie von Phagozyten aufgenommen und gelangen so in den Blutkreislauf. Neuere Untersuchungen von CHENG et al. (1996) über die Abscheidung feiner und feinsten Partikel in nasalen und oralen Atemwegen ergaben, daß Partikel aus der Feinstfraktion ($< 100 \text{nm}$) auch von ansonsten nicht toxischen Verbindungen eine stark erhöhte Toxizität aufweisen.

Die amerikanische Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) trägt den neuen Erkenntnissen Rechnung, indem sie eine neue $\text{PM}_{2,5}$ -Regelung (particulate matter $< 2,5 \mu\text{m}$) festlegt. Darin wird mit einer drei- bis vierjährigen Übergangszeit die Überwachung von Partikeln mit einem Durchmesser von $< 2,5 \mu\text{m}$ (zusätzlich zu der bereits existierenden PM_{10} -Regelung; $\text{pm} < 10 \mu\text{m}$) vorgeschrieben (EPA, 1997). Die $\text{PM}_{2,5}$ -Regelung schreibt für Partikel mit einem Durchmesser von $< 2,5 \mu\text{m}$ einen Grenzwert von 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ als Jahresmittel und 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ als Tagesmittel vor. Laut PM_{10} -Regelung gilt für Partikel mit einem Durchmesser von $< 10 \mu\text{m}$ ein Grenzwert von 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ als Jahresmittel und 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ als Tagesmittel.

4.2 Verwendete Filtermaterialien

Aerosole werden im allgemeinen auf Filtermaterialien gesammelt, um eine ausreichende Anhäufung der feinen Partikel bei der Probenahme zu erhalten. Man unterscheidet generell zwischen zwei Gruppen von Filtermaterialien. Eine Gruppe bilden die Membranfilter, die als Oberflächenfilter mit einer Filterdicke unter $50\ \mu\text{m}$ zur Abscheidung geringer Stoffmengen an der Filteroberfläche eingesetzt werden. Membranfilter bestehen häufig aus Teflon (PTFE), Polycarbonat und Mischester. Die Nachteile dieser Membranfilter sind die geringe Aufnahmekapazität, die geringe mechanische Stabilität, die teilweise geringe chemische Resistenz und die geringe Resistenz gegen hohe Temperaturen ($> 180\ \text{°C}$).

Die andere Gruppe besteht aus den Faserfiltern mit einer Filterdicke von 600 bis $800\ \mu\text{m}$, wobei die Abscheidung der Aerosolpartikel in den oberen 100 bis $150\ \mu\text{m}$ dieser Tiefbettfilter stattfindet. Der Vorteil von Faserfiltern ist die hohe Beladungskapazität, die eine Probenahme über längere Zeiträume mit nahezu konstantem Durchfluß auch bei hohen Feuchten und großen Salzfrachten erlaubt. Dies ist bei Immissionsprobenahmen in Küstennähe (Seaspray) oder während Nebelereignissen, aber auch bei Emissionsprobenahmen mit hohen Feuchten der Fall. Nachteilig wirkt sich das hohe Flächengewicht der Tiefbettfilter bei der Röntgenfluoreszenzanalyse aus. Dort kommt es zu einer Erhöhung des Untergrundes, wodurch sich die Nachweisgrenzen verschlechtern. Die Abscheidung der Aerosolpartikel in der oberen Schicht bis zu Tiefen von 100 bis $150\ \mu\text{m}$ des ca. $600\ \mu\text{m}$ dicken Quarzfaserfilters führt bei der RFA zu schlechten Fluoreszenzausbeuten für die leichten Elemente Na, Mg und Al.

HAUPT et al. (1996) stellten die Kalibrierbereiche für die Analyse von Aerosolen auf Quarzfaserfiltern des Typs MK 360 (MUNKTELL FILTER AB) und Membranfiltern des Typs ME 25 (SCHLEICHER & SCHÜLL) gegenüber. SCHÄFER et al. (1996) bestimmten die Blindwerte für die Membranfilter ME 25 (Mischester) und deren Nachweisgrenzen für die Analyse mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB. Es zeigte sich, daß die Nachweisgrenzen bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen auf den beiden unterschiedlichen Filtermaterialien für die meisten Elemente in den gleichen Größenordnungen lagen. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Membranfilter in der Umweltanalytik werden bei SCHÄFER (1999) beschrieben. In der hier vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich Filtermaterialien aus Quarzfasern in Form von Planfiltern und neu entwickelten Filterbändern eingesetzt.

Neben der Resistenz gegenüber aggressiven Stoffen und der hohen Beladungskapazität besitzen Faserfilter einen niedrigen Filtrationswiderstand und eine hohe Abscheideeffektivität. Die Abscheideeffektivität der Faserfilter wird anhand der DIN-Vorschrift 24 184 (1974) über einen Test mit einem künstlich erzeugten monodispersen Aerosol aus Dioctylphthalat der Partikelgröße $0,3\ \mu\text{m}$ bestimmt und liegt für die meisten industriell hergestellten Faserfilter über $99,99\ \%$ (DOP-Test). Aufgrund ihrer Struktur haben Faserfilter keine hohe mechanische Stabilität. Planfilter aus Quarzfasern für die Immissionsprobenahme von Aerosolen mit Sammelgeräten wie dem Low-Volume-Sampler (LVS) oder dem High-Volume-Sampler (HVS) sowie für die Emissionsprobenahme mit Hilfe von Probenahmesonden werden bereits in verschiedenen Formen (rund, eckig) und Größen hergestellt. Angeboten werden diese Filter z. B. von den Firmen MUNKTELL FILTER AB (Schweden, in Deutschland vertreten durch die Fa. CRYO-TECHNIK, Hamburg), Fa. BINZER (Deutschland), Fa. SCHLEICHER & SCHÜLL (Deutschland) und Fa. WHATMAN (England).

Zur Beurteilung der Immissionssituation und der Untersuchung von partikulären Schadstoffen in der Luft und deren Elementkonzentrationen werden Kurzzeitprobenahmen mit einer zeitlichen Auflösung von wenigen Stunden angestrebt. Dies läßt sich nur mit automatischen Probenahmesystemen durchführen. Gleiches gilt auch für die automatische Probenahme an emittierenden Anlagen im Halbstundentakt, wie es in der 17. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (17. BImSchV) vom 23.11.1990 und in der „Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft / TA Luft)“ vom 27.02.1986 gefordert wird (siehe Kapitel 4.4.1.). Für ein automatisch arbeitendes Aerosolsammelgerät ist jedoch ein Filtermaterial in Bandform notwendig. Ein solches Material in Bandform war bis vor kurzem ausschließlich aus Glasfasern z. B. von der Fa. BINZER erhältlich und wird in automatisch arbeitenden Probenahmegeräten, beispielsweise vom Typ VEREWA F 703/7 (Durchsatz 7 m³/h), zur radiometrischen Bestimmung der Gesamtstaubmasse eingesetzt. Die Glasfaserbänder werden durch eine zusätzlich aufgebrachte Seitenverstärkung und eine Beimengung von anorganischem Bindemittel zur Verbesserung der mechanischen Anforderungen hinsichtlich der Reißfestigkeit beim Filtertransport stabilisiert. Die zu hohen und zu stark schwankenden Analytblindwerten des Glasfaser-Filterbandes machen aber eine nachgeschaltete quantitative Elementanalyse unmöglich.

4.2.1 Entwicklung geeigneter Filtermaterialien

In enger Zusammenarbeit mit der Fa. MUNKTELL FILTER AB (Gryksbo/Schweden) und der Firma CRYO-TECHNIK (Hamburg) wurde im Rahmen des EUROMAR-/ ATMOMAR-Verbundforschungsvorhabens und der hier vorliegenden Arbeit ein Filtermaterial aus hochreinen Quarzfasern in Bandform entwickelt und schließlich am 15.04.1998 beim Deutschen Patentamt in München unter dem Titel „Quarzfaser-Filterband“ (Aktenzeichen 198 17 593.0) zum Patent angemeldet. Das Quarzfaser-Filterband als Träger für Aerosole und gasgetragene Stäube weist die folgenden Qualitätsmerkmale auf:

- geringe Analyt-Blindwerte für eine Vielzahl toxisch relevanter Elemente
- geringe Blindwertschwankungen über die gesamte Länge des Filterbandes
- chemische Resistenz gegenüber aggressiven Stoffen
- thermische Resistenz, gegenüber hohen Temperaturen (> 180°C)
- geringer Filterwiderstand bei konstantem Gasdurchfluß auch bei hoher Salzmatrix
- hohe Beladungskapazität auch bei hohen Feuchten und Partikelfrachten
- hohe Abscheideeffektivität, auch im Bereich < 1µm (> 99,99 % nach DOP-Test)
- mechanische Stabilität für den Einsatz in automatisch arbeitenden Probenahmegeräten
- gute Aufschließbarkeit für naßchemische Untersuchungen, z. B. mit AAS oder ICP-OES

Das Quarzfaserfiltermaterial in Bandform mit der Bezeichnung MK 370 entspricht hinsichtlich seiner niedrigen und konstanten Analyt-Blindwerte und insbesondere hinsichtlich seiner mechanischen Stabilität mit einer Reißfestigkeit von mehr als 900 N/m den hohen Anforderungen an ein Filtermaterial, daß in automatisch arbeitenden Probenahmesystemen eingesetzt und für die quantitative Elementanalyse der abgeschiedenen Stoffe genutzt werden soll. Die mechanische Stabilität wurde durch Zugabe eines die Quarzfasern verbindenden organischen Polymers erreicht. Über das organische Polymer wurden an den Berührungspunkten der Fasern Vernetzungen gebildet, wodurch sich der Filterwiderstand des polymerverstärkten Filterbandes im Vergleich zum ursprünglichen MK 360 Filtermaterial geringfügig erhöhte.

Die Abb. 55 und 56 zeigen am REM vergrößerte Ausschnitte der Vorder- und Rückseite des polymerverstärkten Quarzfaserfiltermaterials MK 370. Die Vorderseite in Abb. 55 hat die gleiche Struktur wie das Filtermaterial des Planfilters MK 360. In Abb. 56 ist deutlich zu erkennen, wie das Polymer die Fasern auf der Rückseite miteinander vernetzt und die Porenräume zwischen den Fasern verkleinert. Die Optimierung der Verhältnisse von Polymer zu Fasermenge sowie von Faserlänge zu Faserquerschnitt führte zu einem durchlässigen Vlies, dessen Filtrations- und Abscheideeigenschaften denen herkömmlicher Tiefbettfilter entsprechen. Es verbleiben genügend Porenräume, um einen hohen Probevolumendurchsatz zu ermöglichen, ohne die Abscheideeffektivität oder Abscheidekapazität nennenswert zu beeinträchtigen (STAHLSCHMIDT et al., 1998). Die Anhäufung des Polymers auf der Rückseite des Filtermaterials ist produktionsbedingt, weil die Herstellung wie bei anderen Faserfiltern nach dem Schöpfverfahren erfolgt.

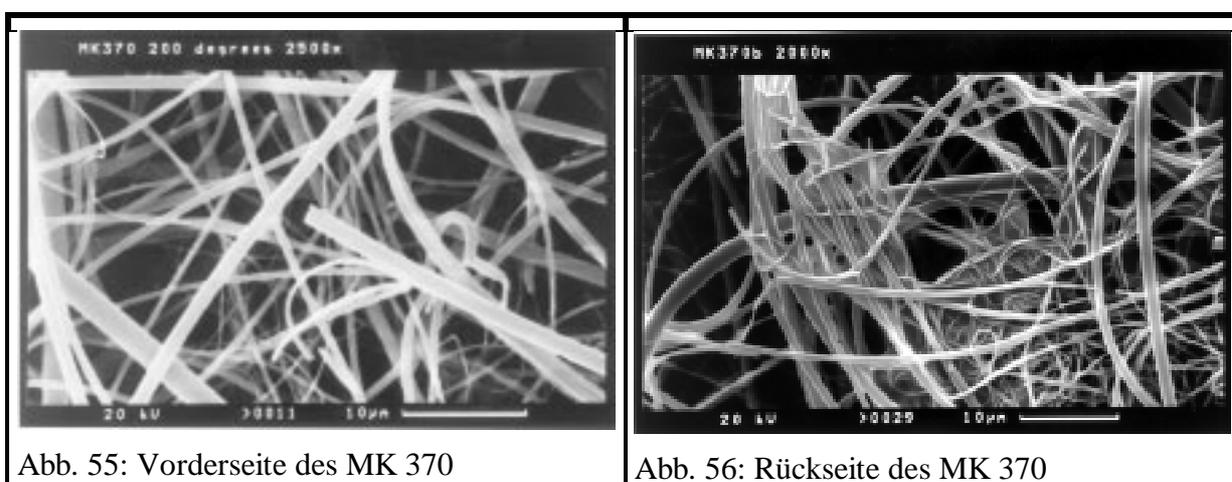


Abb. 55: Vorderseite des MK 370

Abb. 56: Rückseite des MK 370

Die technischen Eigenschaften des neuentwickelten Quarzfaser-Filtermaterials in Bandform MK 370 sind denen der Quarzfaser-Planfilter MK 360 in Tab. 27 gegenübergestellt. Zur Prüfung der mechanischen Eigenschaften während des Optimierungsprozesses wurden vom polymerverstärkten Filterband Zug-/Dehnungsdiagramme aufgenommen, die eine Formstabilität beim Transportvorgang im Probenahmegerät attestieren. Zusätzlich wurde das Filterband zu Testzwecken im Beta-Staubmeter vom Typ VEREWA F 703 eingesetzt. Da diese Geräte über beheizbare Filterhalterbacken verfügen, konnte die mechanische Stabilität bis zu Temperaturen von 80 °C geprüft werden. Im Hinblick auf den Einsatz des Filterbandes bei der automatischen Probenahme an Rauchgas führenden Anlagen wurde das Filtermaterial in zusätzlichen Laborversuchen bei Temperaturen zwischen 50 °C und 200 °C mehrere Stunden im Trockenofen behandelt und anschließend am REM untersucht. Die Untersuchungen ergaben eine Strukturstabilität des Filterbandes bis Temperaturen von 200 °C, dem oberen Temperaturbereich von Rauchgasen.

Tab. 27: Technische Eigenschaften der Filtermaterialien MK 370 und MK 360

Parameter	MK 370	MK 360
Gewicht in g/m ²	80 ± 5	75 ± 5
Dicke in mm	0,8	0,6
Dichte in kg/m ³	100	125
Reißfestigkeit in N/m	> 900	-
Elastizitätsmodul in N/mm ²	9200	-
Filterwiderstand in N/m ² (Fläche 7 cm ² , 11 m/s)	157	180
Abscheidegrad	99,998	99,998

4.2.2 Blindwerte der Filtermaterialien

Für elementanalytische Untersuchungen wurden aus dem Quarzfaser-Filtermaterial Teilfilter mit einem Durchmesser von 32 mm ausgestanzt und am Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB analysiert. Zum Vergleich wurden in gleicher Weise Filter-Teilstücke aus einem handelsüblichen schwermetallarmen Glasfaser-Filterband der Fa. BINZER entnommen und ebenfalls mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer vermessen. In Abb. 57 sind die am X-LAB erhaltenen Spektren für beide Materialien gegenübergestellt. Zunächst wurden die erzielten Nettoimpulse auf eine Sekunde normiert und anschließend die so erhaltenen Zählraten (counts per second) gegen die Fluoreszenzenergien aufgetragen. Die charakteristischen Elementlinien sind zur besseren Übersicht beschriftet.

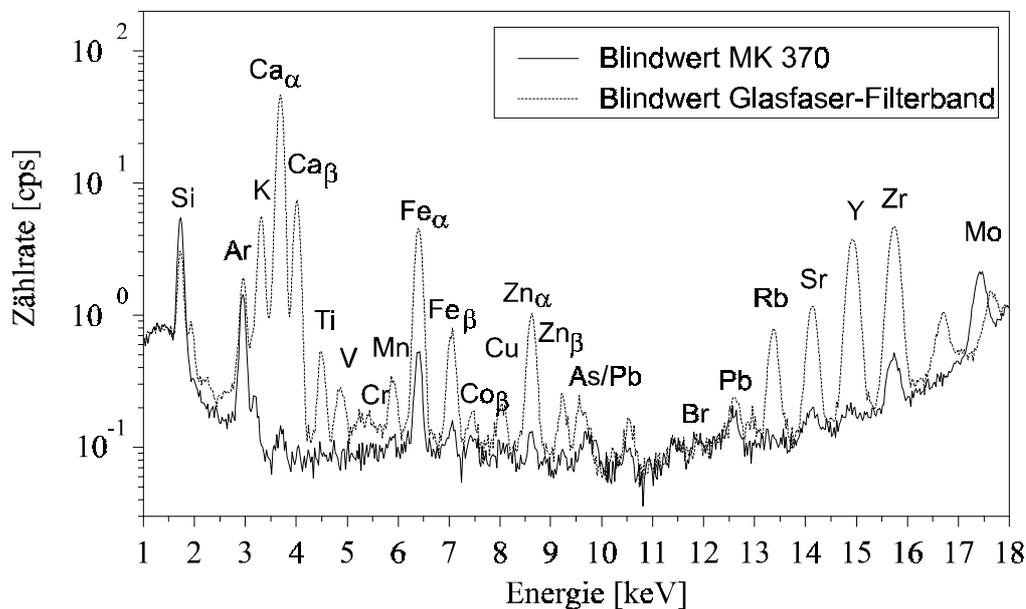


Abb. 57: Ausschnitte aus den ED-RFA-Elementspektren des neuentwickelten Quarzfaser-Filterbandes MK 370 im Vergleich zum schwermetallarmen Glasfaser-Filterband der Fa. BINZER

Die erhöhten Elementpeaks des Glasfaser-Filterbandes für die meisten Elemente sind im Spektrum deutlich zu erkennen. Die Elemente Yttrium, Zirkonium und Molybdän sind Bestandteile von gehärteten Stählen, die in speziellen Schneidemaschinen für Papiere oder in Düsen zur Erzeugung feiner Fasern eingesetzt werden. Der Brom-Blindwert im Quarzfaser-Filtermaterial MK 370 stammt vom Kettenstarter im Polymer des organischen Bindemittels. Die mit RFA und AAS ermittelten Blindwerte und deren Standardabweichungen (Werte in Klammern) für zwei verschiedene Chargen (1459B und 1621) des neu entwickelten Quarzfaser-Filterbandes MK 370 und des schwermetallarmen Glasfaser-Filterbandes der Fa. BINZER sind in Tab. 28 gegenübergestellt. Weiterhin sind die Blindwerte für zwei Chargen (109 und 504544) des herkömmlichen Quarzfaser-Planfilters MK 360 aufgeführt.

Aus den ermittelten Blindwerten der Glasfaser-Filterbänder wird deutlich, daß mit diesem Material eine quantitative Analyse der meisten Elemente bei niedrigen Staubmassenkonzentrationen, wie sie nach der 17. BImSchV gefordert werden, mittels Kurzzeitprobenahme nicht möglich ist.

Tab. 28: Mittlere Blindwerte [ng/cm^2] und relative Standardabweichungen [%] des Quarzfaser-Filterbandes MK 370 und des Planfilters MK 360 der Fa. MUNKTELL Filter AB sowie des schwermetallarmen Glasfaser-Filterbandes der Fa. BINZER

Element	MK 370				MK 360				Glasfaser-Band	
	1459 B		1621		109		504 544		627 631	
Na	757,3*	(8)	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	361153*	(7,0)
Mg	192,8*	(14,0)	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	53285*	(47,0)
Al	<210,0	n. n.	<210,0	n. n.	<210,0	n. n.	<210,0	n. n.	11750	(0,7)
P	< 10,0	n. n.	< 10,0	n. n.	< 10,0	n. n.	< 10,0	n. n.	< 10	n. n.
S	106,2	(9,6)	142,4	(6,0)	105,5	(17,7)	62,2	(16,8)	271,0	(5,3)
Cl	86,4	(4,8)	83,8	(10,5)	98,1	(8,8)	77,9	(5,7)	374,5	(6,6)
K	< 100,0	n. n.	134,2	(13,4)	< 100,0	n. n.	<100,0	n. n.	17221	(0,7)
Ca	378,7*	(11,0)	1968,5	(1,4)	1612,7	(3,7)	625,4	(8,7)	160710*	(16,0)
Ti	< 15,0	n. n.	24,3	(29,7)	< 15,0	n. n.	< 15,0	n. n.	344,3	(2,5)
V	< 10,0	n. n.	< 10	n. n.	< 10,0	n. n.	< 10,0	n. n.	< 10,0	n. n.
Cr	12,3	(10,7)	16,9	(14,3)	16,2	(8,9)	37,6	(6,6)	37,1	(5,3)
Mn	< 6,0	n. n.	< 6,0	n. n.	6,8	(10,4)	7,5	(53,4)	89,5	(5,0)
Fe	230,7	(2,6)	312,3	(6,7)	280,7	(6,3)	326,5	(13,7)	1771,1	(1,6)
Co	24,3	(5,5)	26,4	(7,9)	24,7	(13,9)	24,9	(7,7)	40,4	(4,9)
Ni	31,8	(3,6)	33,2	(5,4)	39,6	(5,1)	48,8	(3,8)	38,1	(3,8)
Cu	15,5	(13,1)	16,0	(13,5)	39,5	(9,1)	20,6	(7,8)	44,2	(7,7)
Zn	30,5	(8,1)	178,8	(8,2)	48,1	(5,5)	56,6	(23,1)	227,8	(2,1)
As	< 5,0	n. n.	6,6	(24,8)	< 5,0	n. n.	< 5,0	n. n.	9,3	(16,6)
Se	9,6	(6,8)	10,0	(11,8)	7,8	(11,2)	7,8	(10,0)	8,1	(11,6)
Br	6,3	(19,0)	30,0	(8,6)	< 2,0	n. n.	< 2,0	n. n.	2,7	(81,3)
Cd	< 12,0	n. n.	< 12,0	n. n.	< 12,0	n. n.	< 12,0	n. n.	< 12,0	n. n.
Sn	< 20,0	n. n.	< 20,0	n. n.	< 20,0	n. n.	< 20,0	n. n.	< 20,0	n. n.
Sb	< 30,0	n. n.	< 30,0	n. n.	< 30,0	n. n.	< 30,0	n. n.	< 30,0	n. n.
Ba	134,4	(22,5)	252,7	(10,1)	141,0	(19,7)	189,9	(22,2)	847,0	(2,0)
Tl	< 20	n. n.	< 20,0	n. n.	< 20,0	n. n.	< 20,0	n. n.	< 20,0	n. n.
Pb	28,2	(7,3)	29,5	(7,9)	30,9	(9,1)	34,9	(10,1)	37,5	(4,7)

* wurde mit der AAS bestimmt; n. n. wurde nicht bestimmt

Um die hier in ng/cm^2 angegebenen Blindwerte der Filtermaterialien in $\mu\text{g}/\text{g}$ umrechnen zu können, sind in Tab. 29 die Flächengewichte mit der zugrunde liegenden Anzahl ausgewogener Filter aufgeführt. Die Wägung erfolgte mit der elektronischen Mikrowaage M5P der Fa. SARTORIUS, in der ein FARADAYscher Käfig mit 100 mm Durchmesser die elektrostatische Aufladung des Filtermaterials verhinderte.

Tab. 29: Mittlere Flächengewichte und Standardabweichungen der Materialien MK 370 und MK 360 (Fa. MUNKTELL Filter AB) und des schwermetallarmen Glasfaser-Filterbandes (Fa. BINZER)

Filtercharge	MK 370		MK 360		Glasfaser-Band
	1459 B	1621	109	504 544	
Anzahl der ausgewogenen Filter	20	85	16	25	20
Flächengewicht in g/m ²	80,7	83,3	75,5	86,36	59,61
Stdabw. in g/m ²	0,6	3,8	5,1	2,8	0,6
Stdabw. in %	0,7	4,6	6,7	3,2	1,1

Zwischen verschiedenen Filterchargen desselben Materials können sowohl bei den Blindwerten als auch bei den Flächengewichten erhebliche Unterschiede auftreten. Daher müssen die Blindwerte für jede neue Filtercharge bestimmt werden. Innerhalb einer Filtercharge waren die Blindwertschwankungen jedoch sehr gering. Das in unserem Arbeitskreis mitentwickelte Quarzfaser-Filterband MK 370 konnte bei der automatischen Emissionsprobenahme mit nachgeschalteter Multielementanalyse mittels EDRFA bereits mehrfach erfolgreich eingesetzt werden (siehe Kapitel 6).

Die Firmen WHATMAN und SCHLEICHER & SCHÜLL haben auf Anfrage ebenfalls Filtermaterialien in Bandform geliefert, die getestet wurden. Das Material der Fa. WHATMAN mit der Bezeichnung QMA war mit einem Stützband versehen, was einen naßchemischen Aufschluß stark erschwert. Es ist außerdem zu dick, um reibungslos durch den Filteradapter des automatischen Probenahmegerätes transportiert werden zu können. Dadurch kommt es zum Abrieb von Aerosolproben an der Filteroberfläche und zum Filterbandriß. Die ausreichend niedrigen Blindwerte des QMA-Filtermaterials sind für einige Elemente wie z. B. Al, Ni und Cu mit zu hohen Standardabweichungen (> 10 %) behaftet. Das Filtermaterial QF 20 der Fa. SCHLEICHER & SCHÜLL hat keine ausreichend hohe mechanische Stabilität, so daß es für den Einsatz bei automatischen Probenahmen mit zeitgesteuerten Filterwechseln nicht geeignet ist. Die Elementgehalte der Blindfilter sind im Anhang in Tab. A16 aufgeführt.

Ein Filtermaterial in Bandform mit der Bezeichnung ACROPOR der Fa. GELMAN aus den USA, das aus einem auf ein Nylongrundgewebe aufgebrachtem Mischpolymerisat bestand, vereinigte die Vorteile eines Oberflächenfilters mit niedrigen Blindwerten und einer ausreichenden mechanischen Stabilität (DANNECKER und REICH, 1983). Die Produktion dieses sehr geeigneten Filtermaterials wurde allerdings eingestellt und nicht wieder aufgenommen.

4.3 Immissionsprobenahmen

Nach CHEREMISINOFF (1981) lassen sich die Elemente und Ionen von luftgetragenen Stäuben je nach ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit in verschiedene Größenklassen einordnen. Die Einteilung der Elemente und Ionen erfolgt in die vier Fraktionen Feinstaub, Grobstaub, Fein- und Grobstaub sowie variabel, wobei die Grenze zwischen Fein- und Grobstaub nach CHEREMISINOFF bei $2,5 \mu\text{m}$ liegt. In Tab. 30 ist die Einordnung der Elemente und Ionen in die jeweiligen Größenklassen aufgeführt.

Tab. 30: Einordnung ausgewählter Elemente und Ionen in Partikelgrößenklassen nach CHEREMISINOFF (1981)

Feinstaub ($< 2,5 \mu\text{m}$)	Grobstaub ($> 2,5 \mu\text{m}$)	Feinstaub/Grobstaub	variabel
As	Al Si	Cl ⁻	Cd
C (Ruß)	C Sporen	NO ₃ ⁻	Cu
H ⁺	Ca Sr *		Ni
NH ₄ ⁺	Fe Ti		Mn
Organik	K		Sb
Pb	Mg		Sn
Se	Na *		V
SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻		Zn
Cr *	Pollen		Ba

* die Einordnung erfolgte nach STEIGER (1991) und KRIEWS (1992)

Primäre Aerosole werden aus natürlichen oder anthropogenen Quellen emittiert und durch chemische Reaktionen wie Säure-Base-Reaktionen oder Reaktionen von Spurengasen mit Partikeln in der Atmosphäre zu sekundären Aerosolen umgewandelt. Die Partikel im Akkumulationsmode bestehen zu etwa 50 Massenprozent aus wasserlöslichen Salzen, deren Hauptanionen Chloride, Nitrate und Sulfate sind. Die Wechselwirkungen zwischen Aerosolen und Spurengasen werden bei SCHMOLKE (1994) beschrieben.

Die primären Partikel werden u. a. als Mineralstäube durch Verwitterung der Erdkruste (zwischen $0,6 \times 10^8$ und 20×10^8 t/a) freigesetzt. 90 % der Masse mineralischer Stäube hat einen AD $> 1 \mu\text{m}$ (WINCHESTER et al., 1979), wovon ca. 20 % dem Ferntransport unterliegen und so als „Background-Aerosol“ wirken. Die größte Partikelquelle ist jedoch das sog. Seaspray, das über Resuspension von Seesalzteilchen durch Windeinwirkung und Wellenbrechung an der Meeresoberfläche entsteht. Bei KRIEWS (1992) werden für die Emissionen von Partikeln aus Ozeanen Mengen zwischen 1×10^9 und 1×10^{10} t/a angegeben, wobei die Partikelgrößen von $< 0,1 \mu\text{m}$ bis $> 100 \mu\text{m}$ variieren können. 54 % der Gesamtmasse der Seesalzaerosole liegen mit ihrem Durchmesser im Bereich zwischen 3 – 10 μm . Global gesehen machen die angegebenen natürlichen Quellen ca. 89 % der erzeugten Aerosole aus, nur 11 % der Partikelemissionen sind anthropogenen Ursprungs. Partikel, die durch Bodenerosion oder das Seaspray entstehen, bilden den größten Anteil des Grobstaubes. Dieser enthält demzufolge die charakteristischen Elemente Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, und Sr.

Für die Gehalte von Schwermetallen und vor allem für das Element As im Schwebstaub sind hauptsächlich anthropogene Quellen verantwortlich. In Ballungsräumen wie Hamburg kann der Anteil von Immissionen anthropogenen Ursprungs weit über 11 % liegen. Nach Angaben der Hamburger Umweltbehörde sind die Konzentrationen im Schwebstaub deutlich höher, als sie durch Aufwirbelung erzeugt werden können.

Exemplarisch für die Immissionswerte in Hamburg sind in Tab. 31 die gemessenen Jahresmittelwerte der Elemente As und Cd aus dem Jahr 1995 und die zugehörigen Beurteilungswerte, die den Wert für ein Krebsrisiko von 1:2500 angeben, in ng/m^3 aufgeführt.

Tab. 31: Immissionsgrenzwerte und Konzentrationen für As und Cd in Hamburg (1995)

Element	Beurteilungswert des LAI [ng/m^3]	Waltershof/ Altenwerder [ng/m^3]	Altona/ Steinwerder [ng/m^3]	Kaltehofe (N. Affinerie) [ng/m^3]
As	5	2,5 - 5,5	7,9 - 9,5	11
Cd	1,7	0,5 - 1,0	1,1 - 1,3	4

Alle Daten für das Jahr 1995 stammen aus „Luftreinhaltung in Hamburg“ (1997) von der Umweltbehörde Hamburg; LAI=Länderausschuß für Immissionsschutz

Die höchsten Belastungen für die Elemente As und Cd traten im Bereich der NORD-DEUTSCHE AFFINERIE auf. Die Partikelgrößen bei den Immissionsprobenahmen lagen dabei überwiegend unter $30 \mu\text{m}$, wovon 70-80 % kleiner als $10 \mu\text{m}$ waren. Die EPA (Environmental Protection Agency) hat erkannt, daß sehr kleine Partikel ($< 2,5 \mu\text{m}$) dem Ferntransport unterliegen, und deshalb ein Programm gestartet, in dem die globalen Auswirkungen von regionalen Emissionen kleiner Partikel beobachtet und bei der Planung weiterer Emittenten berücksichtigt werden sollen. Um die Immissionssituation erfassen und beurteilen zu können, stehen je nach Fragestellung verschiedenen Probenahmesysteme zur Verfügung.

4.3.1 Immissionsprobenahme mit High-Volume-Samplern (HVS)

High-Volume-Sampler (HVS) wurden für repräsentative Immissionsprobenahmen zur nachfolgenden chemischen Analyse der Luftstaub-Inhaltsstoffe in Gebieten mit geringer Schadstoffbelastung verwendet. KRIEWS (1992) setzte den von DANNECKER und NAUMANN (1980) entwickelten und von der Fa. STRÖHLEIN vertriebenen HVS-Gerätetyp mit der Bezeichnung HVS 1 bei Monitoring-Probenahmen auf Helgoland, der Meßstation Westerheversand und auf der Forschungsplattform Gullfaks C in der nördlichen Nordsee ein. Dort wurden vom Jahr 1986 an über einen Zeitraum von mehreren Monaten Probenahmen mit wöchentlichen Filterwechseln auf Quarzfaser-Planfiltern des Typs MK 360 mit einer effektiven Filterfläche von $471,4 \text{ cm}^2$ durchgeführt. Im HVS 1 können je nach Filterwiderstand des eingesetzten Filtermaterials konstante Volumenströme zwischen 50 und $120 \text{ m}^3/\text{h}$ gefördert werden. Bei Quarzfaserfiltern wird auf einen konstanten Volumenstrom von $100 \text{ m}^3/\text{h}$ geregelt, so daß innerhalb einer Woche ein Volumen von max. 16800 m^3 beprobt wird.

Die Filtrationseinheit besteht aus einem Filterkopf, der in einer kunststoffbeschichteten Schutzhaube untergebracht ist. Die Meßluft wird mit einem Saugaggregat durch einen wabenförmigen Vorabscheider an der Unterseite der Schutzhaube und anschließend durch den Filter, der sich im Filterkopf befindet, gesogen. Zur Abtrennung definierter Partikelgrößen kann der Filterkopf mit dem Schlitzdüsenimpaktor 230 der Fa. SIERRA INSTRUMENTS (USA) ausgerüstet werden.

Der SIERRA-Impaktor besteht aus mehreren Abscheidestufen, die in der Weise angeordnet sind, daß die im Luftstrom transportierten Aerosole zunächst durch Schlitzdüsen beschleunigt und die Strömungslinien anschließend umgelenkt werden. Können die Partikel auf Grund ihrer Massenträgheit der Umlenkung nicht folgen, werden sie auf den Prallflächen abgeschieden. Die Abscheidung definierter Partikelgrößen im Impaktor, aufgrund der unterschiedlichen aerodynamischen Durchmesser (AD), ist von der Geometrie der jeweiligen Trennstufe abhängig.

Die Klassenbreiten der auftretenden Aerosole werden als aerodynamische Durchmesser ($D_{ae,50}$) angegeben, bei denen die Abscheideeffektivität 50 % beträgt. Die Trenndurchmesser und weitere charakteristische Parameter des SIERRA-Impaktors sind für zwei Volumendurchsätze (68 und 30 m³/h) bei 25 °C und 1,013 bar in Tab. 32 aufgeführt.

Tab. 32: Trenndurchmesser ($D_{ae,50}$) und charakt. Kenngrößen des SIERRA-Impaktors 230 ^[1]

Stufe	$D_{ae,50}$ ^[2]	$D_{ae,50}$	Schlitzbreite	Schlitzlänge gesamt	Düsenlänge	Abstand Düse zu Stauplatte
	bei 30 m ³ /h	bei 68 m ³ /h				
	[µm]	[µm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]
1	10,6	7,2	0,396	110,5	0,635	0,318
2	4,6	3,0	0,163	123	0,127	0,191
3	2,6	1,5	0,091	123	0,127	0,191
4	1,3	1,0	0,045	123	0,127	0,191
5	0,70	0,5	0,025	123	0,127	0,191

[1] HASTER, 1992, [2] RICHTER (1998)

Das Monitoring von Immissionssituationen führt regelhaft zu einem hohen Probenaufkommen, was zwangsläufig eine sehr große Analysenanzahl bedingt. Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie erwies sich zur Lösung einer solchen analytischen Aufgabenstellung als besonders geeignet. Für die Röntgenfluoreszenzanalysen am Spektrometer X-LAB wurden aus dem HVS-Filter mit einer belegten Filterfläche von 471,4 cm² Teilfilter mit einer Fläche von 8,04 cm² (32 mm Durchmesser) ausgestanzt, was einem Anteil von 1,7 % entspricht. Für die Entnahme einer so kleinen und für den HVS-Filter repräsentativen Teilprobe ist daher die homogene Verteilung der Partikel und deren Staubinhaltsstoffe über die gesamte Fläche des Filters eine wichtige Voraussetzung.

Homogenitätsuntersuchungen an Quarzfaserfiltern von HVS-Probenahmen

Untersuchungen von HAUPT (1994) an Quarzfaser-Filtern MK 360, die in einem High-Volume-Sampler des Typs HVS 1 auf der meteorologischen Meßplattform des Geomatikums in Hamburg mit Aerosol beaufschlagt wurden, zeigten eine Abnahme der Elementgehalte von der Filtermitte zum Filterrand. Bei diesen Probenahmen war auf dem Filterkopf die Impaktorstufe 1 des SIERRA-Impaktors aufgesetzt worden, um eine Vorabscheidung der Partikel > 10 µm zu gewährleisten. Aus einem Filter mit einem Durchmesser von 257 mm, durch den innerhalb von 8 Tagen ein Volumen von ca. 10000 m³ strömte, wurden aus der Filtermitte und in zwei konzentrisch angeordneten Ringen 23 Teilfilter ausgestanzt und mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer analysiert. Ein Teil der Filter wurde anschließend chemisch aufgeschlossen und die Elementbelegungen mit der AAS bzw. ICP-AES überprüft. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der RFA und den naßchemischen Analysen war sehr gut.

Es wurde eine Abnahme der Elementgehalte von der Mitte zum Rand des Filters in der folgenden Reihenfolge bestimmt (die Werte in Klammern geben die Abnahme in Prozent an):

Fe (57) > Mn (51) > Ca (43) > Cu (42) > Mg (40) > K (38) > Ni (24) > Zn (24)

Alle aufgeführten Elemente kommen entweder im Grobstaub oder in der variablen Fraktion vor, wobei die Grobstaubelemente eher im vorderen Teil der Reihe auftreten. Es wurde eine Erklärung gefunden, welche dieses Phänomen beschreibt. Der aufgesetzte Impaktor zwingt die Luftmasse durch die Mitte des Filterkopfes und verhindert so eine homogene Anströmung der Partikel. Auch bei gleicher Ansauggeschwindigkeit über die gesamte Filterfläche können die Grobstaubpartikel wegen ihrer Masseträgheit nicht so schnell umgelenkt werden und treten dadurch vermehrt in der Filtermitte auf. Feinstaubpartikel hingegen werden homogener über die gesamte Filterfläche abgeschieden. Ist die Ansauggeschwindigkeit in der Mitte des Filters höher als am Rand (siehe auch Kapitel 3.3.3), wird der hier beschriebene Effekt noch verstärkt und wirkt sich auch auf die feineren Partikel aus. Die Homogenität innerhalb jedes einzelnen Filterringes war für alle Elemente ausreichend gut. Die Standardabweichungen lagen je nach Elementbelegung und Nachweisstärke der RFA zwischen 5 und 10 %.

Um eine möglichst homogene Elementverteilung über die gesamte Filterfläche zu erhalten, mußte in weitergehenden Untersuchungen bestimmt werden, bei welchen Impaktorstufen des Impaktors SIERRA 230 die notwendige Homogenität erreicht wird. Dazu wurden im August und September 1994 ebenfalls auf der meteorologischen Plattform des Geomatikums in Hamburg parallele Probenahmen mit jeweils drei HVS-1 Geräten der Fa. STRÖHLEIN durchgeführt. Die Probenahmezeiten betragen 24 Stunden (an den Wochenenden 60 Stunden).

Als Filtermaterialien kamen neben den Quarzfaserfiltern MK 360 der Fa. MUNKTELL FILTER AB auch Membranfilter SM 11303 aus Cellulosenitrat der Fa. SARTORIUS zum Einsatz. Da die Probenahmen mit den Quarzfaser- und Membranfiltern bezüglich der Homogenitätsuntersuchungen die gleichen Ergebnisse lieferten, sollen hier nur die Quarzfaserfilter betrachtet werden. Der Durchsatz lag für beide Filtermaterialien zwischen 26 und 30 m³/h. In Tab. 33 sind die Filterproben der HVS-Probenahme mit den zugehörigen Probenahmeparametern aufgeführt. Es wurden jeweils drei Filter gleichzeitig belegt, wobei bei jedem Filter eine unterschiedliche Impaktorstufe vorgeschaltet wurde.

Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung kann geklärt werden, welche Impaktorstufe eine homogene Elementverteilung über den gesamten HVS-Filter liefert. Zusätzlich wird mit Hilfe der ermittelten Elementbelegungen von parallel beprobten Filtern bestimmt, wie groß der Anteil jedes analysierten Elementes in den einzelnen Größenklassen ist. Impaktorstufe "0" bedeutet, daß bei der Probenahme mit diesen Filtern kein Impaktor vorgeschaltet und somit die Anströmung über die gesamte Filterfläche homogen war. Es wurde angenommen, daß der Filter ohne Impaktorstufe den Gesamtstaub wiedergibt.

Tab. 33: Parameter der HVS-Probenahme auf dem Geomatikum in Hamburg (Aug./Sep. 94)

Filter	Tag der Probenahme	Dauer der Probenahme [h]	Volumen der Probenahme [m ³]	Staubgehalt [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Impaktor -stufe	Windrichtung
GQ 1	29.08.	24	-	-	0	SSW
GQ 2	29.08.	24	623	19,2	0	SSW
GQ 3	29.08.	24	639	21,0	0	SSW
GQ 4	30.08.	24	-	-	3	75% uml, 25% O
GQ 5	30.08.	24	614	17,7	3	75% uml, 25% O
GQ 6	30.08.	24	594	17,8	3	75% uml, 25% O
GQ 7	31.08.	24	576	29,3	0	O
GQ 8	31.08.	24	592	25,0	2	O
GQ 9	31.08.	24	612	19,8	3	O
GQ 10	01.09.	24	587	51,5	0	SOO
GQ 11	01.09.	24	663	46,8	1	SOO
GQ 12	01.09.	24	577	32,3	4	SOO
GQ 13	Blindfilter	-	-	-	-	-
GQ 15	02.09.	60	1742	27,4	0	SSW
GQ 16	02.09.	60	1740	24,2	2	SSW
GQ 17	02.09.	60	1666	18,8	4	SSW

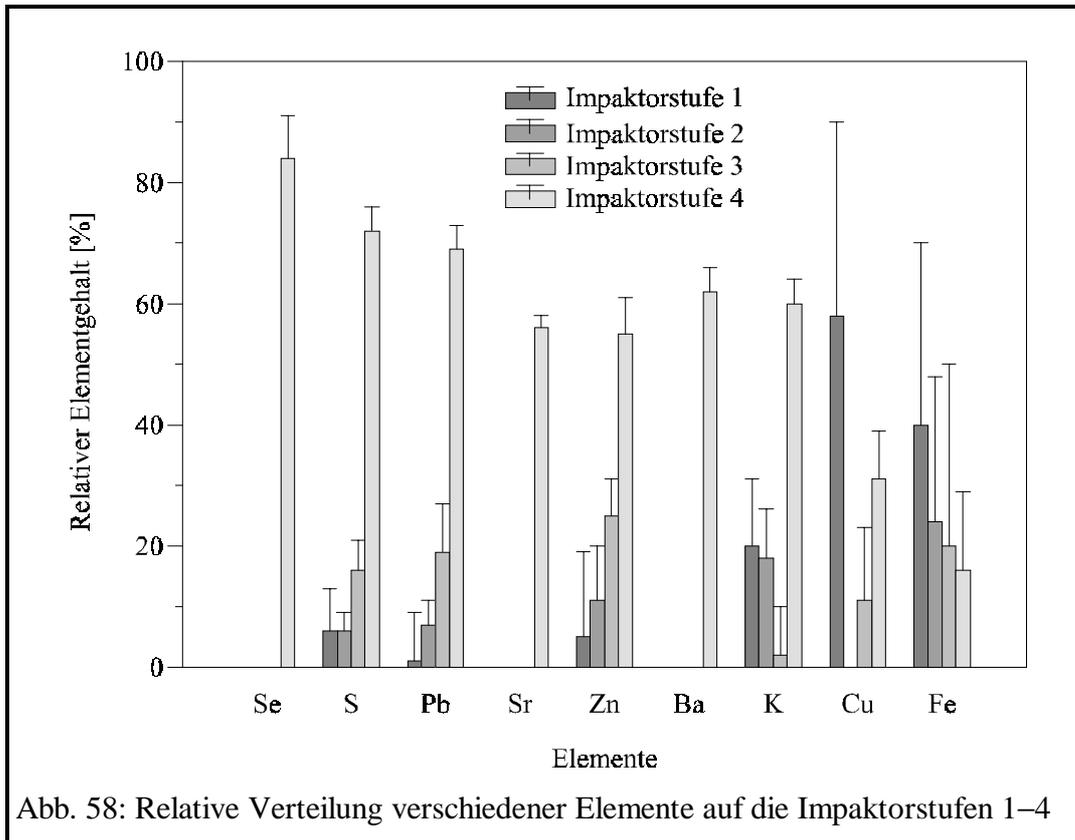
Der Filter GQ 13 wurde nicht belegt und diente als Blindfilter. Die belegten Proben GQ 1 und GQ 4 wurden als Reserve zurückgehalten und nicht analysiert. Auffällig sind die erhöhten Staubgehalte bei südlichen Windrichtungen und ganz besonders bei Winden aus Südosten. Dies läßt sich dadurch erklären, daß südöstlich vom Probenahmeort auf dem Geomatikum der Großteil der Hamburger Industrie entlang der Elbe angesiedelt ist.

Aus den belegten Quarzfaserfiltern wurden jeweils 35 Teilfilter mit Durchmessern von 32 mm ausgestanzt: einer aus der Filtermitte und 6, 12 und 16 aus drei konzentrisch angeordneten Kreisflächen im Abstand von 38 mm, 71 mm und 109 mm zur Filtermitte. Von den 35 ausgestanzten Teilfiltern eines jeden HVS-Filters wurden insgesamt 13 Teilfilter am Röntgenfluoreszenzspektrometer analysiert. Zu den 13 analysierten Teilfilter gehörten der Teilfilter aus der Mitte des HVS-Filters und jeweils 4 gegenüberliegende Teilfilter von jedem Kreisring.

Für einen Methodenvergleich wurden nach den Analysen am Röntgenfluoreszenzspektrometer ausgewählte Teilfilter aufgeschlossen und mit dem ICP-AES-Spektrometer SPECTROFLAME der Fa. SPECTRO A. I. vermessen. Weiterhin wurden von RICHTER (1998) zusätzliche Teilfilter mit 10 mm \varnothing aus den selben HVS-Filtern ausgestanzt und für Analysen mittels Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS genutzt. RICHTER fand bei dem durchgeführten Methodenvergleich anhand der Elemente Mn, Cu und Pb eine außerordentlich gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von allen vier Methoden.

Die im folgenden gezeigten Ergebnisse der Untersuchungen der in Tab. 33 aufgeführten HVS-Filter wurden mit Hilfe der RFA-Daten erstellt. Zunächst erfolgte für jedes Element mit Hilfe der ermittelten Elementbelegungen der einzelnen Teilproben die Berechnung der Gesamtbelegungen der HVS-Filter. Aus den berechneten Gesamtbelegungen für die Impaktorstufen 0 – 4 wurden unter der Annahme, daß die Impaktorstufe 0 (*kein* Impaktor) den gesamten Staub repräsentiert, die relativen Anteile der Elementgehalte in den einzelnen Impaktorstufen 1, 2, 3 und 4 ermittelt.

Für die Bestimmung der Gesamtbelegung jedes Elementes in den 4 Impaktorstufen wurde der Mittelwert über die gesamte Fläche des HVS-Filters berechnet. Durch die inhomogene Elementverteilung der Elemente, wie z. B. Cu und Fe, die zu einem hohen Prozentsatz in der Grobstaubfraktion vorkamen, ergaben sich Standardabweichungen von bis zu 30 %. Abb. 58 veranschaulicht diese relativen Anteile der Impaktorstufen mit den zugehörigen Standardabweichungen, die sich aus der Berechnung der Gesamtbelegung für die Elemente Se, S, Pb, Sr, Zn, Ba, K, Cu und Fe ergaben.



Die Reihenfolge der gezeigten Elemente ist nach ihrem Abscheideverhalten in den verschiedenen Größenklassen gewählt worden. So verschieben sich die Anteile für die Elemente in Abb. 58 von links nach rechts zunehmend vom Feinstaub zum Grobstaub. Für die Elemente Se, S, Pb, Sr, Zn, Ba und K liegt der überwiegende Anteil der Elementbelegung im Bereich von $D_{ae,50} < 1,3 \mu\text{m}$ (Impaktorstufe 4).

Wird die Grenze zwischen Feinstaub und Grobstaub nach CHEREMISINOFF bei einer Partikelgröße von $2,5 \mu\text{m}$ gesetzt, so kann man die Elementgehalte der Impaktorstufen 3 und 4 zum Feinstaub und die Anteile der Impaktorstufen 1 und 2 zum Grobstaub zählen.

Für das hier beprobte urbane Aerosol bedeutet dies, daß die Elemente Se, S, Pb und Zn zur Feinstaubfraktion gehören, wobei Zn auch mit einem Anteil von 20 % im Grobstaub zu finden ist. Bei Sr und Ba liegt der Anteil im Feinstaub ebenfalls über 50 %, bei den anderen Impaktorstufen waren für diese beiden Elemente keine Bestimmungen möglich. K läßt sich zu 40 % im Grobstaub und zu 60 % im Feinstaub wiederfinden. Die Elemente Cu und Fe gehören mit einem Anteil von mehr als 50 % zum Grobstaub. Um zu bestimmen, bei welcher vorgeschalteten Impaktorstufe des Impaktors SIERRA 230 eine homogene Elementverteilung über die gesamte Filterfläche des HVS-Filters vorliegt, wurden von den HVS-Filtern GQ 6, GQ 7, GQ 8, GQ 9,

GQ 10, GQ 11 und GQ 12 die Elementbelegungen des zentralen Teilfilters und der drei konzentrisch angeordneten Kreisflächen bestimmt. Die Elementbelegungen des zentralen Teilfilters wurden als Bezugswerte genommen und mit denen der drei Kreisflächen verglichen. Dadurch konnte für jedes Element eine radiale Änderung seiner Belegung von der Filtermitte zum Filterrand des HVS-Filters ermittelt werden. Die relativen Änderungen der Belegung von der Filtermitte (Radius = 0) zum Filterrand (Radius = 109 mm) bei Verwendung der verschiedenen Impaktorstufen sind für die Elemente Se, S, Pb, Sr, Zn, Ba, K, Cu und Fe in Abb. 59 dargestellt.

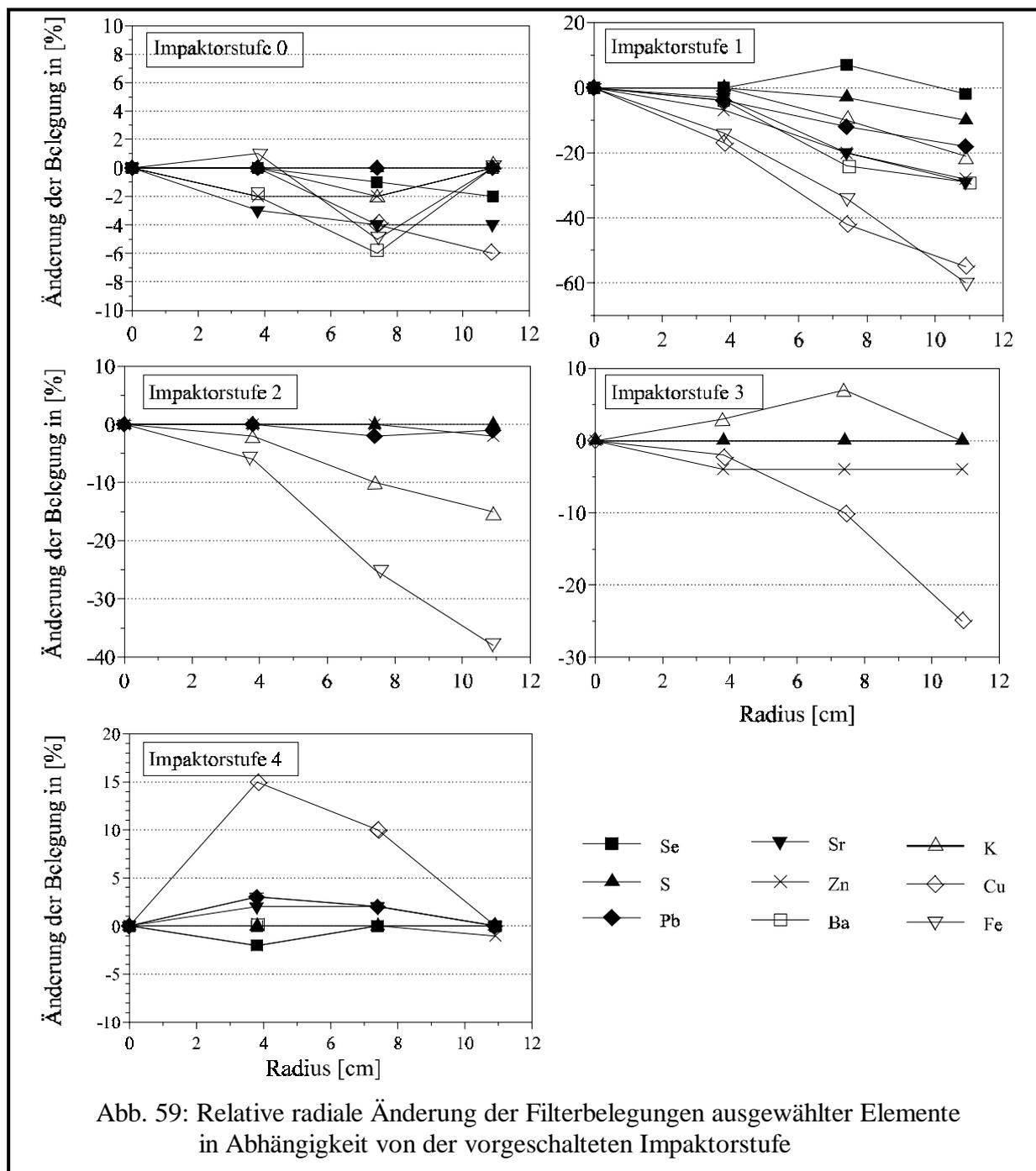


Abb. 59: Relative radiale Änderung der Filterbelegungen ausgewählter Elemente in Abhängigkeit von der vorgeschalteten Impaktorstufe

Ohne einen vorgeschalteten Impaktor (Impaktorstufe 0) ergab sich für alle Elemente eine ungestörte Anströmung auf den Filter und somit eine relativ homogene Abscheidung über die gesamte Filterfläche. Die Belegungen am Filterranda waren um maximal 6 % geringer als in der Filtermitte. Diese Abweichungen stammten vermutlich von unterschiedlichen Ansauggeschwindigkeiten, hervorgerufen durch den zentriert am Filterkopf angebrachten Absaug Schlauch des HVS-Gerätes. Bei Verwendung der Impaktorstufe 1 wurden lediglich Partikel mit einem $D_{ae,50} > 10,6$ vorabgeschieden, wodurch noch genügend Grobstaubpartikel auf die Filteroberfläche gelangten. Es ist zu erkennen, daß die Elementbelegungen für alle Elemente zum Filterranda hin deutlich abnahmen. Für die analysierten Elemente ergab sich folgende Reihe, wobei die prozentuale Abnahme der Elementgehalte in Klammern wiedergegeben wird:

Fe (60) > Cu (55) > Sr (29), Ba (29) > Zn (28) > K (21) > Pb (18) > S (10) > Se (2)

Diese Reihe bestätigt und erweitert die Daten von HAUPT (1994). Es konnte festgestellt werden, daß die Abnahme für Elemente aus der Grobstaubfraktion bei der Impaktorstufe 1 wesentlich größer ist als für Elemente aus der Feinstaubfraktion.

Bei der Impaktorstufe 2 wurden Partikel mit einem $D_{ae,50} > 4,6$ μm vorabgeschieden. Dadurch war die Abnahme der Elementbelegung zum Rand des HVS-Filters hin nicht mehr so ausgeprägt wie bei Verwendung der Impaktorstufe 1. Dennoch fand sich für Elemente aus der Grobstaubfraktion, wie z. B. Fe, eine Abnahme von 38 %. Für Kalium betrug die Abnahme immerhin noch 15 %; für die Elemente S, Pb und Zn lagen die Abweichungen unterhalb von 3 % und damit im Bereich des Meßfehlers. Bei vorgeschalteter Impaktorstufe 3 (Vorabscheidung für Partikel mit $D_{ae,50} > 2,6$ μm), gelangten nur noch sehr geringe Mengen der Grobstaubelemente auf das Filter. Cu zeigte hier die größte Abnahme von 25 %. Für die Elemente S und Zn lagen die Abweichungen unterhalb von 5 %.

Die homogenste Elementverteilung wurde unter Verwendung der Impaktorstufe 4 erzielt. Hier gelangten nur noch Feinstaubpartikel mit einem $D_{ae,50} < 1,3$ μm auf den Filter. Dementsprechend lagen die Abweichungen der Elementbelegungen über die gesamte Filterfläche mit Ausnahme von Cu unterhalb von 3 %. Das Element Cu war mit einem Gewichtsanteil von 30 % in der Feinstaubfraktion enthalten und zeigte ein auffälliges Abscheideverhalten auf dem HVS-Filter, was für andere Feinstaubpartikel in geringerem Maße ebenfalls bestimmt wurde. Dieses auffällige Abscheideverhalten bei den Feinstaubpartikeln äußerte sich in einer Zunahme der Elementbelegungen im zweiten und dritten Kreisring des HVS-Filters. Dies kann durch Abprallen (bounce-off) der Feinstaubpartikel von der Filteroberfläche verursacht worden sein, was zu einer kraterähnlichen Partikelverteilung über die Filterfläche führte.

4.3.2 Immissionsprobenahme mit Low-Volume-Samplern (LVS)

Neben High-Volume-Samplern (HVS), die bei Langzeitprobenahmen mit hohen Volumendurchsätzen eingesetzt werden, fanden auch Low-Volume-Sampler (LVS) für Probenahmezeiten von 2 Stunden bis zu 24 Stunden und einem Durchsatz von ca. 4 m^3/h Verwendung. Als Filtrationseinheit wurden in dieser Arbeit Probenahmeköpfe nach LASKUS (1980) eingesetzt. Der Probenahmekopf nach LASKUS besteht aus einer Stützplatte für das verwendete Quarzfaser-Filtermaterial MK 360 mit einem Durchmesser von 50 mm und einem auf den Filter aufgesetzten Tubus mit einer Ansaugöffnung von 27 mm Durchmesser. Die beprobten Luftvolumina werden kopfüber von unten angesogen und über eine dünne, dem Tubus vorgeschaltete Platte umgelenkt, so daß grobe Partikel (> 100 μm) nicht auf den Filter gelangen.

Während einer Meßkampagne in Nebra (Sachsen-Anhalt) in der Zeit vom 09.04. bis zum 29.05.1997 wurden mit der LVS-Probenahmeeinheit 50 Tagesproben mit einem mittleren Durchsatz von 3,8 m³/h genommen. Der Filterwechsel erfolgte in der Regel vormittags. Die Aerosolproben, die auf Quarzfaserfiltern MK 360 gesammelt wurden, dienten der gravimetrischen Staubmassenbestimmung während der Meßkampagne. Das beprobte Luftvolumen und die aus der gravimetrisch bestimmten Gesamtstaubbelegung umgerechnete Gesamtstaubkonzentration in [µg/m³] sind für die 50 Filterproben im Anhang in Tab. A17 aufgeführt. Nach der gravimetrischen Bestimmung der Filterbelegung wurde aus der Mitte der 50 homogen belegten Filterproben jeweils eine repräsentative Teilprobe mit einem Durchmesser von 32 mm ausgestanzt und mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB analysiert. Die blindwertkorrigierten Elementbelegungen in [ng/cm²] wurden für jede Immissionsprobe mit Hilfe der effektiven Filterfläche von 12,56 cm² und dem beprobten Luftvolumen [m³] in Elementkonzentrationen [ng/m³] umgerechnet und in Tab. A17 aufgeführt.

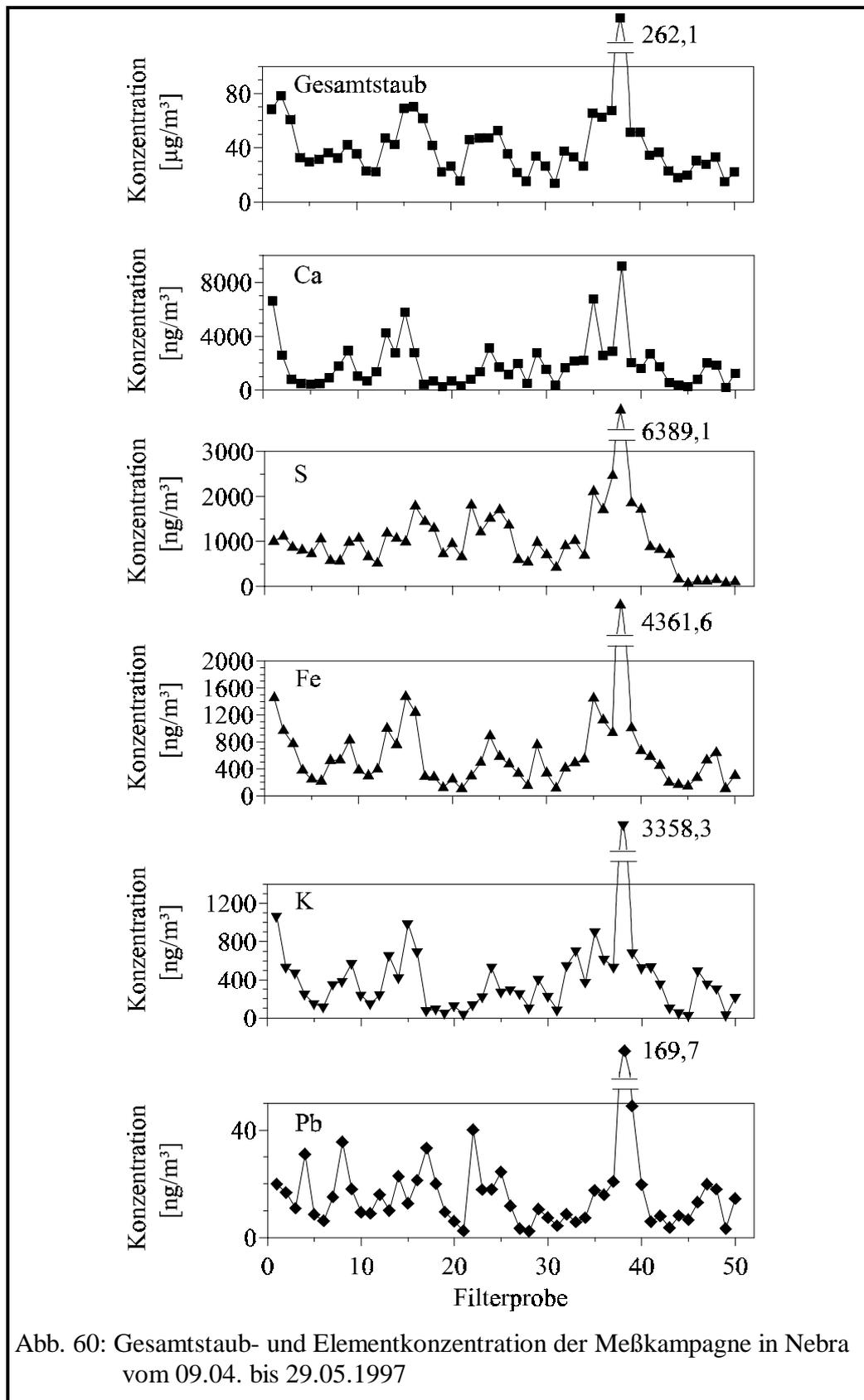
In Abb. 60 sind die gravimetrisch bestimmten Gesamtstaubkonzentrationen in [µg/m³] und die mit Hilfe der RFA erhaltenen Elementgehalte in [ng/m³] für die Elemente mit den höchsten Konzentrationen grafisch dargestellt.

Bei der Filterprobe Nr. 38 wurde sowohl eine extrem hohe Gesamtstaubkonzentration als auch sehr hohe Elementkonzentrationen bestimmt. Der Filter Nr. 38 wurde am Freitag, den 16.05.1997, um 11:40 Uhr eingelegt und zeigte bereits nach ca. 10 Stunden Probenahme eine so hohe Aerosolbelegung, daß danach kein weiteres Probevolumen mehr durchgesogen werden konnte. Dennoch ergab sich auch bei dieser Filterprobe eine gute Übereinstimmung zwischen der gravimetrisch bestimmten Gesamtstaubkonzentration und den spektrometrisch bestimmten Elementkonzentrationen. Stellt man für jede Filterprobe die aufsummierten Elementgehalte denen der gravimetrisch bestimmten Gesamtstaubkonzentration gegenüber, so erhält man ein mittleres Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,8493$ und einen mittleren Korrelationskoeffizienten von $r = 0,9216$.

Neben den für eine Immissionsprobenahme charakteristischen Elementen wie z. B. Ca, S, Fe, K und Ti, können u. a. auch Elemente, die toxische Eigenschaften besitzen und daher von besonderem Interesse sind wie z. B. Pb, Co, Sb und Se, mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB quantitativ analysiert werden (siehe Tab. A17). Für Elementkonzentrationen, die unterhalb der Nachweisgrenze lagen, wurde in Tab. A17 „< Wert der Nachweisgrenze“ angegeben. Die Nachweisgrenzen (NWG) in [ng/m³] für die Bestimmung der Elementgehalte in den Immissionsproben mit Hilfe des Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB wurden aus den Nachweisgrenzen (NWG) in [ng/cm²] (s. Tab. 19 / Kapitel 3.4.5) unter Berücksichtigung der effektiven Filterfläche (A) und des beprobten Luftvolumens (V) wie folgt berechnet:

$$NWG [ng / m^3] = \frac{NWG [ng / cm^2] \cdot A [cm^2]}{V [m^3]} \quad (56)$$

Es wurde eine effektive Filterfläche von 12,56 cm² und ein beprobtes Luftvolumen von 90 m³ zugrunde gelegt.



4.3.3 Immissionsprobenahme mit dem Beta-Staubmeter

Bisher wurden ausschließlich Probenahmesysteme beschrieben, die einen manuellen Filterwechsel erfordern. Ein automatisch arbeitendes Probenahmesystem ist das Beta-Staubmeter der Fa. VEREWA / DURAG, das zur filtrierenden Probenahme mit nachfolgender radiometrischer Staubgehaltsbestimmung eingesetzt wird. Eine ausführliche Beschreibung der Grätekomponenten des Beta-Staubmeters, das in den Ausführungen F-701 (Durchsatz: 1 m³/h), F-703 (Durchsatz: 3 m³/h) und F-707 (Durchsatz: 7 m³/h) erhältlich ist, gibt REICH (1984).

Die Anströmung der Partikel erfolgt über ein gerades Metallrohr mit Längen von bis zu zwei Metern und einem Durchmesser von 12 mm, an dessen Ende ein Probenahmekopf, ähnlich dem des Filterkopfes nach LASKUS, montiert ist. Durch das Probenahmerohr wird die zu beprobende Luftmasse angesogen und in die Probenahmeeinheit geführt. Der Staubanteil des Rauchgases wird hier auf einem Filterband aus Glasfasern abgeschieden und nach beendetem Probenahmeintervall automatisch zur Bestimmung der Staubmasse weitertransportiert. Diese erfolgt über die gemessene Schwächung der Strahlungsintensität einer ¹⁴C-Betastrahlungsquelle. Die Probenahme wird bei einem konstanten Volumenstrom durchgeführt, so daß mit der voreingestellten Probenahmezeit auf das beprobte Gesamtvolumen und somit auf den Staubgehalt in [mg/m³] umgerechnet werden kann.

SPOHR berichtete 1982 über kontinuierliche radiometrische Staub- und Schwermetallkonzentrationsmessungen in der Außenluft mit Hilfe eines Beta-Staubmeters F-703, das mit niederenergetischen Radionuklidquellen wie z. B. ²⁴¹Am, ¹⁰⁹Cd oder ²³⁸Pu für die Bestimmung der Elementgehalte in Partikeln mittels energiedispersiver RFA ausgerüstet wurde. Problematisch waren die hohen Blindwerte des Glasfaser-Filterbandes (siehe Kapitel 4.2) und die hohen Nachweisgrenzen bei Verwendung von Radionukliden als primäre Strahlungsquellen.

Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, daß bei der Probenahme mit dem Beta-Staubmeter die Gefahr einer Kontamination der Filterbänder besteht, wenn die üblichen Metallrohre verwendet werden und keine zusätzlichen Schutzvorrichtungen eingebaut sind. Eine nachgeschaltete quantitative Elementanalyse der auf dem Filterband abgeschiedenen Aerosole ist dadurch kaum mehr möglich. Setzt man aber Glasrohre oder polierte Rohre aus Edelstahl (besser noch aus Titan) ein und verkleidet die Probenahmekammer von Innen außerdem noch mit Kunststoffplatten, kann eine Kontamination der Filterbänder nahezu ausgeschlossen werden. Bei zusätzlicher Verwendung der hochreinen Quarzfaser-Filterbänder MK 370 als Abscheidemedium wird eine nachgeschaltete quantitative Elementanalyse der Aerosolproben möglich.

Die Zykluszeiten können frei vorgewählt werden und sollten bei Immissionsprobenahmen in Abhängigkeit vom Probenahmeort sinnvollerweise zwischen 30 Minuten und 6 Stunden liegen. Es gilt jedesmal einen Kompromiß zwischen der benötigten zeitlichen Auflösung der Probenahme und den noch detektierbaren Elementgehalten zu finden. Durch die automatische Beprobung mit dem Beta-Staubmeter können in kürzester Zeit sehr viele Proben gesammelt werden. Eine schnelle Analysenmethode, wie sie die Röntgenfluoreszenzspektrometrie darstellt, eignet sich bei einem so hohen Probenaufkommen hervorragend für die nachgeschaltete quantitative Multielementanalyse.

Die in Tab. 19 aufgeführten Nachweisgrenzen der einzelnen Elemente in $[\text{ng}/\text{cm}^2]$ lassen sich unter Berücksichtigung der effektiven Filterfläche (A) und des beprobten Luftvolumens (V) nach Gleichung (56) aus Kapitel 4.3.2 in die Nachweisgrenzen $[\text{ng}/\text{m}^3]$ für die Bestimmung der Elementkonzentrationen in der Umgebungsluft umrechnen. Zur Bestimmung des Gesamtfehlers bei der Bestimmung der Elementkonzentrationen in $[\text{ng}/\text{m}^3]$ muß nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz sowohl der Fehler der Messung der Elementgehalte mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) als auch der Fehler der Volumenbestimmung ($Vol.$) nach Gleichung (57) berücksichtigt werden:

$$s = \sqrt{s_{RFA}^2 + s_{Vol.}^2} \quad (57)$$

Es war weiterhin von Interesse, wie der Fehler bei der Probenahme durch das Beta-Staubmeter zu bewerten ist, inwieweit also die Ergebnisse von Beta-Staubmeter-Probenahmen mit den Ergebnissen von anderen Systemen für Kurzzeitprobenahmen, z. B. dem LVS-Gerät, übereinstimmen. Zur Klärung dieser Frage wurden in der Zeit vom 09.10. bis zum 21.10.1996 insgesamt 15 parallele Probenahmen mit einem Beta-Staubmeter F-703 und einem LVS-Gerät am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Die Probenahme mit dem LVS-Gerät erfolgte auf Quarzfaser-Planfiltern MK 360 mit 6, 18 und 66 Stunden Sammelzeit, wobei immer ein konstanter mittlerer Durchsatz von $4,0 \text{ m}^3/\text{h}$ erreicht wurde. Die Probenahme mit dem Beta-Staubmeter fand auf Quarzfaser-Filterbändern MK 370 mit voreingestellten Zykluszeiten von 6 Stunden und einem konstanten Volumenstrom von $3 \text{ m}^3/\text{h}$ statt.

Die Staubgehaltsbestimmung bei der LVS-Probenahme wurde gravimetrisch mit der elektronischen Filterwaage M5P der Fa. SARTORIUS durchgeführt. Die Wägung der eingesetzten Quarzfaserfilter MK 360 mit einem Durchmesser von 50 mm erfolgte jeweils nach zwei-stündiger Konditionierung bei ca. $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und 55 % relativer Luftfeuchtigkeit. Aus den gravimetrisch ermittelten Belegungen konnten unter Bezug auf die Probenahmehvolumen die Staubkonzentrationen in $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ berechnet werden. Die radiometrische Staubmassenbestimmung und die automatische Ausgabe der Staubkonzentrationen in $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ auf einen PC erfolgte beim Beta-Staubmeter unter Berücksichtigung der Probenahmedauer von 6 h und dem Durchsatz von $3 \text{ m}^3/\text{h}$. Für den direkten Vergleich der beiden Systeme bei den 18- und 66-Stunden-Probenahmen wurden die entsprechenden Sechs-Stunden-Werte vom Beta-Staubmeter aufsummiert. Abb. 61 zeigt für beide Probenahmesysteme die ermittelten Verläufe des Gesamtstaubgehaltes während der vergleichenden Probenahme vom 09.10. bis zum 21.10.1996.

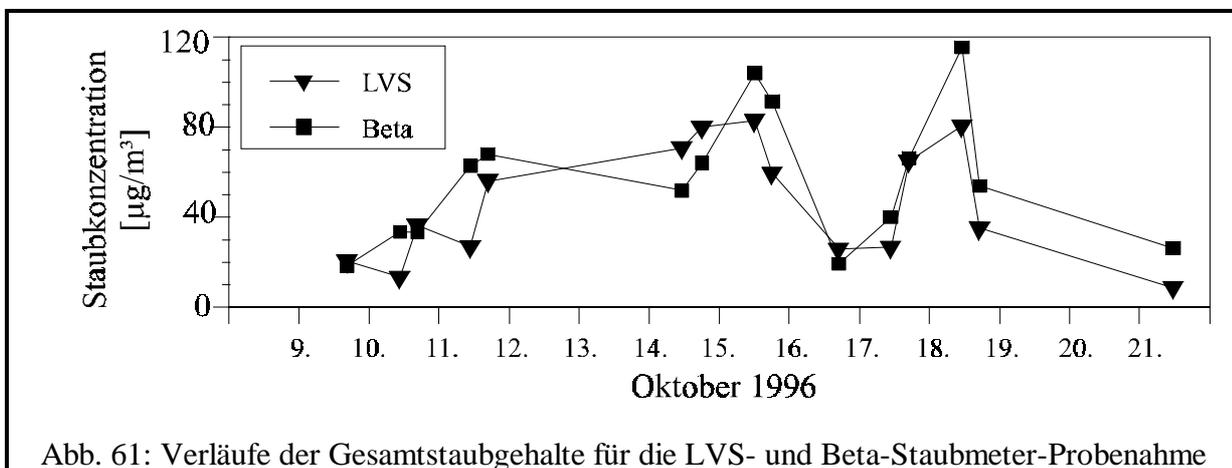


Abb. 61: Verläufe der Gesamtstaubgehalte für die LVS- und Beta-Staubmeter-Probenahme

Die Probenahmeparameter und die bestimmten Staubkonzentrationen sind für beide Probenahmesysteme in Tab. 34 aufgeführt.

Tab. 34: Parameter der vergleichenden Probenahme zwischen LVS und Beta-Staubmeter

Filter		Laufzeit		Probenahmevervolumen		Staubgehalt	
Datum	Nr.	LVS	Beta-Staub*	LVS	Beta-Staub*	LVS	Beta-Staub*
1996		[h]	[h]	[m ³]	[m ³]	[µg/m ³]	[µg/m ³]
9-Okt	1	18,0	18,0	73,5	54,0	20,5	18,5
10-Okt	2	6,0	6,0	23,9	18,0	13,5	33,6
10-Okt	3	18,0	18,0	74,5	54,0	36,4	33,3
11-Okt	4	6,0	6,0	24,2	18,0	27,0	62,8
11-Okt	5	66,3	66,0	271,2	198,0	56,1	68,0
14-Okt	6	6,0	6,0	24,4	18,0	70,8	52,0
14-Okt	7	18,0	18,0	72,4	54,0	79,9	64,0
15-Okt	8	6,0	6,0	23,4	18,0	82,9	103,9
15-Okt	9	18,0	18,0	72,1	54,0	59,5	91,5
16-Okt	10	18,0	18,0	73,3	54,0	25,9	19,4
17-Okt	11	6,0	6,0	23,1	18,0	26,8	40,0
17-Okt	12	18,0	18,0	74,7	54,0	64,9	66,3
18-Okt	13	6,0	6,0	23,8	18,0	80,6	115,4
18-Okt	14	66,3	66,0	264,0	198,0	35,2	54,0
21-Okt	15	5,0	6,0	20,9	18,0	8,7	26,2

* Beta-Staub = Beta-Staubmeter, die Probenahme erfolgte immer in Sechs-Stunden-Zyklen

Mit beiden Probenahmesystemen wurde ein ähnlicher Verlauf für die Gesamtstaubkonzentration ermittelt, was die Vergleichbarkeit zwischen der gravimetrischen und der radiometrischen Methode belegt. Trägt man die mit dem LVS-Gerät ermittelten Staubkonzentrationen gegen die vom Beta-Staubmeter ausgegebenen Werte in einem x/y-Diagramm auf und führt eine Regressionsanalyse durch, so erhält man für die Wertepaare $n = 15$ einen Korrelationskoeffizienten von $r = 0,8035$. Der Grenzwert für r ($0,99; f = 15-2$) beträgt 0,64. Folglich besteht zwischen den beiden Methoden ein hochsignifikanter Zusammenhang. DANNECKER und REICH (1983) fanden bei vergleichenden Probenahmen mit einem modifizierten Beta-Staubmeter 703/7 ($7 \text{ m}^3/\text{h}$) und einem High-Volume-Sampler (HVS-1) für $n = 41$ Wertepaare einen Korrelationskoeffizienten von $r = 0,96$ (Grenzwert für r ($0,99; f = 41-2$) = 0,42).

Nach Aufsummierung der Staubgehalte aus Tab. 34 für beide Probenahmesysteme ergab sich für die Werte vom Beta-Staubmeter eine Überbestimmung von 23,3 % gegenüber den Ergebnissen der LVS-Probenahme. Zur Prüfung der Meßgenauigkeit des Beta-Staubmeters wurde zunächst die Referenzfolie RE 3.0 dreimal radiometrisch vermessen. Der Istwert von $1,842 \pm 0,022 \text{ mg}$ absolut stimmte mit dem Sollwert, der als Toleranzbereich von 1,746 bis 1,866 mg absolut angegeben wurde, gut überein. Bei einem angenommenen Probenahmevervolumen von 18 m^3 (Zykluszeit 6 h bei $3 \text{ m}^3/\text{h}$ Volumendurchsatz) entsprechen die 1,866 mg einer Staubmasse von $102,3 \text{ µg}/\text{m}^3$ und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die Staubkonzentrationen, die bei der vergleichenden Immissionsprobenahme vorlagen.

Für einen weiteren Test wurde im Labor die Belegung von einem Quarzfaserfilter MK 370, der mit realem Aerosol belegt war, durch Differenzwägung bestimmt. Anschließend wurde die Belegung desselben Filters radiometrisch am Beta-Staubmeter ermittelt. Die gravimetrisch bestimmte Massenbelegung betrug $782,3 \pm 34,6 \mu\text{g}$. Mit dem Beta-Staubmeter wurde eine Belegung von $717,5 \pm 29,5 \mu\text{g}$ ermittelt, was einer Abweichung von 8,2 % entsprach.

Die Versuche mit Referenzmaterialien haben gezeigt, daß die Meßgenauigkeit des Beta-Staubmeters für die Bestimmung der hier vorliegenden Staubgehalte ausreichend ist. Die Abweichungen der Meßergebnisse bei der vergleichenden Probenahme mit dem LVS-Gerät müssen daher von der Probenahme selbst herrühren. Eine mögliche Fehlerquelle ist die unterschiedliche Anströmung der Aerosole bei den Probenahmesystemen. Beim LVS-Gerät befindet sich der Filter direkt im Probenahmekopf, und die Partikel können nach einer Umlenkung der Strömungslinien nahezu ungehindert die Filterfläche erreichen. Beim Beta-Staubmeter müssen die Partikel erst den Probenahmekopf und das senkrecht verlaufende Metallrohr passieren, bevor sie auf dem Filterband im Probensammler abgeschieden werden.

Bei einem Rohrdurchmesser von 12 mm und einem Durchsatz von $3 \text{ m}^3/\text{h}$ beträgt die Strömungsgeschwindigkeit im Metallrohr 7,37 m/s. Daraus läßt sich eine REYNOLDS-Zahl von $Re = 5886$ errechnen. Bei $Re > 4000$ ist eine Strömung turbulent. Dies führt zu vermehrten Wandstößen der Partikel an der Rohrrinnenseite. Dadurch können die Partikel aus dem Luftstrom unkontrolliert an der Rohrwandung abgeschieden, aber auch wieder von der Rohrwandung losgerissen werden. Eine laminare Strömung erhält man bei $Re < 2300$, was bei einem Durchsatz von $3 \text{ m}^3/\text{h}$ bedeutet, daß der Innendurchmesser des Rohres $> 30,8$ mm sein müßte.

Zufällige Fehler bei der Staubmassenbestimmung ergeben sich u. a. aus der Probenhandhabung und können zu falschen Ergebnissen führen. Bei der radiometrischen Methode wird die beaufschlagte Filterfläche ohne Verluste vom Probenmaterial automatisch vermessen. Bei der gravimetrischen Methode hingegen werden die Filter vor der Wägung vielen Arbeitsschritte unterworfen, wodurch Probenverluste und fehlerhafte Staubbestimmungen auftreten können.

4.4 Emissionsprobenahmen

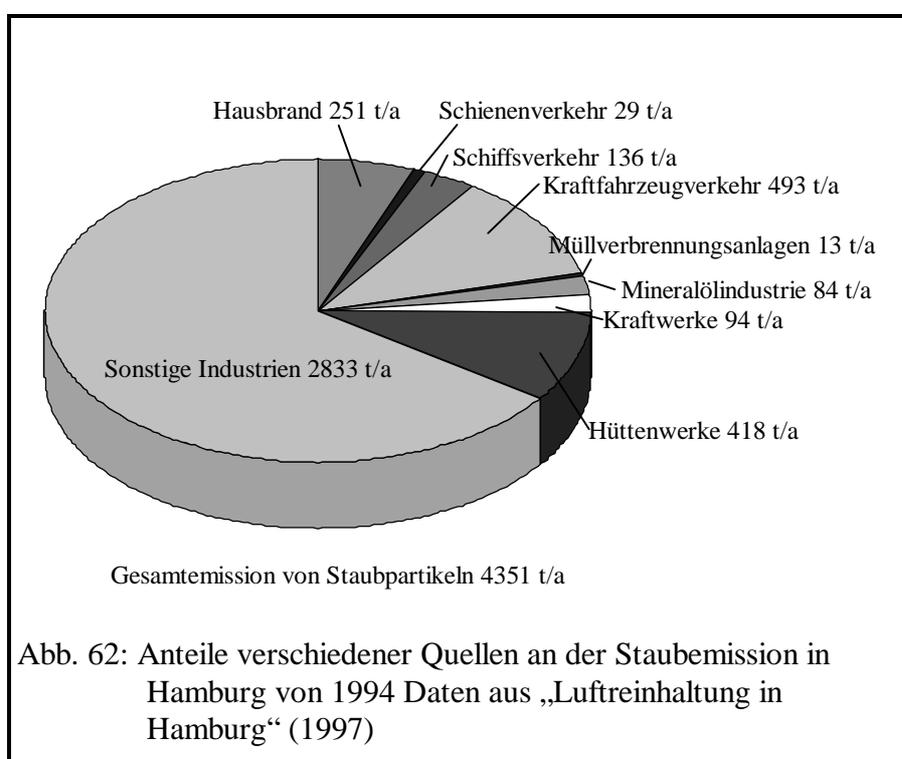
Zur allgemeinen Luftbelastung tragen verschiedene Emittenten, wie z. B. die Industrie, das Gewerbe und Kleingewerbe, der Hausbrand und der Verkehr bei. Daten aus dem Bericht der Hamburger Umweltbehörde über „Luftreinhaltung in Hamburg“ von 1997 zeigen, welchen Anteil die verschiedenen Verursacher an der gesamten Emission von Partikeln haben. In Abb. 62 sind die Beiträge der verschiedenartigen Emittenten an den Staubemissionen in Hamburg für das Jahr 1994 in Höhe von insgesamt ca. 4351 t/a dargestellt. Unter den Bereich Industrie fallen u.a. Anlagen zur Müllverbrennung, Kraftwerke, Hüttenbetriebe und Anlagen der Mineralölindustrie sowie kleinere Betriebe wie Schiffs- und Luftwerften, Hafenumschlagsbetriebe oder Brauereien.

Anthropogene Quellen emittieren einen Großteil der in Aerosolen vorkommenden Spurenele-

mente z. B. durch thermische Prozesse, wie sie in metallurgischen Betrieben, Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen, usw. stattfinden. Schwermetalle wie Mn, Cu, Zn, Cd und Pb verdampfen bei den Hochtemperaturprozessen und bilden beim Kondensieren Partikel mit Durchmessern von 0,2 – 0,4 μm . Aufgrund ihrer geringen Größe können diese Partikel bis in den Alveolarraum der Lunge vordringen (REITER und PÖTZEL, 1985).

Untersuchungen von NACHTWEYH (1996)

haben gezeigt, daß die Partikelgrößen im Reingas von Müllverbrennungsanlagen zwischen 0,05 bis 1 μm liegen und eine Log-Normalverteilung mit negativer Schiefe aufweisen, wobei Häufigkeitsmaxima von 0,1 bis 0,2 μm auftreten. FAHLKE (1994) gibt für den bei der Verbrennung von Kohle entstehenden Flugstaub eine charakteristische bimodale Korngrößenverteilung an. Das erste Maximum liegt bei 0,1 μm und enthält die Elemente As, Se, Sb, Cd, Ni, Zn und Hg. Die zweite Fraktion mit dem Maximum zwischen 1,0 und 10 μm enthält die Elemente Al, Si, Fe, Na, Mg und K und macht 99 % der Gesamtmasse des bei der Kohleverbrennung emittierten Staubes aus. Die flüchtigen Stoffe aus metallurgischen Prozessen reichern sich vorzugsweise an der Oberfläche feinsten Teilchen an und bilden Partikel, von denen 50 – 70 Massenprozent kleiner als 2,5 μm sind. Um eine bessere Einschätzung der Herkunft von Elementen in Aerosolen treffen zu können, sind in Tab. 35 Elementgehalte verschiedener Quellen angegeben.



Tab. 35: Elementgehalte verschiedener natürlicher und anthropogener Staubquellen in ppm

Element	Erdkruste ¹	Seesalz ²	Reingasstaub der Hamburger Müllverbrennungsanlagen ³	Reingasstaub der Müllverbrennungsanlage Stapelfeld ⁴
Al	81300	-	10000	-
As	1,8	-	189	135
Ca	36300	11600	17000	-
Cd	0,008	-	2050	3455
Cr	100	-	137	167
Cu	55	-	3070	2099
Fe	50000	-	4920	-
K	25900	11000	126000	100799
Mg	20900	36900	13900	-
Mn	950	-	238	932
Na	28300	306000	52600	95390
Ni	75	-	87	157
Pb	13	-	29700	28039
Sb	0,02	-	3080	2011
Se	0,005	-	704	999
Si	277000	-	-	-
Sn	2	-	7270	543
V	135	-	-	43
Zn	70	-	116000	55343

^{1,2} MASON und MOORE (1982), ³ DANNECKER et al. (1988), ⁴ BERGER (1990)

Detaillierte Angaben über den Beitrag verschiedener anthropogener Quellen zur Emission von Spurenelementen geben STEIGER (1991) und KRIEWS (1992). Aus Tab. 35 wird deutlich, daß die Emissionen von Spurenmetallen wie As, Cu, Ni, Sb, V, Cd, Pb und Zn aus anthropogenen Quellen deutlich größer sind als die Emissionen aus natürlichen Quellen.

4.4.1 Grenzwerte und Vorschriften

Für die Emission von partikelgebundenen Spurenelementen aus industriellen Anlagen gibt es Grenzwerte, die für Deutschland in der 17. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (17. BImSchV) vom 23.11.1990 zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BImSchG) und in der „Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft / TA Luft)“ vom 27.02.1986 festgelegt sind. Die Emissionsgrenzwerte nach der 17. BImSchV von 1990 gelten für Verbrennungsanlagen von Abfällen und ähnlichen brennbaren Stoffen. Unter § 5 Abs. 1 Nr. 3 der 17. BImSchV heißt es weiterhin, „daß kein Mittelwert, der über die jeweilige Probenahmezeit gebildet ist, die in Tab. 36 angegebenen Emissionsgrenzwerte überschreiten darf.“

Tab. 36: Emissionsgrenzwerte nach der 17. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (1990)

Elementgruppen	Emissionsgrenzwerte [mg / m ³]
Cd und Tl und deren Verbindungen	als Summe < 0,05
Hg und seine Verbindungen	als Summe < 0,05
As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, V und deren Verbindungen	als Summe < 0,5

Für einzelne Parameter, wie den Gesamtstaub, organische Stoffe, gasförmige anorganische Chlorverbindungen usw., werden nach § 5 Abs. 1 Nr. 1 und 2 der 17. BImSchV sowohl für Tagesmittelwert als auch für Halbstundenmittelwerte Emissionsgrenzwerte vorgeschrieben. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer Überprüfung der Einhaltung der in Tab. 36 angegebenen Emissionsgrenzwerte anhand von Halbstundenmittelwerten. Zu beachten ist, daß sich die Emissionsgrenzwerte immer auf einen Volumengehalt an Sauerstoff von 11 vom Hundert (11 % Bezugssauerstoffgehalt) beziehen.

Weiterhin wird in § 11 Abs. 5 der 17. BImSchV vorgeschrieben: „Der Betreiber hat auf Verlangen der zuständigen Behörden Massenkonzentrationen der Emissionen nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 und Nr. 4 kontinuierlich zu messen, wenn geeignete Meßeinrichtungen verfügbar sind.“ Diese Anforderungen der 17. BImSchV gelten für Altanlagen seit dem 1. März 1994. In Ermangelung eines geeigneten Gerätes zur kontinuierlichen Kontrolle der Einhaltung von Emissionsgrenzwerten nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 werden bisher lediglich Stichproben auf Quarzfaserplanfiltern gesammelt. Die Filter werden mit Hilfe einer Absaugsonde in das Abgas verbracht („in stack“-Verfahren). Dieses Verfahren kann eine dauerhafte Überwachung emittierender Anlagen nicht gewährleisten.

Die EUROPÄISCHE UNION hat 1994 für Müllverbrennungsanlagen Emissionsgrenzwerte festgelegt, die doppelt so hoch sind wie die Grenzwerte in der 17. BImSchV. Diese Grenzwerte der EU sollen nach neuen Plänen denen der 17. BImSchV angepaßt werden.

Für Betreiber emittierender Anlagen, die keine Verbrennungsanlagen sind, wie zum Beispiel metallurgische Betriebe, gilt die „Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft / TA-Luft“ vom 27.02.1986. In ihr werden unter Abs. 3.1.4. Emissionsgrenzwerte für die Massenkonzentration von staubförmigen anorganischen Stoffen im Abgas festgelegt, die auch beim Vorhandensein mehrerer Stoffe derselben Klasse nicht überschritten werden dürfen (siehe Tab. 37).

Tab. 37: Emissionsgrenzwerte nach der TA-Luft (1986)

Elementgruppen	Emissionsgrenzwerte [mg / m ³]
Klasse I (bei einem Massenstrom ≥ 1 g/h) Cd, Hg und Tl und deren Verbindungen	als Summe oder einzeln: 0,2
Klasse II (bei einem Massenstrom ≥ 5 g/h) As, Co, Ni, Se, Te und deren Verbindungen	als Summe oder einzeln: 1
Klasse III (bei einem Massenstrom ≥ 25 g/h) CN, Cr, Cu, F, Mn, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Sn, V und deren Verbindungen	als Summe oder einzeln: 5

Die TA-Luft unterteilt die Elemente in drei Klassen, wobei auch Elemente wie Se, Te, Pt, Pd und Rh enthalten sind, die in der 17. BImSchV nicht genannt werden. Die Emissionsgrenzen der einzelnen Klassen liegen bei der TA-Luft um den Faktor 4 –10 über den Grenzwerten der 17. BImSchV. Durch die höheren Grenzwerte der TA-Luft gegenüber der 17. BImSchV wird deutlich, daß Anlagen zur Verbrennung von Abfällen einer strengeren Überwachung unterliegen als verarbeitende Industrien.

Die Probenahme aus strömenden Gasen mit Absaugsonden wird durch verschiedene Einflußgrößen beeinträchtigt und sollte unter Berücksichtigung der VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 (1975) durchgeführt werden.

Ein entscheidender Faktor im Hinblick auf eine repräsentative Probenahme ist die Probenahmestelle für die Entnahme eines Teilvolumenstromes aus dem Abgaskanal. Eine Absaugung unmittelbar hinter einem Krümmer oder einer Abzweigung ergibt infolge der auftretenden Partikelentmischung eine fehlerhafte Probenahme (BOHNET 1967). Die Probenahme sollte deshalb in einer Entfernung des achtfachen Kanaldurchmessers stromabwärts einer vorhergehenden Krümmung, Abzweigung oder Verjüngung und in einer Entfernung des zweifachen Kanaldurchmessers vor einer derartigen Störstelle erfolgen (US-Umweltbehörde EPA, Environmental Protection Agency, Methode 1).

Die Strömungslinien innerhalb des Gaskanals verlaufen nicht immer parallel und haben über den gesamten Kanalquerschnitt auch nicht immer die gleiche Geschwindigkeit. Mit Hilfe eines sog. PRANDTLschen Staurohres wird vor der eigentlichen Probenahme ein Geschwindigkeitsprofil des Kanals aufgenommen, um signifikante Punkte zu ermitteln, an denen Proben genommen werden sollten. Bei größeren Meßquerschnitten muß wegen der ungleichmäßigen Feststoffverteilung im Strömungskanal eine Aufteilung in gleichgroße Teilflächen erfolgen, aus denen mehrere Teilgasströme abgesaugt werden. Die Sondenöffnung muß mit der gesamten Fläche senkrecht zu den Strömungslinien stehen, so daß das anströmende Gas direkt hineingeführt wird. Unmittelbar hinter der Sondenöffnung befindet sich ein Filterhalter mit einem Planfilter aus Quarzfasern, auf dem die partikelgebundenen Bestandteile abgeschieden werden.

In der Methode 5 der amerikanischen Umweltbehörde EPA von 1977 wird vorgeschrieben, die Partikelabscheidung auf einem Planfilter mit Hilfe eines vorgeschalteten Zyklons durchzuführen, wobei der Planfilter außerhalb des Kamins angeordnet sein muß. Die filtergängigen Stoffe sollen mit Hilfe von gekühlten IMPINGER-Waschflaschen erfaßt werden. In ähnlicher Weise wird ein Probenahmesystem zur Messung der Gesamtemission von partikelgebundenen und filtergängigen Metallen und Halbmetallen in der Richtlinie VDI 3868 (1992) vorgeschlagen. Zur Abscheidung der partikelgebundenen Metalle können demnach wahlweise Planfilter aus Fasermaterialien oder mit Quarzwatte gestopfte Filterhülsen eingesetzt werden. Die filtergängigen Anteile sollen mit Hilfe von drei hintereinandergeschalteten Frittenwaschflaschen, die mit Absorberlösungen gefüllt sind, aufgenommen werden.

4.4.2 Problematik der Emissionsprobenahme aus strömenden Gasen

Neben der Probenahmestelle beeinflusst das Probenahmeverfahren die Meßergebnisse ganz entscheidend. Die Probenahme an emittierenden Anlagen wird im allgemeinen isokinetisch durchgeführt. Dabei wird mit einer Nulldrucksonde über eine Regel- und Steuerungseinheit die Absauggeschwindigkeit an die Gasgeschwindigkeit im Abgaskanal angepaßt, so daß eine geschwindigkeitsgleiche Probenahme erfolgt. Die von der Fa. PAUL GOTHE (Bochum) gebaute Sonde und Isokinetikregelung zur isokinetischen Probenahme nimmt sowohl den statischen Druck innerhalb der Sonde als auch den statischen Druck im Rauchgaskanal auf und regelt die Absaugleistung über eine Stellklappe so ein, daß die Druckdifferenz Null beträgt (DÜWEL und DANNECKER, 1983).

Die Gasströme im Kanal haben im allgemeinen keine konstante Geschwindigkeit. Bei Anlagen, die im Chargenbetrieb arbeiten, hat man es zum Teil mit schnell wechselnden Volumenmengen und Strömungsgeschwindigkeiten zu tun. Die neu aufgebaute elektronische Regel- und Steuerungskomponente der Fa. PAUL GOTHE ermöglicht die Geschwindigkeitsanpassung in weniger als einer Sekunde. Wie wichtig eine isokinetische Probenahme sein kann, zeigt Abb. 63.

Bei einer isokinetischen Probenahme werden die partikulären Bestandteile aus dem Reingas, den Strömungslinien folgend, in die Sonde gesogen.

Bei einer unterkinetischen Probenahmeführung ist die Absauggeschwindigkeit in der Sonde geringer als die Gasgeschwindigkeit im Abgaskanal. Dadurch kommt es an der Sondenöffnung zu einem Staudruck, und die Strömungslinien werden zum Teil nach außen um die Sonde gelenkt. Größere und schwerere Partikel, die dieser Umlenkung nicht folgen können, fliegen weiter geradeaus und werden auf dem Filter abgeschieden. Diese zusätzliche Abscheidung führt zu einer Überbestimmung der Elementgehalte im Reingas.

Die dritte dargestellte Möglichkeit ist eine überkinetische Probenahme, die zur Ablenkung der Strömungslinien in die Sonde führt, wodurch mehr Volumen in die Sonde gelangt. Die schwereren Partikel wiederum können der Umlenkung der Strömungslinien nicht folgen und fliegen an der Sondenöffnung vorbei. Dies führt zu einem Minderbefund im beprobten Teilvolumen, verglichen mit dem tatsächlichen Elementgehalt im Reingaskanal.

Nach BOHNET (1973) treten Fehlbestimmungen für Partikel $< 2 \mu\text{m}$ nicht auf, da diese eine geringe Sinkgeschwindigkeit besitzen. Ist eine isokinetische Probenahme nicht möglich, und liegen die Partikeldurchmesser im beprobten Gasstrom unterhalb von $2 \mu\text{m}$, wird eine leicht überkinetische Probenahme mit einem Faktor von 1,1 zur Gasgeschwindigkeit im Abgaskanal empfohlen (GAST und KRAMM, 1986).

Ein weiterer kritischer Punkt sind die Partikelverluste innerhalb der Probenahmesonde durch Abscheidung von Partikeln an den Rohrwandungen. Selbst bei isokinetischer Probenahme kommt es für Partikel mit einem Aerodynamischen Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$ bei freien Strömungsgeschwindigkeiten von $6 - 20 \text{ m/s}$ innerhalb der Probenahmesonden zu Verlusten von bis zu 80% .

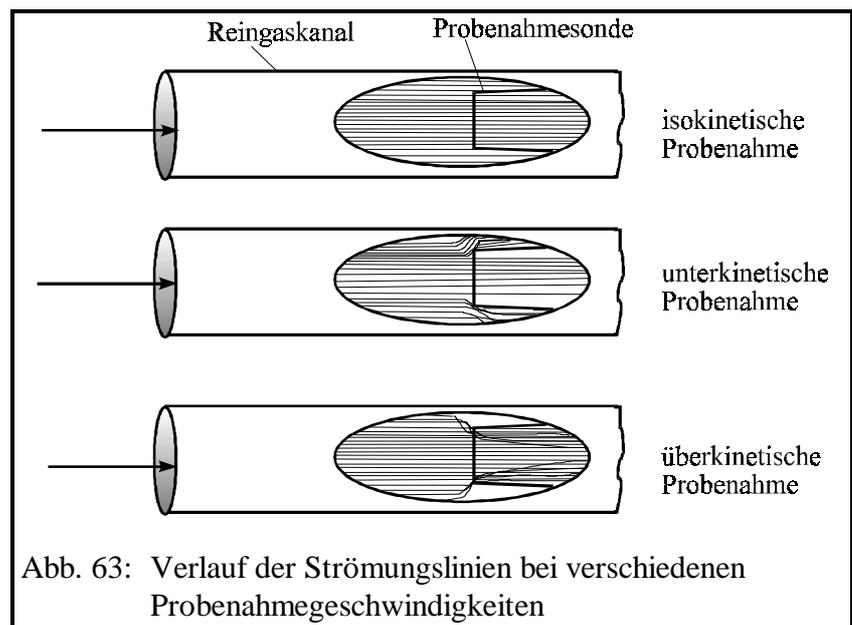


Abb. 63: Verlauf der Strömungslinien bei verschiedenen Probenahmegeradeheiten

Der Einsatz eines sog. Hüllrohres („shrouded probe“), das auf die Ansaugöffnung der Sonde gesetzt wird, reduziert die Verluste bei dieser Partikelgröße auf ca. 20% . Durch die aufgesetzte Hülle, die in ihrer Dimension den Probenahme- und Sondenparametern angepaßt sein muß, werden die Strömungslinien gleichförmig, und gröbere Partikel ($> 5 \mu\text{m}$) geraten in der Sondenöffnung nicht in chaotische Flugbahnen. Umfangreiche Untersuchungen von MC FARLAND und RODGERS (1993) ergaben bei der Emissionsprobenahme mit Hilfe der „shrouded probe“ im Vergleich zur rein isokinetischen Probenahme für Partikel $> 5 \mu\text{m}$ eine Reduzierung der Partikelverluste an den Rohrwandungen innerhalb der Sonde um den Faktor 2.

Für Partikel mit einem Durchmesser von 15 μm wurden die Verluste von 50 % auf ca. 25 % reduziert. Bei 10 μm -Teilchen erfolgte eine Reduzierung der Wandverluste von 36 % auf etwa 18 % und bei 5 μm -Teilchen von 10 % auf nur noch 5 %. Für Partikelgrößen unterhalb von 5 μm werden die Wandverluste sowohl beim Einsatz der „shrouded probe“ als auch bei rein isokinetischer Probenahme ohne „shrouded probe“ vernachlässigbar klein. Die an der Müllverbrennungsanlage in Stapelfeld (MVA Stapelfeld) beprobten Reingase enthalten fast ausschließlich Partikel mit einem optisch ermittelten Durchmesser von maximal 2 μm , so daß keine Wandverluste in der Probenahmesonde auftreten.

4.4.3 Abscheidung partikulärer und gasförmiger Schwermetalle auf Filtern

Partikel können bei den für die Emissionsprobenahme verwendeten Quarzfaserfiltern durch unterschiedliche Effekte abgeschieden werden. Faserfilter fungieren als Tiefbettfilter und haben eine deutlich höhere Beladungskapazität als Membranfilter (Porenfilter), die hinsichtlich der Filtrationseigenschaften einem Oberflächenfilter mehr entsprechen (siehe Kapitel 4.2).

Es gibt verschiedene Mechanismen, über die Partikel an einem Faserfilter abgeschieden werden können:

- Partikel, die einen größeren Durchmesser als den freien Abstand zwischen zwei Filterfasern haben, werden durch den Siebeffekt abgeschieden. Dieser Effekt ist relativ unbedeutend, da der mittlere Abstand zwischen zwei Fasern mehrere μm betragen kann.
- Eine wichtige Rolle spielt die Abscheidung über Impaktion, also über die Masseträgheit der Partikel. Partikel mit einer hohen Masse sind zu träge, um dem Luftstrom zu folgen, der beim Absaugen des Probenvolumens um die Fasern gelenkt wird. Die Partikel prallen dann, ihrer ursprünglichen Bahn folgend, auf eine Faser. Die Impaktion nimmt mit erhöhter Strömungsgeschwindigkeit, größeren Partikeln und kleineren Faserdurchmessern zu.
- Ein weiterer Mechanismus zur Abscheidung der Partikel ist die Interzeption. Dieser Sperr-effekt beschreibt die Absorption kleiner Partikel, die der Umlenkung des Luftstromes zwar folgen können, aber mit den Filterfasern in Kontakt kommen und dann aufgrund der VAN-DER-WAALSchen Wechselwirkungen an ihnen haften bleiben. Auch hier steigt die Abscheidung mit zunehmendem Partikeldurchmesser sowie kleinerem Faserquerschnitt und -abstand.
- Partikel mit einem Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ folgen den Strömungslinien und können mit Hilfe der BROWNSchen Molekularbewegung über Diffusion an die Fasern gelangen. Die Wahrscheinlichkeit der Abscheidung über Diffusion steigt mit kleiner werdender Strömungsgeschwindigkeit und geringerem Durchmesser von Partikeln und Fasern. Dieser Effekt kann für Partikel $< 0,5 \mu\text{m}$ durch elektrostatische Wechselwirkungen noch verstärkt werden, wenn durch Reibung des Gases an den Fasern Ladungstrennungen auftreten.

Trägt man den Abscheidegrad gegen die Partikelgröße auf, so erhält man bei Partikelgrößen zwischen 0,2 und 0,3 μm ein Minimum für den Abscheidegrad. Die Abscheidung durch Interzeption setzt erst bei größeren Partikeln ein, und die Abscheidung über Diffusion läuft für größere Partikel einem Minimum entgegen (LEE und LIU, 1980).

Die Abscheideeffektivität von Faserfiltern nach dem (DOP)-Test wird daher mit einem künstlich erzeugten monodispersen Aerosol der Partikelgröße 0,3 µm bestimmt und liegt für die meisten industriell hergestellten Faserfilter über 99,99 %.

Diese Abscheideeffektivität gilt nicht für gasförmige Metalle und Metalloide, die einen filtergängigen Anteil ausmachen können. Die filtergängigen Verbindungen der zu bestimmenden Spurenelemente gehen somit der Gehaltsbestimmung durch Filtration verloren. Filtergängige Metalle und Metalloide sind z. B. As und As₄O₆; Cd und CdCl₂; PbCl₂; Hg und HgCl₂; Zn und ZnCl₂. In Tab. 38 sind die Siedepunkte für einige Metalle, deren Oxide und Chloride bei Normaldruck (1013 mbar) aufgeführt. Oberhalb der angegebenen Temperaturen gehen diese Verbindungen in den gasförmigen Zustand über oder werden sublimiert. Teilweise verflüchtigen sich die Elemente schon vor Erreichen des Siedepunktes, da sie bereits bei niedrigeren Temperaturen einen gewissen Dampfdruck aufweisen.

Tab. 38: Siedepunkte von Metallen und Metalloiden bei 1013 mbar

Metall	Siedepunkt [°C]	Oxide	Siedepunkt [°C]	Chloride	Siedepunkt [°C]
As	subl. > 613	As ₂ O ₃	312	AsCl ₃	130
Cd	765	CdO	subl. > 1559	CdCl ₂	960
Co	2870	CoO	-	CoCl ₂	1049
				CoCl ₃	-
Cr	2672	Cr ₂ O ₃	4000	CrCl ₃	subl. > 1300
Cu	2567	Cu ₂ O	disspr. > 1800	CuCl	1490
		CuO	-	CuCl ₂	disspr. > 993
Hg	356	Hg ₂ O	disspr. > 100	Hg ₂ Cl ₂	400
		HgO	disspr. > 500	HgCl ₂	302
Mn	1962	MnO ₂	-	MnCl ₂	1190
Ni	2732	NiO	-	NiCl ₂	subl. > 973
Pb	1740	PbO ₂	disspr. > 290	PbCl ₂	950
Sb	1750	Sb ₂ O ₃	subl. > 1550	SbCl ₃	283
Sn	2260	SnO	-	SnCl ₂	652
		SnO ₂	subl. > 1800-1900	SnCl ₄	114
Tl	1457	Tl ₂ O	1080	TlCl	720
V	3380	V ₂ O ₃	1750	VCl ₃	149
Zn	907	ZnO	> 2000	ZnCl ₂	732

Daten aus Handbook of Chemistry and Physics, 1978-79

Für Quecksilber werden sowohl in der 17. BImSchV als auch in der TA-Luft Emissionsgrenzwerte vorgeschrieben. Ein Problem bei der Probenahme von Hg ist der große Anteil an filtergängigen Spezies. Quecksilber ist das einzige Metall, das in elementarer Form unter Normalbedingungen flüssig ist. Es besitzt einen sehr hohen Dampfdruck und kommt in der Atmosphäre hauptsächlich als Gas vor. Die Emission von Hg ist immer noch ein Problem z. B. bei Müllverbrennungsanlagen, Zementwerken, Krematorien oder Recyclinganlagen, falls diese keine zusätzlichen Abgasreinigungsstufen in Form von Aktivkohlefiltern besitzen. Quecksilber wird im Gegensatz zu anderen Schwermetallen nicht überwiegend an Partikeln gebunden emittiert, sondern in Abhängigkeit vom Emittenten in unterschiedlichen Bindungsformen vorwiegend gasförmig freigesetzt. Aus Chlor-Alkali-Elektrolyse-Anlagen emittiert Hg überwiegend als elementares gasförmiges Hg⁰, aus Kohlefeuerungsanlagen überwiegend in Form von partikelgebundenem Hg⁰ und aus Müllverbrennungsanlagen als ionisches Hg^{II} in Form von HgCl₂.

Die Probenahme von Hg ist mit dem in Kapitel 5 vorgestellten Probenahmesystem, in dem die partikelgebundenen Elemente auf einem Quarzfaser-Filterband abgeschieden werden, nicht möglich. Für Hg gibt es Probenahme- und Analyseverfahren sowohl für den Immissionsbereich (EBINGHAUS und KOCH 1996) als auch für den Emissionsbereich. So z. B. das kontinuierlich arbeitende Gerätesystem HM-1400 von der Fa. VEREWA. In diesem Gerät werden die Spezies Hg^0 , Hg^{I} und Hg^{II} aus anorganischen oder organischen Hg-Verbindungen zunächst thermisch (bei ca. 800 °C) in die Gasphase überführt. Anschließend wird das ionisch gebundene Quecksilber mit HCl zu HgCl_2 umgesetzt und dieses durch Zugabe von SnCl_2 oder NaBH_4 zu Hg^0 reduziert. Die quantitative Analyse des gasförmigen Hg^0 erfolgt in einem UV-Photometer bei der Wellenlänge 253,7 nm.

DANNECKER et al. (1985) untersuchten die Abscheideeffektivität filtergängiger Metalle in Frittenwaschflaschen und in einem Strahlabsorber. BERGER (1990) bestimmte den filtergängigen Anteil von Metallen und Metalloiden an verschiedenen Anlagen mit Hilfe von kombinierten Abscheidestraßen, bestehend aus Kondensationskeimabsorbern und Frittenwaschflaschen, die hinter dem Quarzfaserplanfilter angeordnet waren. Zur Vermeidung von Kondensation des Rauchgases wurde der Filterhalter auf ca. 140°C beheizt. Die filtergängigen Bestandteile sollten dann in vorgelegten Absorptionslösungen abgeschieden werden. Mit Ausnahme einiger Proben von einer Bleihütte ließen sich bei den Untersuchungen nur sehr geringe filtergängige Anteile bestimmen, wobei die wenigen Meßwerte mit großen statistischen Fehlern behaftet waren. Für das Reingas der Müllverbrennungsanlage in Stapelfeld (MVA Stapelfeld) konnte festgestellt werden, daß die Schwermetalle As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se und Tl, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Anteilen filtergängig waren. BERGER fand für die im Rauchgas transportierten Metalle und Halbmetalle eine ausreichende Abscheidung durch die Quarzfaserplanfilter. Die Abscheideeffektivität von den oben aufgeführten toxischen Elementen und deren Verbindungen an Quarzfaserplanfiltern ist wesentlich höher als bei den üblicherweise verwendeten mit Quarzwolle gefüllten Filterhülsen.

Weitere Laborversuche von BERGER zeigten, daß mit selbst hergestellten Aerosolen erst bei sehr hohen Temperaturen am Filterhalter ein filtergängiger Anteil auftritt. Bei chloridhaltigen Zerstäuberlösungen wurden für einige Elemente recht hohe filtergängige Anteile bestimmt. Für Cd wurde z. B. oberhalb einer Temperatur von 255°C ein filtergängiger Anteil von 25 % erhalten, der bis 355 °C auf 80 % anstieg. Für die Elemente Ni und Cr konnten hingegen keine nennenswerten filtergängigen Anteile nachgewiesen werden. Trotz der leichten Flüchtigkeit von As und seinen Verbindungen wurden für dieses Element nur sehr geringe filtergängige Anteile nach der Abscheidung am Quarzfaserfilter gefunden. Es wurde für gasförmiges As bzw. As_4O_6 sogar ein Rückhalteeffekt durch das Quarzfasermaterial beobachtet (APPEL et al., 1984). Teflonfilter hingegen sind für gasförmiges As_4O_6 und AsH_3 durchlässig (GERMANI und ZÖLLNER, 1988).

BERGER bestimmte für filtergängige Metalle unterhalb einer Filtertemperatur von 220°C lediglich einen Anteil von weniger als 5 %. Zusätzlicher Wasserdampf im Gasstrom reduziert den filtergängigen Anteil nochmals deutlich. Die angeführten Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Filterhalterbacken aus Titan, die auf Temperaturen von maximal 120°C beheizt werden, in Verbindung mit den Quarzfaser-Planfiltern von einer nahezu vollständigen Abscheidung der aus dem Reingas entnommenen Metalle und Halbmetalle ausgegangen werden kann.

5 Entwicklung des automatischen Probenahme- und Analysensystems X-DUST

In der 17. BImSchV sind für die Emissionen einer Reihe von toxischen Elementen aus industriellen Anlagen Grenzwerte festgelegt, deren Einhaltung anhand von Probenahmen überwacht werden müssen (s. 4.4.1). Die Probenahme hat dabei nach dem „Stand der Technik“ möglichst alle 30 Minuten zu erfolgen, um Halbstundenwerte zu erhalten. Bisher werden für eine im Labor nachfolgende Elementanalytik stichprobenartige Handprobenahmen durchgeführt, wobei dies in der Regel zweimal im Jahr nach Voranmeldung beim Betreiber geschieht. Eine kontinuierliche und lückenlose Überwachung der Emission von toxischen Schwermetallen im Reingas ist dadurch nicht möglich. Dies gilt insbesondere für Anlagen, die diskontinuierlich oder in wechselndem Chargenbetrieb arbeiten.

Neben der Überwachung der vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte können mit Hilfe der kontinuierlichen Bestimmung von Elementkonzentrationen in den emittierten Partikelströmen auch Störungen und Unregelmäßigkeiten im Ablauf des Betriebes erkannt und korrigiert werden. Dies kann dem Betreiber nützliche und wichtige Informationen für eine Verbesserung seines Anlagenbetriebes liefern. Mit Hilfe einer „Online“ durchgeführten Elementanalyse vor Ort wäre es weiterhin möglich, bei auftretenden Unregelmäßigkeiten in den laufenden Betrieb einzugreifen und dadurch eine Art Prozeßsteuerung durchzuführen. Es ist somit von großem Interesse, ein automatisch arbeitendes Probenahme- und Analysensystem zu entwickeln, das die hohe Anzahl von Proben, die wegen der geforderten Halbstundenwerte anfallen, direkt vor Ort kontinuierlich analysieren kann.

Für die kontinuierliche Bestimmung von Elementgehalten in Emissionen werden in der neueren Literatur verschiedene Methoden vorgeschlagen. Sie sollen hier nur kurz erwähnt werden, da keines der bisher entwickelten Gerätesysteme zufriedenstellende Ergebnisse erbracht hat.

SELTZER und GREEN stellten 1994 ein Probenahme- und Analysensystem für die kontinuierliche Überwachung von Metallemissionen vor, bei dem ein Teilvolumenstrom aus dem Rauchgas entnommen und über eine Probenschleife in ein ICP-AES-Gerät verbracht wird. Die Elementanalyse erfolgt dann mit Hilfe der Atomemissionsspektrometrie. Bei hohen Feuchten im Abgas muß eine gezielte Kondensation noch vor der Probenschleife und dem ICP-AES-Spektrometer stattfinden, da das Plasma bei zu hohen Feuchten nicht konstant bleibt. Durch Kondensation der Feuchtigkeit bilden sich Tröpfchen und es kommt schon bei der Probenzufuhr zu Partikelverlusten und damit zu fehlerhaften Konzentrationsbestimmungen.

Eine isokinetische Probenahme mit direkter Probenzufuhr in das ICP-AES-Spektrometer ist kaum möglich, da bei den hohen und zum Teil stark schwankenden Volumenflüssen kein konstantes Plasma erzeugt werden kann. Daher muß eine lange Probenschleife zwischen Teilvolumenstrom und ICP-AES-Gerät geschaltet werden, was ebenfalls zu Partikelverlusten führt. Zusätzlich haben spektrale Interferenzen einen stark negativen Einfluß auf die Meßergebnisse (SELTZER und MEYER 1997 und SELTZER 1998). Neben den spektralen Störungen, den hohen Feuchten im Probengas, den stark schwankenden Probenahmevermögen bei isokinetischer Probenahme und den Partikelverlusten in den Probenschleifen, hängen die Meßergebnisse bei der Atomemissionsspektrometrie mittels ICP-AES von weiteren Parametern ab, die das Plasma ebenfalls in seiner Form, Temperatur oder Stabilität beeinflussen, wie z. B. von der Zusammensetzung und der Konzentration des Probengases.

Einen ähnlichen Ansatz für den Einsatz der optischen Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma bei der direkten Analyse von Emissionen verwendeten TRASSY und DIEMIASZONEK (1995). Sie nutzten jedoch keine Probenschleife, sondern entnahmen aus dem Teilvolumenstrom des Rauchgases einen zweiten Teilvolumenstrom über peristaltische Schlauchpumpen und führten diesen zunächst durch einen Kühler, bevor er in das Plasma gelangte. Hierbei können neben den oben genannten Problemen weitere Fehler bei der Probenahme auftreten, da der zweite Teilvolumenstrom nicht mehr isokinetisch entnommen wird, wodurch eine Trennung von unterschiedlich großen Partikeln auftritt. Größere Partikel werden vermutlich vorabgeschieden, was zu fehlerhaften Gehaltsbestimmungen führt. Zusätzlich können sowohl in den Schlauchpumpen als auch im Kühler erhebliche Partikelverluste auftreten.

Eine direkte Analyse von Partikeln mit der ICP-AES ist nur für Partikel mit einem Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$ möglich. Partikel mit einem größeren Durchmesser werden im Plasma nicht mehr vollständig angeregt. Der Einsatz eines ICP-AES-Systems zur kontinuierlichen Überwachung von Emissionen ist zudem auf Grund des hohen Verbrauchs an Argon auch kostspielig.

PENG et al. beschrieben 1995 eine Methode, die auf der Laserinduzierten-Plasma-Spektrometrie (LIPS) basiert. Energiereiches Licht aus einem gepulsten Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm wird über eine Glasfaseroptik in das zu analysierende Gas verbracht, wo direkt auf den Partikeln ein Plasma erzeugt wird. Die emittierte charakteristische Strahlung der Elemente wird dann über Lichtleiter in einer Photodiode aufgenommen. Das Problem bei dieser Methode sind die schlechten Nachweisgrenzen und die geringe analysierte Probenmenge, da der Laser lediglich eine Fläche von $200 \times 800 \mu\text{m}$ ($= 0,16 \text{ mm}^2$) anregt. NEUHEUSER et al. (1997) erzeugen mit Hilfe eines Nd:YAG-Lasers in ähnlicher Weise ein Plasma auf Partikeln, wobei diese jedoch zuvor auf einem Filtermaterial gesammelt werden, um eine Anreicherung zu erzielen. Die Abscheidung der Partikel auf einem Filtermaterial ermöglicht das Abtasten vorgewählter Filterflächen mit dem Laser.

Die bisher vorgestellten kontinuierlichen Analysenmethoden haben neben ihren individuellen Problemen einen gemeinsamen Nachteil, sie analysieren die Probe nicht zerstörungsfrei. Die Probe ist nach der durchgeführten Analyse nicht mehr vorhanden und kann in strittigen Fällen nicht nochmals mit anderen Referenzmethoden analysiert werden. Auf Grund dieser Tatsache sind die Geräte für den Einsatz als Probenahme- und Analysensysteme zur Überwachung von emittierenden Anlagen nach gesetzlichen Vorgaben als ungeeignet anzusehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde 1994 zusammen mit dem industriellen Projektpartner Fa. SPECTRO A. I. aus Kleve das Verbundforschungsvorhaben mit dem Titel: „Entwicklung eines Direktanalysensystems für Stäube auf Filtern“ beim BMBF (Bundes-Ministerium für Bildung und Forschung) beantragt. Die DLR (Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V.) wurde für das am 25. Juli 1995 bewilligte Verbundforschungsvorhaben als Projektträger eingesetzt. Ziel des Projektes war die Entwicklung eines kombinierten, quasikontinuierlich arbeitenden Emissionsprobenahmeegerätes mit integriertem Röntgenfluoreszenzspektrometer zur quantitativen Analyse der Staubinhaltsstoffe nach der 17. BImSchV.

Folgende Leistungskriterien sollten bei diesem neu konzipierten System erfüllt sein:

- Durchführbarkeit der Probenahme auch in feuchten Rauchgasen unter Anreicherung der partikulären Stoffphase auf speziellen Filtermaterialien.
- Automatisierbarkeit der Probenahme im Hinblick auf eine nachgeschaltete „online“-Analyse der Elementzusammensetzung.
- Verwendung eines schnellen, nachweisstarken, möglichst zerstörungsfrei arbeitenden Analysensystems zur Untersuchung der relevanten Elementgehalte in den Filterproben, ohne Notwendigkeit eines naßchemischen Aufschlußverfahrens.
- Den realen Staubkonzentrationen angepaßte Sammelzeiten, mit dem Ziel, Halbstundenwerte erzeugen zu können.
- Zusätzliche Archivierbarkeit der analysierten Staubproben, um jederzeit Vergleichsmessungen durchführen zu können.

Für die Probenahme wurde eine Staubsammelgerät favorisiert, das eine kontinuierliche und automatische Abscheidung der emittierten Stäube auf einem Filterband auf der Grundlage der VDI-Richtlinie 2066 ermöglicht. Um eine für das Rauchgas repräsentative Partikelgrößenverteilung auf dem Filter zu gewährleisten, muß bei Anwesenheit von Partikeln mit einem $AD > 2 \mu\text{m}$ im Probengas eine isokinetische Probenahme durchgeführt werden. Als zerstörungsfreie, ausreichend nachweisstarke und schnelle sowie gut automatisierbare Methode für eine Multielementanalyse von Aerosolen wurde die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse eingesetzt.

5.1 Vorversuche zur Dimensionierung des kombinierten Probenahme- und Analysensystems

Zur Ermittlung der optimalen Betriebsparameter für das zu entwickelnde kombinierte „Online“-Probenahme- und -Analysensystem wurden am 8. November und 14. Dezember 1995 insgesamt zehn Probenahmen an der Müllverbrennungsanlage Stapelfeld in Schleswig-Holstein durchgeführt. Zur Planung und Durchführung der Probenahmen wurden die Richtlinien VDI 2448 (1992) und VDI 2066 berücksichtigt. Mit einer Handprobenahmesonde der Fa. PAUL GOTHE (Bochum) wurden an beiden Tagen jeweils fünf Proben aus dem Reingas entnommen und die partikulären Bestandteile auf einem Quarzfaserplanfilter MK 360 (Charge 109) der Fa. MUNKTELL FILTER AB (Schweden) mit einem Durchmesser von 32 mm abgeschieden. Der Planfilter befand sich während der Probenahme in einem Filterhalter aus Titan, der direkt hinter der Sondenöffnung angebracht war und nach dem „stack in“-Verfahren in den Kamin verbracht wurde. Dadurch war ein zusätzliches Heizen des Filterhalters nicht erforderlich. Die Probenahmen wurden überkinetisch durchgeführt, da die Partikelgrößen in der MVA unterhalb von $2 \mu\text{m}$ lagen und somit trotz der schwankenden Reingasgeschwindigkeiten repräsentative Probenahmen erzielt werden konnten. Die mittlere Probenahmegeschwindigkeit lag mit 7,9 m/s deutlich höher als die mittlere Reingasgeschwindigkeit. Die detaillierten Probenahmeparameter sind in Tab. 39 aufgeführt.

Tab. 39: Parameter der Probenahmen an der MVA Stapelfeld

Probe	Temp. im Reingas [°C]	Probenahmedauer [min]	Temp. Gasuhr [°C]	Probenvolumen [Nm ³]	Datum 1995
MVA 4	131	65	9,5	3,479	8. Nov.
MVA 5	128	61	12,0	4,662	8. Nov.
MVA 6	129	33	15,0	2,898	8. Nov.
MVA 7	130	30	13,0	2,222	8. Nov.
MVA 8	126	30	14,0	2,306	8. Nov.
Installation des Aktivkohle-Filters (AKF)					30. Nov.
MVA 9	144	60	11,7	4,697	14. Dez.
MVA10	144	31	14,5	2,413	14. Dez.
MVA11	144	31	15,5	2,402	14. Dez.
MVA12	147	31	16,0	2,614	14. Dez.
MVA13	147	61	17,5	5,283	14. Dez.

Am 30. November 1995 wurde an der MVA Stapelfeld ein Aktivkohle-Filter AKF in Betrieb genommen, der eine weitere Reduzierung der Rauchgasemissionen insbesondere der organischen Bestandteile und des Quecksilbers, aber auch der partikulären Inhaltsstoffe bewirkte. Um eine Kondensation des Wasserdampfes innerhalb der Aktivkohle zu vermeiden, wurde die Betriebstemperatur in der Filter-Anlage erhöht, wodurch die mittlere Reingastemperatur von 129 °C auf 145 °C anstieg. Die Probenahmedauer lag bei 30 oder 60 Minuten. Die mit Hilfe der Gasuhr ermittelten Volumina wurden anhand der zusätzlich an der Gasuhr aufgenommenen Temperatur auf 273 K normiert und als Normkubikmeter [Nm³] ausgegeben.

Die Vorbereitung der erhaltenen Staubproben für die RFA erfolgte wie üblich im Labor, indem die Filter einige Tage im Exsikkator über Kieselgel konditioniert und anschließend mit einer Stanze auf einen Durchmesser von 32 mm ausgestanzt wurden. Die Elementbelegungen der Filterteilproben wurden mit Hilfe des Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB und der erstellten Kalibrierung für Quarzfaserfilter als Dreifachbestimmungen ermittelt und in [ng/cm²] ausgegeben. Die erhaltenen Elementbelegungen wurden um den Betrag der gesondert bestimmten Quarzfaserblindwerte der Charge 109 korrigiert und anschließend anhand der beprobten Filterfläche von A = 8,06 cm² und der auf 0 °C (≈ 273 K) und 1,013 bar (≈ 760 Torr) normierten Probenahmevolumina nach der Gleichung (58) in Elementgehalte [ng/Nm³] umgerechnet:

$$C(\text{ng} / \text{Nm}^3) = \frac{\text{Filterbelegung}(\text{ng} / \text{cm}^2) \cdot A(\text{cm}^2)}{\text{normiertes Volumen}(\text{Nm}^3)} \quad (58)$$

In Abb. 64 sind die mittleren Elementgehalte in [ng/Nm³] sowie deren maximal und minimal bestimmten Werte für die Probenahmen vom 8. November logarithmisch dargestellt. In Abb. 65 werden die Ergebnisse der Probenahmen vom 14. Dezember nach Inbetriebnahme des AKF in gleicher Weise dargestellt (HAUPT et al., 1997).

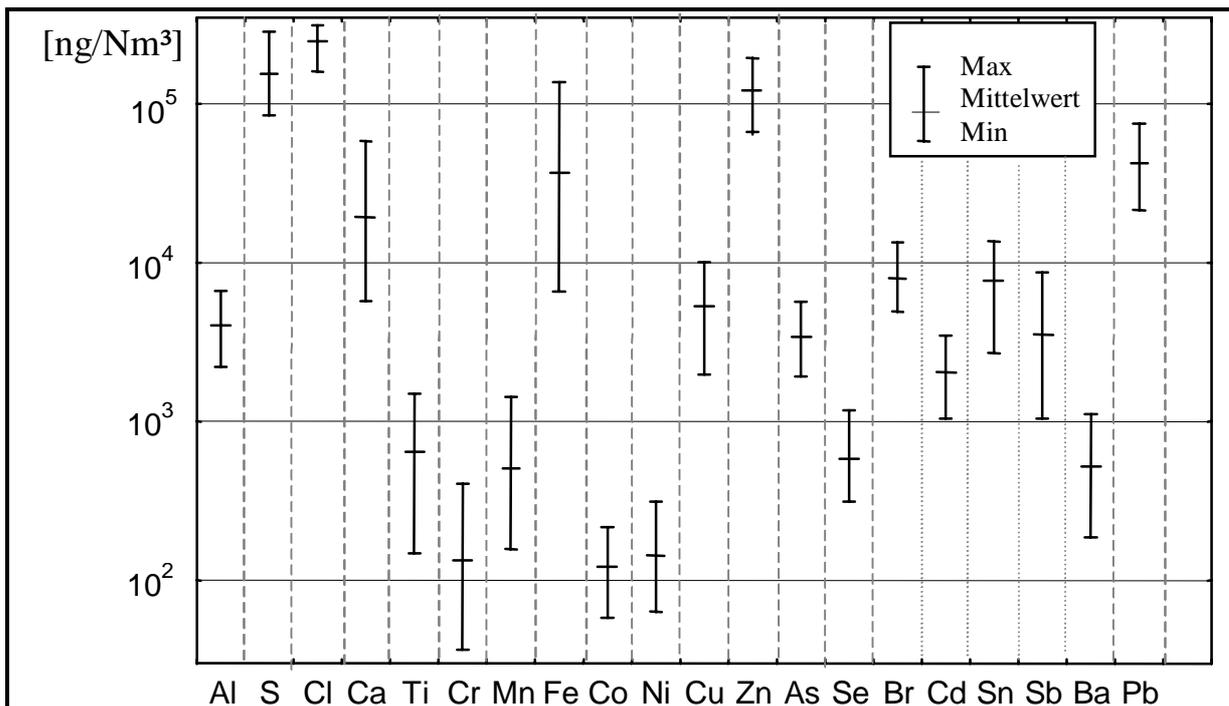


Abb. 64: Elementkonzentrationen des MVA-Reingases vom 8. Nov. 1995

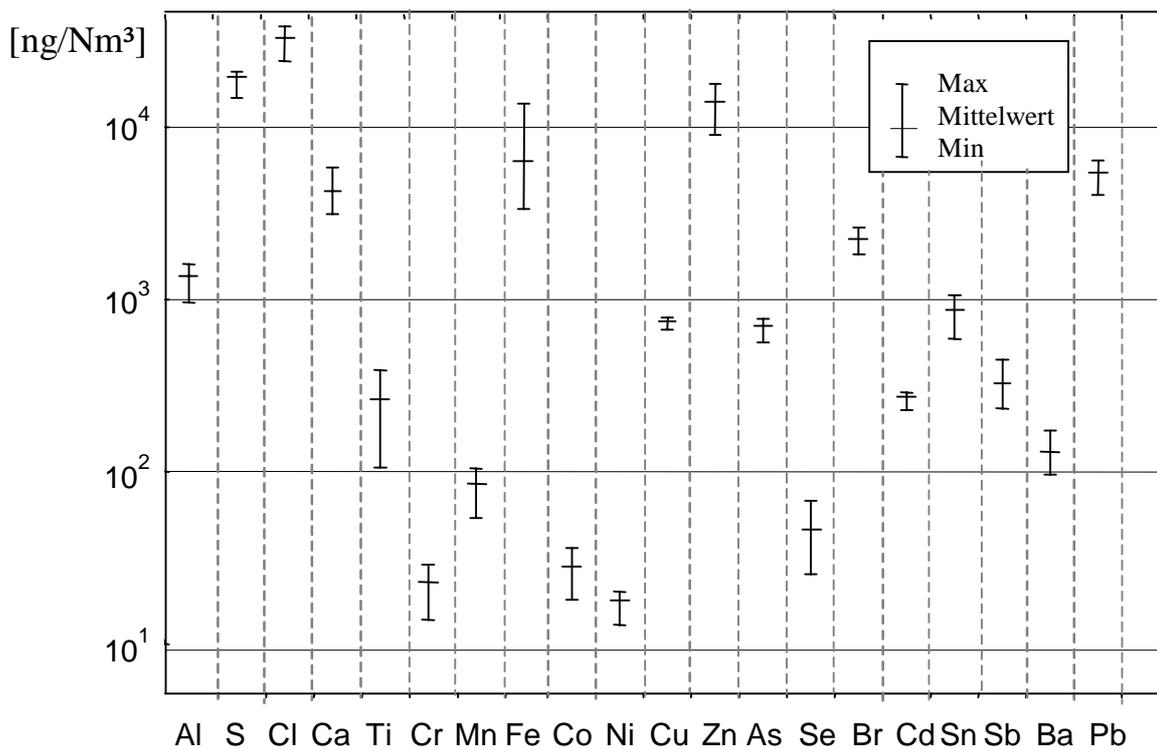


Abb. 65: Elementkonz. des AKF-nachgereinigten MVA-Reingases vom 14. Dez. 1995

Die Elementkonzentrationen lagen am 14. Dezember – wie erwartet – wegen des in Betrieb genommenen AKF als zusätzliche Abgasreinigungsstufe niedriger als am 8. November. Betrachtet man die Konzentrationen der analysierten Elemente und ihre Verhältnisse untereinander, so zeigt sich an beiden Probenahmetagen ein vergleichbares Elementprofil. Die Konzentrationen für die Elemente Cl, S, Zn, Pb, Fe und Ca sind an beiden Probenahmetagen am höchsten und für die Elemente Cr, Co und Ni am geringsten. Die Elementkonzentrationsverhältnisse sind auch mit den Daten von BERGER (1990) vergleichbar. Anhand der Untersuchungsergebnisse wird die deutliche Absenkung der Elementkonzentrationen im MVA-Reingas nach Inbetriebnahme der AK-Filteranlage erkennbar; die Minderungsfaktoren für die Mittelwerte sind jeweils in Klammern nach den Elementbezeichnungen angegeben. Al (3), S (9), Cl (8), Ca (6), Ti (3), Cr (8), Mn (8), Fe (8), Co (5), Ni (10), Cu (9), Zn (10), As (6), Se (15), Br (4), Cd (9), Sn (11), Sb (14), Ba (5) und Pb (10).

Nach Installation der Aktivkoks-Filteranlage weisen die einzelnen Elemente zudem eine geringere Schwankungsbreite auf, was auf eine Ausgleichswirkung des Aktivkoks-Bettes schließen läßt. Es bleibt zu berücksichtigen, daß es sich bei jedem Probenkollektiv um fünf Stichproben handelt, die an den beiden, im Abstand von ca. 5 Wochen auseinander liegenden Betriebstagen gesammelt wurden. Die Datengrundlage für die in Abb. 64 und 65 dargestellten Elementkonzentrationen ist im Anhang Tab. A18 und A19 aufgeführt.

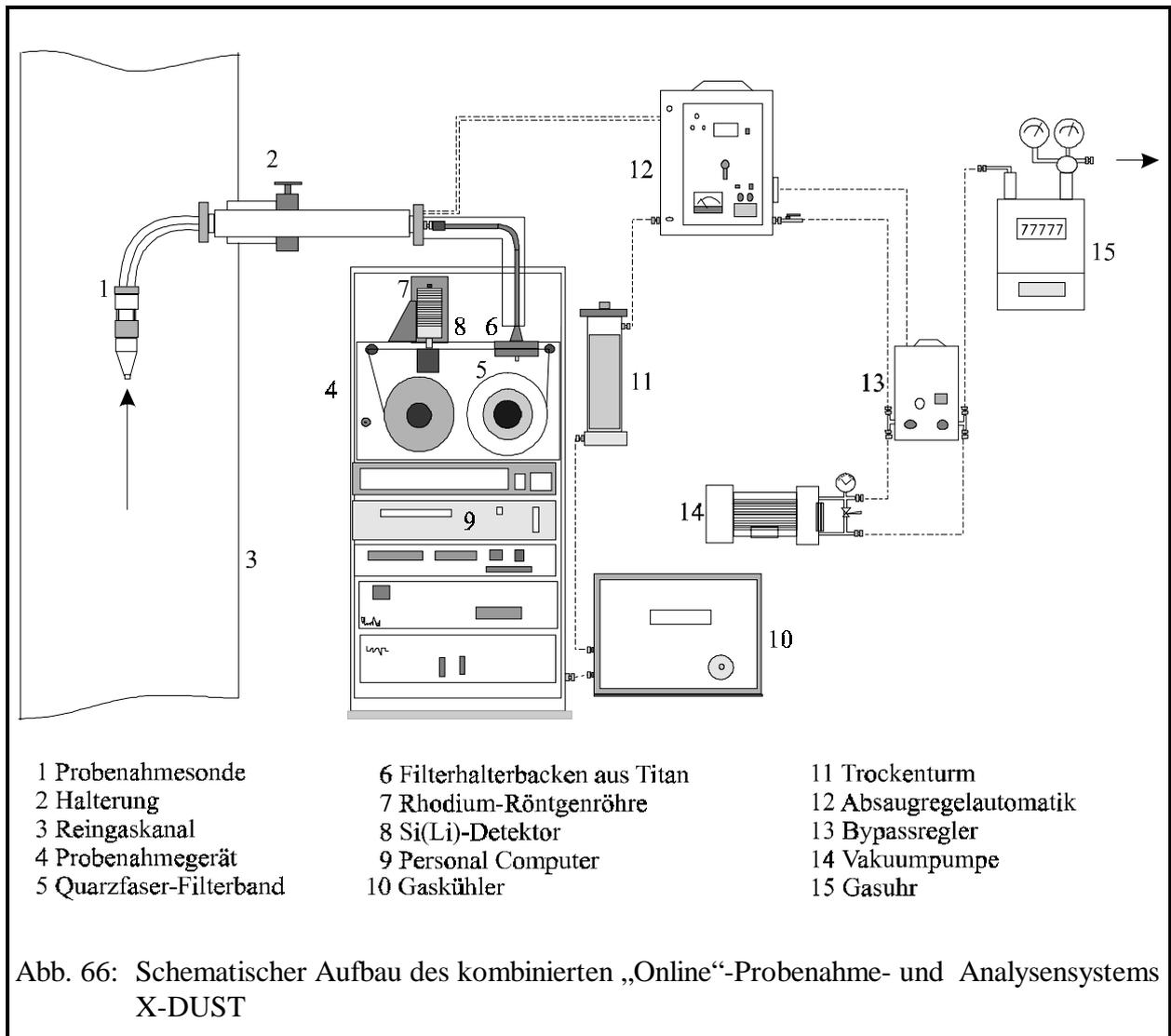
Die Vorversuche haben gezeigt, daß bei einer Probenahme an der MVA in Stapelfeld mit einem Durchsatz von 4 bis 5 m³/h und einer Probenahmedauer von 30 bis 60 Minuten auch nach Inbetriebnahme der Aktivkoks-Filteranlage als zusätzliche Reinigungsstufe immer noch genügend partikuläre Anteile auf dem Filter abgeschieden werden, so daß eine quantitative Multielementanalyse mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie möglich ist. Für das zu entwickelnde Probenahme- und Analysensystem wurde daraufhin ein Durchsatz von 2 m³/h angestrebt, damit auch bei höheren Elementkonzentrationen eine quantitative Elementbestimmung noch möglich ist. Aufgrund der sehr niedrigen Elementkonzentrationen im Reingas wurde die Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers zunächst so ausgelegt, daß eine quantitative Analyse der niedrigen Elementgehalte möglich sein sollte. Der Kalibrierbereich sollte aus Gründen der Linearität der Kalibrierkurve nicht über mehr als 2 Größenordnungen hinausgehen.

5.2 Komponenten des automatischen Probenahme- und Analysensystems X-DUST

Der schematische Aufbau des kombinierten, kontinuierlich und automatisch arbeitenden „Online“-Probenahme- und -Analysensystems X-DUST ist in Abb. 66 dargestellt. Das X-DUST ermöglicht die Überwachung und Kontrolle des Emissionsgeschehens vor Ort. Mit Hilfe der automatisierten Probenahmeeinrichtung und nachgeschalteten Multielementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist eine quantitative Aussage über die Gehalte toxischer Elemente im Rauchgas innerhalb von 30 Minuten nach der Probenahme möglich. Mit einer auf 120 °C beheizten Probenahmesonde (1), die mit einer Halterung (G3 Außengewinde) (2) am Reingaskanal (3) befestigt ist, wird ein Teilgasvolumenstrom aus dem Rauchgas entnommen. Mit einer Vakuumpumpe (14) wird der Teilgasvolumenstrom in das Probenahmesystem (4) gesogen, in dem die Aerosole dann auf dem Quarzfaser-Filterband MK 370 (5) (siehe Kapitel 4.2.1) abgeschieden werden. Dieses Filterband wird während der Probenahme zwischen zwei Filterhalterbacken aus Titan (6) arretiert, die ebenfalls beheizt werden, damit keine Unterschreitung des Taupunktes im beprobten Gas erfolgt.

Nach einer voreingestellten Probenahmedauer wird die mit Aerosolen belegte Filterfläche zur Analyse automatisch zum energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer weitertransportiert, das u. a. eine Rhodium-Röntgenröhre (7) und einen Si(Li)-Detektor (8) besitzt. Die mit der RFA bestimmten Elementbelegungen in $[\text{ng cm}^2]$ werden mit den aufgenommenen Probenahmeparametern in $[\mu\text{g}/\text{Nm}^3]$ umgerechnet und über einen Personal Computer (9) ausgegeben.

Das Probengas wird hinter der Probenahmestelle durch einen Gaskühler (10) geleitet, in dem Kondensation der Gasfeuchte stattfindet. Zur optischen Kontrolle ist hinter dem Gaskühler ein mit Kieselgel gefüllter Trockenturm (11) angebracht. Das trockene Gas gelangt dann in die Absaugregelautomatik (12), die über eine Stellklappe und einen zusätzlichen Bypass-Regler (13) automatisch den nötigen Teilgasvolumenstrom für eine isokinetische Probenahme einstellt. Der von einer Vakuumpumpe (14) abgezogene Teilgasstrom wird mit Hilfe einer Gasuhr (15) bestimmt.



5.2.1 Nulldrucksonde zur isokinetischen Probenahme

Eine isokinetische d. h. gasgeschwindigkeitsgleiche Staubprobenahme aus Rauchgaskanälen wird mit Hilfe hauptsächlich zweier unterschiedlicher Verfahren durchgeführt. Bei dem einen Verfahren werden die Betriebsparameter, wie z. B. die Strömungsgeschwindigkeit im Kamin sowie Temperatur und Druck an der Probenahmestelle, vor der ersten Probenahme einmal bestimmt und daraus der zu entnehmende Teilgasvolumenstrom berechnet. Der Volumenstrom wird dann für weitere Probenahmen konstant gehalten. Dieses Verfahren kann bei stark schwankenden Reingasgeschwindigkeiten oder anderen schwankenden Parametern zu erheblichen Fehlern führen.

Bei dem zweiten, hier verwendeten Verfahren zur isokinetischen Probenahme wird eine Nulldrucksonde eingesetzt, wobei über zwei Druckaufnehmer am Sondenkopf sowohl der statische Druck außerhalb der Sonde (Druck des Hauptvolumenstromes) als auch der statische Druck innerhalb des Sondenkopfes (Druck des Teilvolumenstromes) aufgenommen wird. Bei Gültigkeit der BERNOULLI'schen Gleichung ist die Geschwindigkeit innerhalb und außerhalb der Sonde dann identisch, wenn die Druckdifferenz zwischen den beiden Druckaufnehmern gleich null ist. Die verwendeten Nulldrucksonden wurde von der Fa. PAUL GOTHE (Bochum) aus Titan gefertigt und sind speziell für eine Probenahme an korrosiven, feuchten und heißen Rauchgasen ausgelegt. Abb. 67 zeigt die Schemazeichnung einer Nulldrucksonde mit Planfilterkopfggerät für die stichprobenartige Handprobenahme nach VDI 2066 Blatt 1.

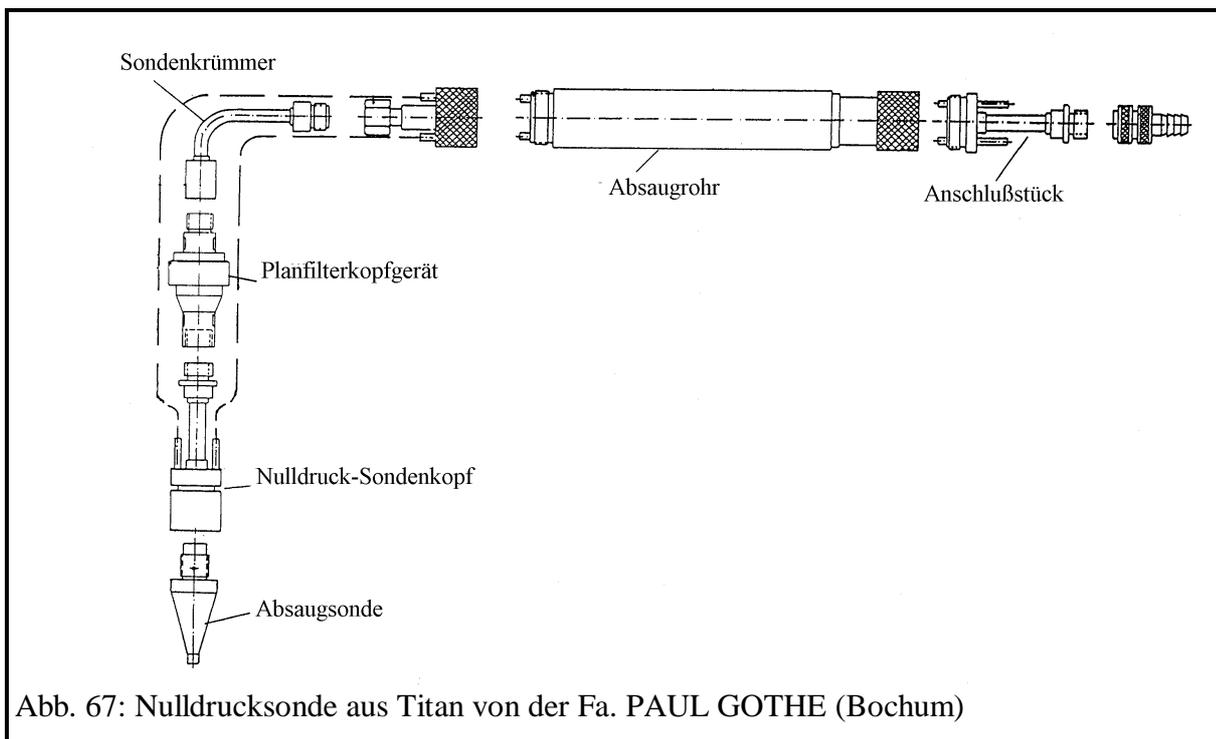


Abb. 67: Nulldrucksonde aus Titan von der Fa. PAUL GOTHE (Bochum)

Der erforderliche Wirkdurchmesser der Sonde d_S für eine isokinetische Probenahme wird aus der höchsten Gasgeschwindigkeit im Meßkanal v_{max} und dem vorgesehenen Teilvolumenstrom V in der Entnahmesonde nach folgender Gleichung berechnet:

$$d_S = \sqrt{\frac{4V}{\pi v_{max}}} \quad (59)$$

Der Wirkdurchmesser d_s ergibt sich aus dem Innendurchmesser, addiert mit der halben Wandstärke der Sondenöffnung. Bei Teilgasvolumenströmen von 1 bis 4 m³/h werden für eine isokinetische Absaugung je nach Gasgeschwindigkeit im Meßkanal Entnahmesonden mit Wirkdurchmessern von 4 bis 15 mm empfohlen. Auf Sonden mit einem Wirkdurchmesser < 5 mm sollte aber aus praktischen Gründen ganz verzichtet werden.

Untersuchungen mit der Probenahmesonde der Fa. PAUL GOTHE beim HESSISCHEN LANDESAMT FÜR UMWELT (1995) ergaben, daß bei Verwendung der üblichen Sonden-geometrie Minderbefunde auftreten. Die Minderbefunde konnten durch einen scharfkantigen und zylinderförmigen Einlaufkonus an der Sondenöffnung deutlich reduziert werden. Durch den scharfkantigen Einlaufkonus der Sondenöffnung wird der an der Kante auftretende Staudruck reduziert und die Strömungslinien des Gases schwächer abgelenkt. Weiterhin ist bei der Geometrie der Sonde darauf zu achten, daß innerhalb der gasgeführten Sondenwege keine spontanen Vergrößerungen des Innendurchmessers eingebaut werden, da diese Strömungs-Abrißkanten darstellen und aufgrund der Verwirbelungen zu Staubablagerungen führen. Vergrößerungen des Innendurchmessers sollten immer kegelförmig in einem Winkel von 30° erfolgen. Die hier genannten Verbesserungen wurden bei der Anfertigung der Probenahmesonden berücksichtigt.

Um Staubablagerungen innerhalb der Sonde so gering wie möglich zu halten, sollte die Oberfläche glatt poliert sein. Innerhalb der Probenahmesonde können die Aerosole weiterhin in Abhängigkeit ihres Durchmessers, ihrer Dichte und Form durch die auf sie wirkende Gravitationskraft sedimentieren oder durch ihre Massenträgheit impaktieren. Auftretende Rohrkrümmungen müssen einen möglichst großen Radius aufweisen, damit auch die größeren Partikel einer Umlenkung der Strömungslinien folgen können und nicht durch Impaktion an den Rohrwandungen abgeschieden werden. Wandverluste, besonders bei horizontalen Probenahmestrecken, lassen sich für Partikel > 5 µm kaum vermeiden (siehe auch Kapitel 4.4.2). Für eine senkrecht verlaufende Probenahmestrecke wird die Sonde so dimensioniert, daß bei isokinetischer Probenahme und mittlerer Strömungsgeschwindigkeit eine laminare Strömung vorliegt, wodurch Wandverluste vermieden werden können. Bei der hier vorliegenden, teilweise waagrecht verlaufenden Probenahmeführung wurde die Sonde so dimensioniert, daß die Strömungslinien immer hochturbulent sind, wodurch es zu keiner Fraktionierung und somit auch zu keiner inhomogenen Zusammensetzung der Probe kommen kann (K. BERGER, 1990).

Zur Vermeidung möglicher Probenverluste durch eine Unterschreitung des Taupunktes und der damit verbundenen Kondensation von feuchten Rauchgasen in der Probenahmesonde kann diese auf bis zu 120 °C beheizt werden. Der Taupunkt des Reingases bei der beprobten Müllverbrennungsanlage lag bei ca. $61,1 \pm 9,6$ °C, das entspricht einer Wasserdampfkonzentration von 165 g Wasser/Nm³ (GRODTEN, 1995). Aus diesem Grund wird die gesamte Probenahmestrecke bis hin zum Filterband, einschließlich des Filterhalters im Probensammler, beheizt.

Die hier verwendete Nulldrucksonde aus Titan setzt sich aus den folgenden Teilstücken zusammen:

- Sondenkopf aus Titan mit auswechselbaren Absaugöffnungen von 6, 8, 10 und 12 mm.
- Sondenkrümmer (90°) mit Biegeradius = 129 mm und einem Innendurchmesser des Probenahmerohres von 8 mm.

- Beheizbares Absaugrohr mit einem Außendurchmesser von 50 mm, einem innenliegenden Absaugrohr in 10 x 1 mm und zwei innenliegenden Nulldruckrohren in 6 x 1 mm. Gesamtlänge des Rohres 2000 mm. Die Heizleistung beträgt ca. 1000 Watt (230 V, 50 Hz) und ist über einen Temperaturregler mit einem Ni-Cr-Ni-Thermoelement stufenlos regelbar.
- Beheizbarer Sondenkrümmer (90°) mit Biegeradius = 50 mm. Dieser Sondenkrümmer führt direkt in das Probenahmegerät und wird an den Filterhalter gekoppelt.

5.2.2 Automatisiertes Probenahmegerät

Probenahmegeräte zur kontinuierlichen Bestimmung des Gesamtstaubes im Abgas emittierender Anlagen werden von verschiedenen Anbietern hergestellt. So z. B. das extraktive Beta-Staubmeter F-904-K der Fa. VEREWA Umwelt- und Prozeßmeßtechnik GmbH (Hamburg) oder das Staubmeßgerät FH 62 E-N für Emissionen der Fa. EBERLINE INSTRUMENTS GmbH (Erlangen). Das Prinzip der kontinuierlich arbeitenden Staubmeßgeräte ist dabei sehr ähnlich: Ein Teilvolumen des Reingases wird mit Hilfe einer Probenahmesonde aus dem Kamin entnommen, außerhalb des Kamins werden die partikulären Bestandteile auf einem Filterband abgeschieden und die Staubbelegung über Absorption der Beta-Strahlung einer radioaktiven Quelle bestimmt. Mit diesen Geräten können jedoch keine Elementgehalte ermittelt werden.

Grundlage des neu entwickelten Probenahme- und Analysensystems X-DUST ist das extraktive Beta-Staubmeter F-904-K der Fa. VEREWA, das durch bauliche und technische Veränderungen den Anforderungen eines Probenahmegerätes mit integrierter Analyseneinheit angepaßt wurde. Die Probenzufuhr erfolgt über den bereits erwähnten Sondenkrümmer, der direkt in das Probenahmegerät führt und an den Filterhalter gekoppelt ist. Dieser Filterhalter besteht aus zwei horizontal verlaufenden Filterhalterbacken aus Titan mit einer Länge von jeweils 120 mm. Sie können genauso wie die Probenahmesonde beheizt werden. Die Temperatur wird über den Steuerrechner der X-DUST vorgewählt und kontinuierlich aufgenommen. Die Filterhalterbacken sind so konstruiert, daß im geschlossenen Zustand keine Falschluf durch die seitlichen Schlitze gezogen wird, da dies zu fehlerhaften Volumenbestimmungen führen würde.

Das auf einer Vorratsrolle befindliche, speziell entwickelte Quarzfaser-Filterband MK 370 (siehe Kapitel 4.2.1) wird zwischen den Filterhalterbacken aus Titan hindurchgeführt und während der Staubbeaufschlagung zwischen ihnen arretiert. Die eigentliche Probenahme erfolgt innerhalb des Filterhalters durch eine kreisrunde Sieböffnung mit einem Durchmesser von 32 mm. Durch diese Öffnung in den Filterhalterbacken des Filteradapters wird das Probevolumen abgesaugt und die im beprobten Volumen enthaltenen Partikel auf dem Filterband abgeschieden. Um das Filterband bei hohen Volumenströmen zu stützen, wurde in die untere Filterhalterbacke ein Titan-Drahtgeflecht bündig eingelegt. Nach einer vorgewählten Probenahmedauer wird die Pumpe abgeschaltet, die Filterhalterbacken geöffnet und das Band mit den abgeschiedenen Aerosolen um eine definierte Strecke von 10 cm weitertransportiert. Der Filtervorschub läßt sich anhand der vorgegebenen Schrittzahl des Motors frei einstellen. Falls eine Mehrfach-Probenahme auf demselben Filterteilstück erfolgen soll, ist ein Rückwärtstransport möglich. Der Filtervorschub nach der Beaufschlagung wird solange durchgeführt, bis der aerosolbeladene Filterfleck exakt unter der Röntgenröhre des Röntgenfluoreszenzspektrometers positioniert ist. Während hier die Analyse stattfindet, wird mit Hilfe der Probenahmeeinheit bereits die nächste Probe aus dem Probengas entnommen. Dies ermöglicht eine kontinuierliche Probenahme aus dem Reingas und eine Analyse der Staubinhaltsstoffe mit einem zeitlichen Versatz von 30 Minuten.

Die Probenahme- und Analysenpositionen liegen 100 mm auseinander; der Filtervorschub für diese Strecke dauert ca. 60 Sekunden. Der Abstand wurde möglichst klein gewählt, damit eine große Probenzahl auf einer Rolle des Quarzfaser-Filterbandes gesammelt werden können. Angestrebt wurde eine automatische Probenahme mit Halbstundenwerten und einem wöchentlichen Wartungsintervall des Gerätesystems. Bei der Durchführung von halbstündigen Probenahmen werden somit pro Woche 336 Proben gesammelt. Mit einem Filterbandvorschub von 100 mm pro Probe ergibt sich eine benötigte Länge des Filterbandes von 33,6 m. Die Filtervorrats- und Filteraufwickelrolle wurden so dimensioniert, daß Rollen des neu entwickelten Quarzfaser-Filterbandes MK 370 mit einer Länge von ca. 40 m in das Gerät eingelegt werden können.

Beim Anfahren der Rollen für einen Weitertransport des Filterbandes werden die beiden Filterbandrollen mit Hilfe ihrer Schrittmotoren jeweils in entgegengesetzte Richtungen gedreht, so daß das Filterband gespannt wird. Sollte das Filterband beim Einlegen oder während der Probenahme beschädigt werden, kann es durch die Kraft des Drehmomentes der Motoren zum Filterbandriß kommen. Dies hätte zur Folge, daß die Rollen „durchdrehen“ und das Filterband mit hoher Geschwindigkeit im Gerät herumgeschleudert wird. Zur Vermeidung dieses Szenarios wurde vor dem Filterhalter ein optischer Sensor angebracht, der einen Filterbandriß erkennt und das Gerät vor dem Öffnen des Filterhalters auf „stand-by“ schaltet. Desweiteren wird über einen Kippschalter die Restmenge des Filterbandes auf der Vorratsrolle überwacht. Bei einem verbleibenden Filterbandrest von ca. 2 m wird das Gerät ebenfalls auf „stand-by“ geschaltet.

Die auf dem Filterband abgeschiedenen und mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer analysierten Aerosolproben können zur Dokumentation archiviert und für weitere Analysen aufgehoben werden. Zu diesem Zweck wird zwischen die einzelnen Filterlagen automatisch eine Trennfolie (Spektroskopiefolie) mit eingezogen, die vor Staubabrieb beim Aufwickeln des Bandes schützt.

5.2.3 Absaugregelautomatik

Nach Durchtritt des Probengases durch den Filter erfolgt ein gezieltes Abscheiden der Feuchte aus dem Probengas durch Kondensation in dem Kompressor-Meßgaskühler F 950 der Fa. VEREWA, der speziell für die Partikel-Emissions-Meßtechnik konzipiert wurde. Um eine lange Lebensdauer des Kühlers trotz der aggressiven Gase gewährleisten zu können, sind die Kühlschlangen, die mit dem Meßgas in Kontakt kommen, aus korrosionsbeständigem Titan gefertigt. Das abfließende Kondensat kann über eine Schlauchpumpe einer Sammelflasche zugeführt werden.

Hinter dem Meßgaskühler ist die Absaugregelautomatik zur isokinetischen Teilvolumenentnahme der Fa. PAUL GOTHE angebracht, die über Nulldruckrohre und Nulldruckschläuche mit den beiden Druckaufnehmern der Probenahmesonde verbunden ist. Die Drücke werden in einer Meßkammer des Differenzdrucktransmitters verglichen. Beim Auftreten einer von null verschiedenen Druckdifferenz wird ein elektrisches Signal vom Transmitter an den Meßwertschalter ausgegeben. Die Schaltpunkte des Meßwertschalters können über eine digitale Einstellung im Promillebereich justiert werden. Es gibt einen oberen Schalterpunkt für positive Druckdifferenzen, einen unteren Meßpunkt für negative Druckdifferenzen und einen neutralen Punkt für einen Differenzdruck von 0 mbar. Bei Erreichen des oberen oder unteren Schalterpunktes wird der Stellmotor aktiviert und die Stellklappe in der Regeleinheit geöffnet oder geschlossen.

Dies hat einen unmittelbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit des Teilstromes und damit auf den Differenzdruck. Ist der Differenzdruck bei 0 mbar eingeregelt, wird der Stellmotor abgeschaltet,

bis erneut eine Druckdifferenz auftritt. Bei stark schwankenden Reingasgeschwindigkeiten ist eine schnelle Isokinetikregelung die Voraussetzung für eine korrekte Probenahme.

Die Absaugregelautomatik der Fa. PAUL GOTHE ist für einen Durchsatz von $4 \text{ m}^3/\text{h}$ unter Verwendung von Vakuumpumpen mit einer max. Leistung von $6 \text{ m}^3/\text{h}$ ausgelegt und benötigt bei einer Änderung der Gasgeschwindigkeit im Reingasstrom von ca. 10 % weniger als eine Sekunde zur Nachregelung. Bei geringeren Absaugmengen oder der Verwendung von Pumpen mit einer höheren Pumpleistung muß ständig Falschlufft zugegeben werden, um die Absaugrate zu drosseln und im Regelbereich zu halten. Bei einer Pumpe mit einer Leistung von $10 \text{ m}^3/\text{h}$ kann es notwendig sein, über einen Bypass zunächst Falschlufft hinzuzuführen und bei steigendem Unterdruck diese wieder zu verringern. Eine Regulierung von Hand aber wäre für ein automatisch arbeitendes Probenahmesystem nicht praktikabel. Deshalb wurde eine automatische Bypass-Regelung zwischen Absaugregelautomatik und Vakuumpumpe geschaltet, die bei konstanter Pumpleistung ein zusätzlich benötigtes Volumen in einem Kreislauf fährt (Falschlufft über einen Bypass). Als Vakuumpumpe kam die VLT 10 der Fa. RIETSCHLE mit einer maximalen Pumprate von $10 \text{ m}^3/\text{h}$ zum Einsatz. Das beprobte Luftvolumen wurde hinter der Bypass-Regelung mit Hilfe einer Gasuhr BK 4T der Fa. ELSTER HANDEL GmbH bestimmt und an den Auswerterechner weitergegeben. Der Meßbereich der Gasuhr liegt zwischen $0,04$ und $6 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einem maximalen Unterdruck von $0,1 \text{ bar}$. Der zulässige Temperaturbereich für den Betrieb der Gasuhr liegt zwischen -5 und $+35 \text{ }^\circ\text{C}$, wobei das angezeigte Volumen bereits auf $15 \text{ }^\circ\text{C}$ normiert ist.

5.2.4 Röntgenfluoreszenzeinheit des X-DUST zur quantitativen Analyse

Als schnelle Analysenmethode zur quantitativen Bestimmung der an der Probenahmestelle auf Filtermedien abgeschiedenen Staubinhaltsstoffe wird die Röntgenfluoreszenzspektrometrie eingesetzt. Hierzu mußte die Analysenmethode im Rahmen dieser Arbeit den Erfordernissen des zu entwickelnden automatischen „Online“-Probenahme- und Analysensystem zur Untersuchung partikelförmiger Emissionen angepaßt werden. SPOHR (1982) und LORBER (1985) schlugen unabhängig voneinander ein Gerät zur kontinuierlichen radiometrischen Schwermetallkonzentrationsmessung vor, in dem die Röntgenfluoreszenzanalyse mit Hilfe radioaktiver Nuklide über die Messung der γ -Strahlung erfolgen sollte. Dies führte bei den Elementen V, Cr, Ni, As und Tl zu keiner oder einer sehr schlechten Anregung. RHODES et al. stellten 1982 ein tragbares Röntgenfluoreszenzspektrometer vor, in dem ebenfalls radioaktive Isotope wie ^{55}Fe , ^{241}Am und ^{109}Cd als Primärstrahlungsquellen eingesetzt wurden. Die Detektion der Fluoreszenzstrahlung erfolgte mit einem Proportionalzählrohr. Mit diesem tragbaren Gerät wurden quantitative Multielementanalysen von Aerosolproben direkt am Probenahmeort durchgeführt. Die Nachweisgrenzen für die analysierten Elemente waren aber auch hier um den Faktor 100 schlechter als beim X-LAB der Fa. SPECTRO A.I. (Kleve).

Das in dieser Arbeit entwickelte Probenahme- und Analysensystem X-DUST enthält als Quelle für die primäre Röntgenstrahlung eine Endfenster-Röntgenröhre mit Rhodium-Anode. Die Fluoreszenzstrahlung der angeregten Elemente in der Probe wird in einer sog. Si-Driftkammer, detektiert. Die Si-Driftkammer ist ein entwickelter Detektor des MAX PLANCK INSTITUTES (München) (MPI) und wird von der Fa. RÖNTEC GmbH (Berlin) vertrieben.

Das Anregungs- und Detektionssystem der Röntgenfluoreszenzeinheit setzt sich aus den folgenden Komponenten zusammen:

- **Röntgenröhre**

Als Primärstrahlungsquelle wird eine Endfenster-Röntgenröhre vom Typ EG-60J der Fa. VARIAN (Utah / USA) verwendet. In Tab. 40 sind die wichtigsten Parameter der Röntgenröhre aufgelistet. Die Funktionsweise einer Röntgenröhre wird in Kapitel 2.1.2 ausführlich beschrieben. Die Röhre wird in einem geschlossenen Kreislauf mit Öl gekühlt. Der notwendige Wärmeaustausch erfolgt über ein Gebläse gegen Luft.

Tab. 40: Parameter der Röntgenröhre im X-DUST

Hersteller	Fa. VARIAN
Typ	EG-60J
Anodenmaterial	Rhodium
Dauernennleistung	400 W
Maximale Hochspannung	50 kV
Strom (autom. Regulierung)	8,0 mA
Strahlenaustrittsfenster aus Be	75 µm dick
Mittlerer Strahlenaustrittsdurchmesser	8 mm

- **Röntgenerators**

Die benötigte Hochspannung zur Erzeugung der Primärstrahlung in der Röntgenröhre wird von einem Röntgenerators des Typs XLG 60 P 400 / X 2364 der Fa. SPELLMAN (New York / USA) erzeugt. Über eine serielle RS 232 C-Schnittstelle wird von dem Steuerrechner die vorgewählte Spannung geregelt. Die Röhrenspannung kann zwischen 1 und 50 kV und der Röhrenstrom zwischen 1 und 20 mA liegen. Mit zwei Kontakten, die über getrennte Schutzkreisläufe mit dem Generator verbunden sind, wird überwacht, ob alle Geräteöffnungen geschlossen sind und keine Röntgenstrahlung in die Umgebung austreten kann. Sollte das Gerät geöffnet sein, verhindert der Generator ein Anschalten der Röntgenröhre.

- **Blendenwechsler**

Die Anregung der Elemente zur Fluoreszenzstrahlung erfolgt in zwei Messungen. Über einen Blendenwechsler können wahlweise Reinst-Element-Folien aus Molybdän (Dicke: 40 µm) oder Tantal (Dicke: 160 µm) von der Fa. GOODFELLOW (England) in den Strahlengang zwischen Rh-Röntgenröhre und Probe gebracht werden.

In der ersten Messung werden unter Verwendung des Mo-Filters alle Elemente mit einer Fluoreszenzenergie < 16 keV analysiert. Dies umfaßt die Elemente bis einschließlich Brom, die über ihre K-Strahlung bestimmt werden, und die Elemente mit einer Ordnungszahl ≥ 80 , deren Bestimmung über die L-Strahlung erfolgt. Bei einer angelegten Röhrenspannung von 30 kV wird in dieser Messung für die Anregung der Analytelemente zur Fluoreszenzstrahlung die charakteristische Rh-K-Strahlung der Röntgenröhre genutzt. In der zweiten Messung wird der Ta-Filter zur Absorption der charakteristischen Rh-Strahlung der Röntgenröhre und des niederenergetischen Bereiches eingesetzt, wodurch eine Reduzierung des Untergrundes erfolgt, der durch Rückstreuung in der Probe hervorgerufen wird. In dieser Messung werden bei einer angelegten Röhrenspannung von 50 kV die Elemente mit einer Ordnungszahl zwischen 46 und 56 über die Bremsstrahlung der Rh-Röntgenröhre angeregt. Die Dicke des Ta-Filters wurde dahingehend optimiert, daß einerseits der Untergrund so weit wie möglich reduziert, andererseits die charakteristische Fluoreszenzstrahlung der Elemente so wenig wie möglich geschwächt wird. In Tab. 41 sind die Meßbedingungen für den Einsatz der beiden Reinstelement-Filter im Röntgenfluoreszenzspektrometer des X-DUST aufgeführt.

Tab. 41: Betriebs- und Meßparameter des Röntgenfluoreszenzspektrometers im X-DUST

Filter	Leistung [W]	Spannung [kV]	Meßbereich [keV]	Strom [mA]	Meßzeit [s]	Probenart	Analysierter Elementbereich
Mo	300	30	3 - 16	10	700	Aerosolfilter	(K) 19-35; (L) ab 80
Ta	300	50	20 - 33	6	1000	Aerosolfilter	(K) 46-56

Die Ansteuerung des Blendenwechslers erfolgt über eine Schrittmotorsteuerung, die auch im X-LAB der Fa. SPECTRO verwendet wird. Der Schrittmotor ist ein ISEL-Getriebschrittmotor mit einer 1:9 Untersetzung (Art.-Nr.: 473 111 0009).

Detektor

Die Fluoreszenzstrahlung der Elemente wird in einem energiedispersiven Detektor vom Typ X-Flash der Fa. RÖNTEC GmbH (Berlin) aufgenommen. Es handelt sich dabei um eine Silicium-Driftkammer, die über einen thermoelektrischen Kühler mit Hilfe von zwei Peltierelementen auf Temperaturen von bis zu -20 °C heruntergekühlt werden kann. Die optimale Arbeitstemperatur liegt zwischen -5 und -15 °C , so daß auf eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff verzichtet wird. Um optimale Ergebnisse zu erreichen, sollte die Temperatur am Detektorgehäuse laut Herstellerangaben 30 °C nicht überschreiten. Die einfallende Strahlung gelangt durch ein $8\text{ }\mu\text{m}$ dickes Berylliumfenster in das mit Schutzgas gefüllte Detektormodul. Dort wird der Winkel der eintretenden Strahlung durch einen Kollimator aus Zirkonium mit einem Durchmesser von $2,5\text{ mm}$ auf 60° begrenzt. Die Strahlung gelangt anschließend zum Detektorkristall mit einem aktiven Durchmesser von 3 mm (das entspricht einer aktiven Fläche von $0,07\text{ cm}^2$) und einer Dicke von $300\text{ }\mu\text{m}$.

Die elektronische Energieauflösung liegt laut Herstellerangaben zwischen 80 und 120 eV . Bei der Mn- $K\alpha$ -Linie ($5,9\text{ keV}$) liegt sie je nach Kühltemperatur und Impulszahl zwischen 145 und 190 eV . Die Auflösung verschlechtert sich mit steigender Detektortemperatur und zunehmender Eingangs- bzw. Ausgangsimpulszahl. Die optimale Formungszeitkonstante beträgt $1\text{ }\mu\text{s}$, was einem Durchsatz von 60000 cps (counts per second) entspricht. Der Detektor benötigt wegen starker Drifterscheinungen nach dem Einschalten eine Warmlaufzeit von ca. 24 Stunden. Es ist möglich, daß einzelne Röntgenlinien nicht immer im selben Kanal auftreten und somit dem zu analysierenden Element nicht eindeutig zugeordnet werden können. Um die Drifteffekte auszugleichen, kann anhand charakteristischer Elementlinien im Spektrum (z. B. dem Zr-Peak, der aus dem Material im Detektor selber stammt) für jede Probe eine Rekalibrierung der Energie/Kanaleichung durchgeführt werden. Laut Datenblatt des Herstellers liegt die Peakdrift innerhalb von $1 - 5$ Stunden unter 5 eV und der Peakshift bei $5000 - 40000\text{ kcps}$ unter 2 eV . Mit Hilfe einer Signalverarbeitungseinheit werden die erhaltenen Impulse an einen handelsüblichen Personalcomputer weitergegeben.

5.2.5 Blockschaltbild

Die einzelnen Gerätekomponenten des X-DUST sind bis auf die Isokinetikregelung, den Gas-kühler, die Pumpe und die Gasuhr in einem $19''$ -Schrank mit einer Gesamthöhe von 170 cm untergebracht (Abb. 68). Eine Übersicht über die Funktionsweise des X-DUST gibt das Blockschaltbild in Abb. 69. Das X-DUST läßt sich in die drei Gerätekomponenten Probenahme, Analyse und Systemsteuerung unterteilen.

In dem Blockschaltbild sind die Zusammenhänge der einzelnen Gerätekomponten untereinander dargestellt. Der Weg des Probengases ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet, ebenso der Verlauf der Röntgenstrahlung. Der Weg des Filterbandes wird durch eine durchgezogene Linie symbolisiert und alle Datenbahnen für die Steuerung und Auswertung durch gepunktete Linien.

Das Herzstück des Probenahme- und Analysensystems X-DUST ist ein Pentium 133-Personal Computer der Fa. DELL. Die Bedienung des Systems erfolgt über die X-Labpro-Software der Fa. SPECTRO A. I. und den Benutzerdialog der X-DUST Software. Der PC wurde um eine Schnittstellenkarte (eine parallele und eine serielle Schnittstelle) und um eine DMI-Karte erweitert. Über die serielle RS 232 C-Schnittstelle wird die Spannung des Röntgengenerators geregelt. Die DMI-Karte ist direkt mit der Nachweiselektronik des Röntgenfluoreszenzspektrometers verbunden und dient der Speicherung der Spektren.

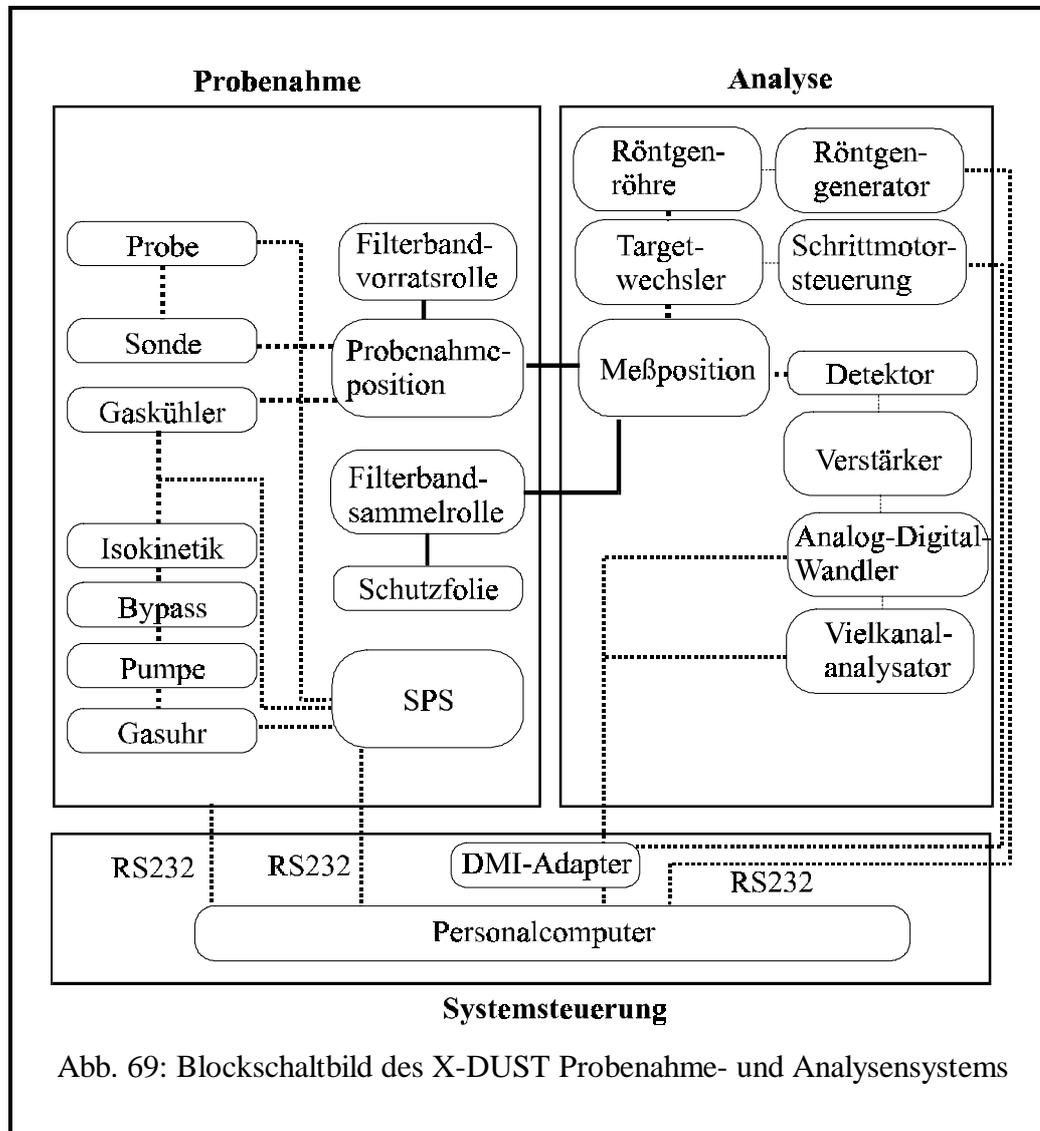


Abb. 68: X-DUST Probenahme- und Analysensystem

Zur Probenahmeeinheit gehört neben der Sonde, der Absaugregelautomatik und dem Filteradapter an der Probenahme position auch die speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) S7/200 der Fa. SIEMENS. Die SPS nimmt von der Gasuhr BK 4T alle 10 Liter einen elektronischen Impuls auf, wodurch das Volumen automatisch bestimmt wird. Zusätzlich wird in der SPS die Temperatur und der Druck an der Gasuhr sowie die Temperatur im Probengas und hinter dem Kühler aufgenommen. Die Temperaturmessung erfolgt über einen temperaturabhängigen Widerstand PT 100. Der Umgebungsdruck wird über einen Höhenmesser (Barometer-Sensor der Fa. CONRAD ELEKTRONIK, Deutschland) gemessen, der zwischen 815 und 1050 mbar mit einer Toleranz von $\pm 2\%$ geeicht ist.

Die SPS gibt die gesammelten Parameter über eine serielle RS 232 C-Schnittstelle gebündelt an den Steuerrechner weiter. Die Temperaturmessung hinter dem Kühler sichert das System bei einem eventuellen Ausfall des Kühlers vor größeren Schäden durch feuchte und aggressive Gase. Sollte der Kühler ausfallen und die Temperatur hinter dem Kühler die voreingestellte Warngrenze überschreiten, schaltet sich das System automatisch ab. Über den Steuerrechner wird das Probenahmegerät initialisiert und die Parameter wie z. B. Probenahmezeit, Anzahl der Zyklen, Filterbandvorschub und Temperatur der Filteradapter vorgegeben. Nach dem Start des Probenahmegerätes erfolgen die vorgegebenen Probenahmezyklen unabhängig vom Steuerrechner über eine interne Programmierung des Probenahmegerätes.

Über den PC werden nach Beendigung der Probenahme die Daten aus der SPS ausgelesen und das erhaltene Probenahmevolumen mit Hilfe der aufgenommenen Werte für die Temperatur und den Umgebungsdruck an der Gasuhr in Normkubikmeter [Nm³] umgerechnet.



Aus den am Röntgenfluoreszenzspektrometer ermittelten Elementbelegungen B werden unter Berücksichtigung des beprobten Volumens V und der belegten Filterfläche A nach Gleichung (60) die emittierten Elementkonzentrationen C in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] automatisch berechnet.

$$C_{[\mu\text{g}/\text{Nm}^3]} = \frac{B_{[\text{ng}/\text{cm}^2]} \cdot A_{[\text{cm}^2]}}{V_{[\text{Nm}^3]}} \cdot \frac{1}{1000} \quad (60)$$

Anhand der ermittelten Elementkonzentrationen kann die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte nach der 17. BImSchV oder der TA-Luft automatisch und kontinuierlich überwacht werden. Eine Auswahl der Elemente, deren Meßergebnisse und Konzentrationsverläufe auf einem TFT-Flachbildmonitor angezeigt werden sollen, kann über den Steuerrechner vorgegeben werden.

5.2.6 Fließdiagramm eines Probenahme- und Analysenzyklus

Nach der Initialisierung des Gerätesystems und dem Start eines Probenahmezyklus öffnen sich die Filterhalterbacken aus Titan, und es wird ein Bandvorschub von 10 cm durchgeführt, um eine neue, unbelegte Filterfläche an der Beaufschlagungsstelle zu positionieren. Der Vorschub des Filterbandes um exakt 10 cm dauert etwa 1 Minute. Die Filterhalterbacken werden wieder geschlossen und die Staubprobenahme mit voreingestellter Probenahmedauer beginnt.

Die Probenahmezeiten werden in Sekunden vorgewählt, wobei sich die Probenahmedauer nach den Elementkonzentrationen im Probengas richtet. Meist werden Halbstundenwerte erzeugt, um der Forderung in der 17. BImSchV nachzukommen. Nach abgeschlossener Probenahme öffnen sich die Filterhalterbacken wieder, und das Filterband wird innerhalb einer Minute automatisch weitertransportiert, so daß der mit Partikeln belegte Filterfleck von 30 mm Durchmesser in die 10 cm entfernte Analysenposition gelangt.

In der Analysenposition findet jetzt zeitgleich mit der 2. Probenahme die quantitative Elementanalyse der 1. Probe statt. Die Meßparameter des Analysensystems sind in Tab. 41 aufgeführt. Die gesamte Analyse dauert 1700 Sekunden und ist innerhalb des 2. Probenahmeintervalls abgeschlossen. Abb. 70 zeigt den zeitlichen Ablauf mehrerer Probenahme- und Analysenzyklen.

Zyklus	Dauer	Probenahme	Analyse	Archiv
	1 min	Band-Vorschub		
<u>1</u>	30 min	①		
	1 min	Band-Vorschub		
<u>2</u>	30 min	②	①	
	1 min	Band-Vorschub		
<u>3</u>	30 min	③	②	①

Abb. 70: Zeitlicher Ablauf der Probenahme- und Analysenzyklen im X-DUST

Nach Beendigung der zerstörungsfreien Multielementanalyse erfolgt erneut ein Filterbandvorschub, und die Probe kann – abgedeckt durch eine Schutzfolie – in Form der belegten Filterbandrolle archiviert werden.

5.2.7 Strahlenschutz

Das Röntgenfluoreszenzspektrometer des X-DUST wurde von der Fa. SPECTRO A. I. hinsichtlich des Strahlenschutzes nach Anlage III RöV wie ein Vollschutzgerät ausgelegt. Das bedeutet:

- Das Gehäuse umschließt den Röntgenstrahler und die zu untersuchende Probe vollständig.
- Die Ortsdosisleistung im Abstand von 10 cm von der berührbaren Oberfläche beträgt max. 7,5 µSv/h.
- Zwei unabhängige Schutzvorrichtungen stellen sicher, daß die Röntgenröhre nur im geschlossenen Zustand des Gerätes betrieben werden kann.

Der ordnungsgemäße Betrieb der hier beschriebenen Röntgeneinrichtung wurde dem Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg am 11. Mai 1998 von der Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales der Freien und Hansestadt Hamburg unter Berücksichtigung des Prüfberichtes Nr. 2982036 der Meßstelle für Strahlenschutz gemäß § 3 Abs. 1 der Röntgenverordnung vom 8. Januar 1987 (BGBl. I S. 114) genehmigt.

5.3 Kalibrierung des energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers im X-DUST

Die Kalibrierung des energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers im X-DUST wurde analog zu der in Kapitel 3.4 beschriebenen Kalibrierung des Spektrometers X-LAB mit Standard-Filtermaterialien durchgeführt. Die Herstellung der verwendeten Filterstandards erfolgte mit dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Aerosolgenerator.

Für jedes Element wurden die am X-DUST bestimmten Impulse [Impulse/(s mA)] gegen die Elementgehalte [ng/cm^2] in einem X/Y-Diagramm aufgetragen und über eine lineare Regression die Kalibrierfunktion ersten Grades bestimmt. In den Abb. 71 und Abb. 72 sind die Kalibrierfunktionen und die berechneten Korrelationskoeffizienten für die folgenden 16 Elemente grafisch dargestellt:

K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Pb.

Für die Elemente Sb, Tl, konnte bisher noch keine zufriedenstellende Kalibrierfunktion erstellt werden. Korrelationskoeffizienten von 0,8689 für Sb und 0,6850 für Tl zeigen, daß die Streuung der erzielten Meßwerte bei den eingesetzten Filterstandards zu groß ist. Dies ließe sich mit einer erweiterten Kalibrierung durch angepaßte Filterstandards verbessern. Das Probenahme- und Analysensystem X-DUST stand nicht ausreichend lange für die Kalibrierung zur Verfügung, da die Feldversuche an den emittierenden Anlagen durchgeführt werden mußten und das Gerätesystem anschließend zur technischen Nachbesserung an den Projektpartner SPECTRO zurücktransportiert werden mußte.

Die Kalibrierung des X-DUST ermöglicht grundsätzlich die Konzentrationsbestimmung aller Elemente, die in der 17. BImSchV aufgeführt werden, mit Ausnahme von Hg, das sich auf Grund seiner filtergängigen Eigenschaften nur zu einem sehr geringen Prozentsatz auf dem Filtermaterial abscheiden läßt. Für Hg wurden in Kapitel 4.4.3 jedoch automatisch arbeitende Probenahme- und Analysensysteme vorgestellt, so daß eine filtrierende Probenahme auf einem Quarzfaserfilterband als nicht notwendig erscheint. Mit der bisher erstellten Kalibrierung können bis auf Pd, Pt, Rh und Te sowie Cyanid und Fluorid auch die Elementkonzentrationen in Emissionen bestimmt werden, für die in der TA-Luft Grenzwerte festgelegt sind.

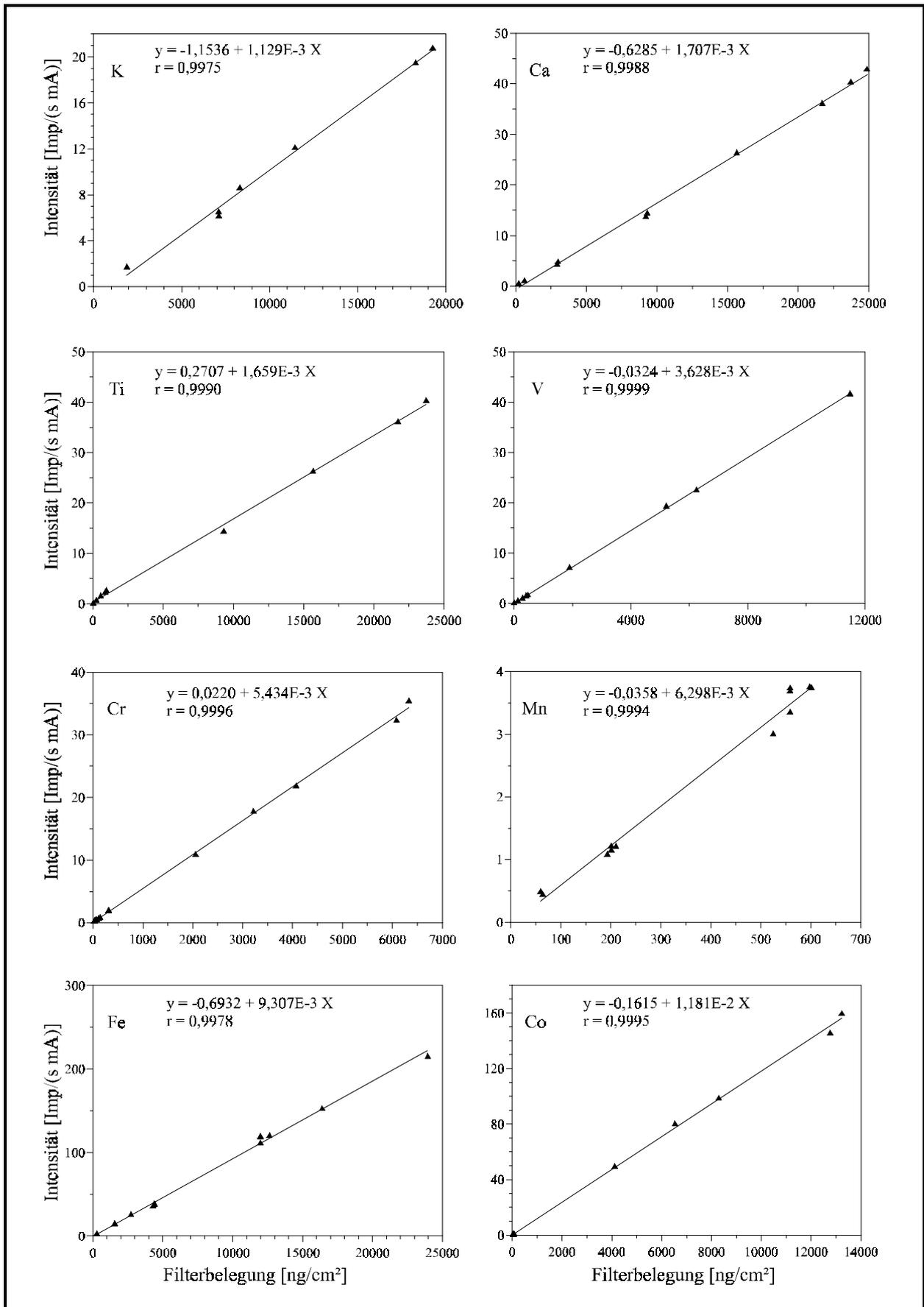


Abb. 71: Kalibrierkurven des X-DUST für K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe und Co

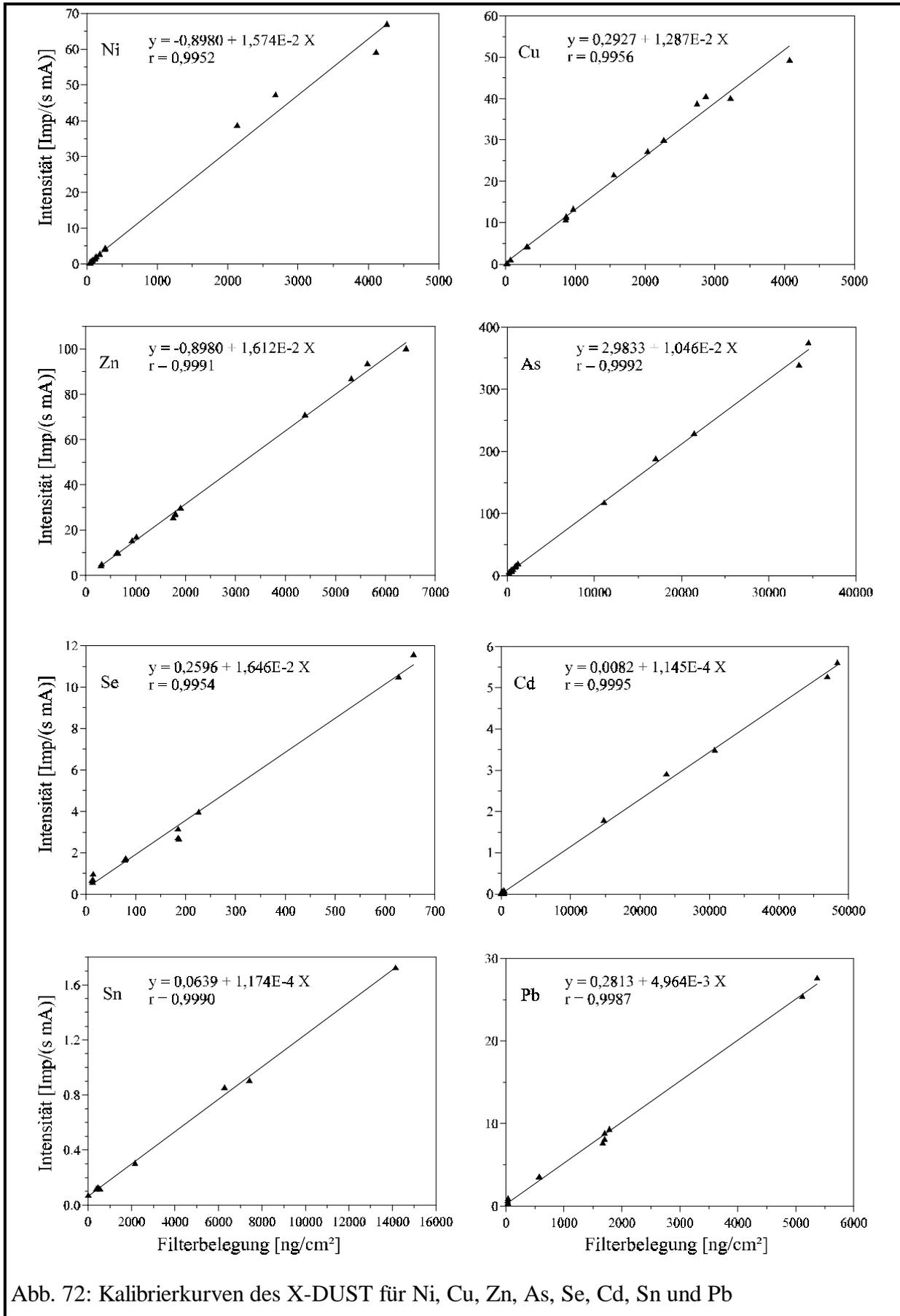


Abb. 72: Kalibrierkurven des X-DUST für Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn und Pb

Die Anzahl der für die Kalibrierung verwendeten Filterstandards, die Kalibrierbereiche, das Bestimmtheitsmaß r^2 , der daraus errechnete Korrelationskoeffizient r und die Steigung a der Kalibriergeraden als Maß der Empfindlichkeit der Analysenmethode für das jeweilige Element sind in Tab. 42 aufgeführt. Für jedes Element wird neben der Ordnungszahl (OZ) auch die charakteristische Energie E der Fluoreszenzstrahlung angegeben.

Tab. 42: Parameter der Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers im X-DUST für die Analyse von Aerosolen auf Quarzfaserfiltern

Element	OZ	E [keV]	Anzahl der Standards	Kalibrier- bereiche [ng/cm ²]	Bestimmt- heitsmaß r^2	Korrelations- koeffizient r	Steigung a
K	19	3,313	8	1800 - 20000	0,9950	0,9975	1,129E-3
Ca	20	3,691	12	200 - 25000	0,9976	0,9988	1,707E-3
Ti	22	4,510	10	250 - 24000	0,9980	0,9990	1,659E-3
V	23	4,952	9	130 - 11500	0,9998	0,9999	3,628E-3
Cr	24	5,414	20	50 - 6300	0,9992	0,9996	5,434E-3
Mn	25	5,898	17	50 - 6500	0,9988	0,9994	6,298E-3
Fe	26	6,403	14	300 - 23500	0,9956	0,9978	9,307E-3
Co	27	6,930	16	50 - 13000	0,9990	0,9995	1,181E-2
Ni	28	7,477	20	50 - 4200	0,9904	0,9952	1,574E-2
Cu	29	8,047	17	50 - 4000	0,9912	0,9956	1,287E-2
Zn	30	8,638	15	300 - 6400	0,9982	0,9991	1,612E-2
As	33	10,543	17	200 - 35000	0,9984	0,9992	1,046E-2
Se	34	11,221	12	50 - 650	0,9908	0,9954	1,646E-2
Cd	48	23,172	19	100 - 48000	0,9990	0,9995	1,145E-4
Sn	50	25,270	8	500 - 14000	0,9980	0,9990	1,174E-4
Pb	82	10,549	12	25 - 5400	0,9974	0,9987	4,964E-3

Ebenso wie beim Röntgenfluoreszenzspektrometer X-Lab steigt beim X-DUST die Empfindlichkeit mit zunehmender Ordnungszahl. Zunehmende Ordnungszahl bedeutet auch zunehmende Fluoreszenzenergie der K -Strahlung. Pb wird beim X-DUST ebenso wie beim X-LAB über die energieärmere L -Strahlung bestimmt. Die geringe Empfindlichkeit für As wird durch den störenden Einfluß des Pb hervorgerufen, da sich die K_{α} -Linie von As und die K_{β} -Linie von Pb überlagern. Die Elemente Cd und Sn werden im X-DUST in der zweiten Messung unter Verwendung des Ta-Filters bestimmt. Der Ta-Filter soll eine deutliche Reduzierung des Rückstreuuntergrundes bewirken, was aber auch eine schlechtere Anregung für die in dieser Messung analysierten Elemente zur Folge hat. Zusätzlich hat der im X-DUST eingesetzte Detektor für hohe Energien eine sehr schlechte Effizienz, die z. B. für Cd nur ca. 9 % beträgt. Dies macht sich in der niedrigen Empfindlichkeit für die Elemente mit einer Ordnungszahl ≥ 46 bemerkbar, die in dieser Messung über die Fluoreszenzenergie ihrer K -Strahlung bestimmt werden.

5.4 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen des X-DUST

Die Nachweisgrenzen (NWG) in $[\text{ng}/\text{cm}^2]$ wurden für das X-DUST nach der IUPAC-Definition (siehe Kapitel 3.4.4) bestimmt, wobei für die Berechnung der Standardabweichung die Meßwerte von 24 Blindfiltern des Quarzfaser-Filterbandes MK 370 aus der Charge 1621 verwendet wurden. Die 24 Blindwertmessungen wurden mit dem X-DUST an einer Filterbandrolle automatisch alle 10 cm durchgeführt, was bei den meisten Elementen zu geringen Standardabweichungen und somit auch zu niedrigen Nachweisgrenzen führte. Die angegebenen Nachweisgrenzen c_N in Tab. 43 sind die niedrigsten Gehalte in der Probe, die mit ausreichender statistischer Sicherheit noch vom Blindwert unterscheidbar sind. Die Berechnung der Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen c_E und c_B erfolgte für jedes Element mit Hilfe der Nachweisgrenzen c_N . Neben den Nachweisgrenzen in $[\text{ng}/\text{cm}^2]$ sind in Tab. 43 die Nachweisgrenzen in $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ aufgeführt, die nach Gleichung (56) aus Kapitel 4.3.2 berechnet wurden. Für die Berechnung wurde eine Probenahme mit einem Volumen von 1 m^3 und einer belegten Filterfläche von $7,07 \text{ cm}^2$ zugrunde gelegt.

Tab. 43: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen des X-DUST

Element	c_N		c_E		c_B	
	$[\text{ng}/\text{cm}^2]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\text{ng}/\text{cm}^2]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	$[\text{ng}/\text{cm}^2]$	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$
K	19,1	0,135	38,2	0,270	76,4	0,540
Ca	19,6	0,139	39,2	0,277	78,4	0,554
Ti	21,9	0,155	43,8	0,310	87,6	0,619
V	4,3	0,030	8,6	0,061	17,2	0,122
Cr	2,3	0,016	4,6	0,033	9,2	0,065
Mn	2,2	0,016	4,4	0,031	8,8	0,062
Fe	11,3	0,080	22,6	0,160	25,2	0,178
Co	0,9	0,006	1,8	0,013	3,6	0,025
Ni	0,5	0,004	1,0	0,007	2,0	0,014
Cu	2,0	0,014	4,0	0,028	8,0	0,057
Zn	3,2	0,023	6,4	0,045	12,8	0,090
As	4,1	0,029	8,1	0,057	16,2	0,115
Se	3,1	0,022	6,2	0,044	12,4	0,088
Cd	27,5	0,194	55,0	0,389	110,0	0,778
Sn	40,9	0,289	81,8	0,578	163,6	1,157
Pb	8,7	0,062	17,4	0,123	34,8	0,246

Ein Vergleich der Nachweisgrenzen vom X-DUST mit den Nachweisgrenzen vom X-LAB (Kapitel 3.4.4) zeigt, daß die Werte für die jeweiligen Elemente in der selben Größenordnung liegen. Unterschiede sind durch die Blindwertschwankungen der verwendeten Filtermaterialien und durch die unterschiedlichen Empfindlichkeiten der RFA-Meßgeräte für die einzelnen Elemente bedingt. Die angegebenen Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen in $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ gelten allein für die Analyse der Partikel, die bereits auf dem Quarzfaser-Filterband MK 370 abgeschieden sind. Fehler, die bei der Probenahme durch mögliche Partikelverluste an den Rohrwandungen oder durch Drifterscheinungen des Spektrometers auftreten können, wurden hierbei nicht berücksichtigt. Der Gesamtfehler der Volumenbestimmung ergibt sich aus der Quadratsumme der Fehlerquadrate von Volumenausgabe, Temperatur- und Druckaufnahme und beträgt 1,98 %.

6 Einsatz des automatischen Probenahme- und Analysensystems X-DUST

Das neu entwickelte Probenahme- und Analysensystem X-DUST wurde nach erfolgreicher Kalibrierung zur Probenahme an zwei emittierenden Anlagen eingesetzt und getestet. Das erste Feldexperiment wurde im Mai 1998 an der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE (NA) durchgeführt, die als Kupfer-produzierende Anlage die Emissionsgrenzwerte aus der TA-Luft einhalten muß (HAUPT et al., 1998). Im Oktober 1998 wurde das X-DUST auch an der Müllverbrennungsanlage (MVA) in Stapelfeld (Schleswig Holstein) installiert. Für Müllverbrennungsanlagen sind die Grenzwerte der 17. BImSchV bindend. Die Probenahmen und Gehaltsbestimmungen der Schadstoffe erfolgten jeweils nach VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1.

6.1 Probenahme an der Kupferhütte NORDDEUTSCHE AFFINERIE

Die Kupferhütte NORDDEUTSCHE AFFINERIE (NA) ist mit einer Jahresproduktion von 365.000 Tonnen Kupfer der Reinheit 99,99 % eine der größten Kupferproduzenten in Europa. Sie wurde 1866 gegründet und liegt direkt an der Elbe im südöstlichen Hafenbereich der Freien und Hansestadt Hamburg. Weitere Herstellungsprodukte der NA sind neben Kupfer auch Silber, Gold, Platin, Blei, Nickel, Antimon und 750.000 t/a Schwefelsäure (98 % ig).

Die Probenahmestelle befand sich am Prozeßgas eines Elektroofen, in dem Kupfer geschmolzen wird, direkt hinter einer Anordnung von Schlauchfiltern, der ersten Abscheidestufe für Grobstäube. Zum Verständnis wird darauf hingewiesen, daß hinter der Probenahmestelle weitere Anlagen zur Abgasreinigung, wie z. B. Naßwäscher und verschiedene Arten von Zyklo- nen, installiert sind, so daß die hier dargestellten Ergebnisse des Probenahme- und Analysensystems nicht die Elementgehalte wiedergeben, die als Reingase in die Umgebungsluft emittiert werden.

6.1.1 Parameter der Probenahme an der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE

Das X-DUST-Gerätesystem wurde am 15 Mai 1998 auf einem Gerüst in ca. 8 m Höhe am senkrecht verlaufenden Abgaskanal installiert. Die Probenahmestelle befand sich ca. 2 m hinter einer Biegung des Kanals und ca. 3,5 m vor der nächsten Biegung. Diese Angaben sind von Interesse, da direkt vor oder hinter Biegungen Turbulenzen im Abgaskanal auftreten, die die Ergebnisse der Probenahme verfälschen können. Weiterhin sollte eine Probenahme in unmittelbarer Nähe der Rohrwandung vermieden werden, da die Strömungsgeschwindigkeit dort deutlich geringer ist als die mittlere Abgasgeschwindigkeit im Kanalquerschnitt. Die Probenahme fand im Abgaskanal mit einem Durchmesser von 90 cm (0,64 m²) ca. 25 cm von der Rohrwandung entfernt statt, so daß eine repräsentative Probenahme zu erwarten war. Die Probenahmeparameter der im folgenden dargestellten Ergebnisse sind in Tab. 44 aufgeführt.

Tab. 44: Probenahmeparameter an der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE

Probenahmezeitraum	22.05.1998 bis 24.05.1998
Probenahmeintervall	30 Minuten
Anzahl der Proben	94
Abgasmenge	12500 Nm ³ /h
mittlere Geschwindigkeit im Abgas	5,46 m/s
mittleres Probenahmenvolumen	0,915 Nm ³
Filterdurchmesser / Filterfläche	30 mm / 7,069 cm ²
Temperatur im Abgas	78 °C
vorgewählte Temperatur an den Filterhalterbacken aus Titan	70 °C

Mit einer voreingestellten Zykluszeit von 30 Minuten (plus 1 Minute für Filterbandvorschub), wie es in der 17. BImSchV § 5 Abs. 1 Nr. 1 und 2 vorgeschrieben ist, wurden innerhalb von 48 Stunden vollautomatisch und kontinuierlich 94 Proben genommen und mit dem integrierten Röntgenfluoreszenzspektrometer analysiert. Die Probenahme erfolgte isokinetisch unter Verwendung eines Sondenkopfes mit 10 mm Durchmesser ($0,785 \text{ cm}^2$), wobei bei jeder Probe ein Teilvolumen von ca. 950 L aus dem Abgaskanal entnommen wurde. Die Temperatur im Abgas betrug $78 \text{ }^\circ\text{C}$; die Sonde und die Filteradapter aus Titan wurden über Widerstandsheizungen auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Gefahr von Partikelverlusten durch kondensierenden Wasserdampf bestand nicht, da es sich bei dem Abgas um ein trockenes Gas handelte. Nach der Probenahme und Analyse im kombinierten Gerätesystem wurden die Proben auf dem Quarzfaser-Filterband beim Aufrollen automatisch mit einer MYLAR-Folie abgedeckt, um später weitere Untersuchungen an den Filterproben durchführen zu können.

6.1.2 Ergebnisse der Probenahme an der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE

Nach der automatischen Probenahme und Analyse mit dem X-DUST wurden die auf Band gesammelten Proben ins Labor gebracht, im Reinraum mit einer Stanze (32 mm Durchmesser) aus dem Filterband herausgetrennt und für Untersuchungen mit weiteren Methoden vorbereitet. Um einen optischen Eindruck von den abgeschiedenen Partikeln aus dem Abgas zu gewinnen, wurde die Filterprobe vom 23. Mai 98, 5:34 Uhr als Beispiel einer durchschnittlich belegten Probe am REM untersucht und eine 6000fache Vergrößerung aufgenommen. In Abb. 73 sind die aus dem Abgas an Quarzfasern des Filterbandes abgeschiedenen Partikel zu erkennen. Der

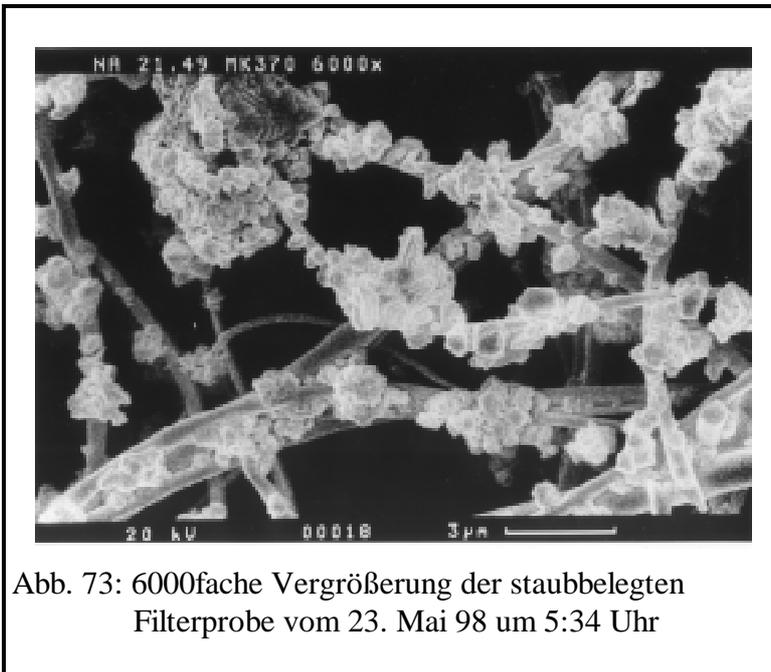


Abb. 73: 6000fache Vergrößerung der staubbelegten Filterprobe vom 23. Mai 98 um 5:34 Uhr

mittlere optische Durchmesser der einzelnen Partikel liegt unter $1 \mu\text{m}$. Es haben sich aber Ansammlungen von Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 1 und $10 \mu\text{m}$ gebildet. Der Schlauchfilter als erste Reinigungsstufe des Abgases bewirkt eine gute Vorabscheidung der groben Staubpartikel. In Abb. 74 sind die beiden Röntgenfluoreszenzspektren derselben realen Filterprobe dargestellt, die mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer im X-DUST aufgenommen wurden. In der ersten Messung mit 700 Sekunden Meßzeit werden mit Hilfe der Rh-Röntgenröhre und

der Reinstelement-Folien aus Mo als Absorptionsfilter die Elemente K bis Br über ihre *K*-Linien und Pb über seine *L*-Linie analysiert. In der zweiten Messung mit 1000 Sekunden Meßzeit erfolgte die Analyse der Elemente von Palladium bis Barium über die *K*-Linien mit Fluoreszenzenergien zwischen 20 und 33 keV ebenfalls mit der Rh-Röntgenröhre unter Verwendung der Ta-Folie als Absorptionsfilter. In Abb. 74 wurden die gemessenen Zählraten gegen die charakteristischen Fluoreszenzenergien der Elemente aufgetragen. Zusätzlich sind für die analysierten Elemente Belegungen in $[\text{ng}/\text{cm}^2]$ angegeben.

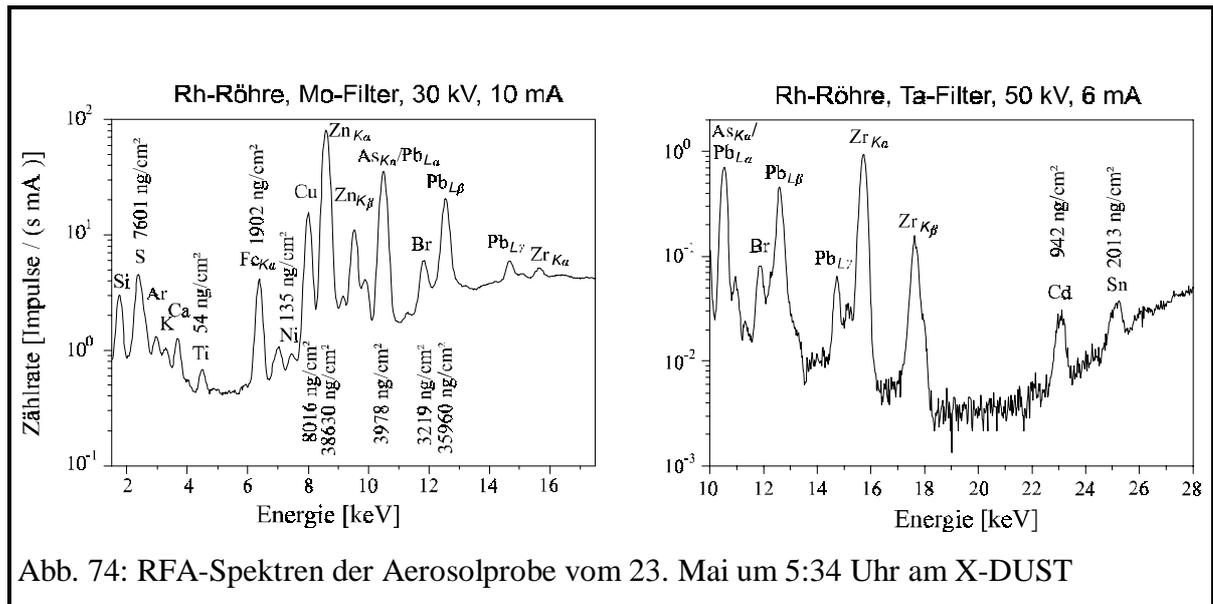


Abb. 74: RFA-Spektren der Aerosolprobe vom 23. Mai um 5:34 Uhr am X-DUST

Die Ergebnisse in [ng/cm²] werden vom X-DUST nach Gleichung (61) automatisch in Elementgehalte pro Normkubikmeter [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] umgerechnet und ausgegeben. Die Bestimmung des normierten Volumens Nm^3 erfolgt dabei mit Hilfe des von der Gasuhr ausgegebenen und bereits auf eine Temperatur von $T_M = 15^\circ\text{C}$ normierten trockenen Teilgasstromes [m^3], der über den Druck an der Gasuhr P_M auf den trockenen Normzustand bei 0°C und 1013 mbar umgerechnet wird:

$$\text{Nm}^3 = \text{m}^3 \cdot \frac{P_M \cdot T_n}{P_n \cdot T_M} \quad (61)$$

T_n ist die Normtemperatur von 273,15 K, P_n ist der Normaldruck von 1013 mbar.

Zusätzlich ist der gemessene Sauerstoffgehalt (O_M) im Reingas von großer Bedeutung, da die Grenzwerte auf einen Sauerstoffgehalt von 11 % (O_B) bezogen werden. Die gemessenen Emissionswerte (E_M) werden nach folgender Gleichung in die Emissionswerte bei Bezugssauerstoff (E_B) umgerechnet:

$$E_B = \frac{21 - O_B}{21 - O_M} \cdot E_M \quad (62)$$

Sowohl bei der Probenahme an der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE im Mai 1998 als auch bei der Probenahme an der MVA Stapelfeld im Oktober 1998 betragen die Bezugssauerstoffgehalte im Abgaskanal laut der jeweiligen Meßprotokolle der Anlagenbetreiber 11 %, so daß eine weitere Umrechnung der Gehalte nicht notwendig war.

Die Probenahmeparameter und die sowohl mit dem X-DUST als auch mit dem X-LAB erhaltenen Elementkonzentrationen von allen Proben sind im Anhang in Tab. A20 und A21 aufgeführt. Jede Probe wurde mit der Probenahmezeit, dem Probenahmedatum und zusätzlich mit einer Probennummer gekennzeichnet, wobei die Nummerierung aufgrund der Reihenfolge beim Ausstanzen rückwärts erfolgte.

Zur besseren Übersicht werden in Tab. 45 für das Röntgenfluoreszenzspektrometer im X-DUST und für das im X-LAB die Bestimmungsgrenzen C_B und die linearen Kalibrierbereiche in $[\mu\text{g}/\text{Nm}^3]$ bei einem theoretischen Probenahmenvolumen von 1 Nm^3 und einer belegten Filterfläche von $7,07 \text{ cm}^2$ angegeben.

Tab. 45: Bestimmungsgrenzen und Kalibrierbereiche des X-LAB und X-DUST für ein Probenahmenvolumen von 1 m^3 und eine Filterfläche von $7,07 \text{ cm}^2$

Element	X-LAB			X-DUST		
	C_B [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	linearer Kalibrierbereich [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]		C_B [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	linearer Kalibrierbereich [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	
Al	21,36	1,41	- 169,68	-	-	-
P	-	1,98	- 38,18	-	-	-
S	2,51	5,44	- 390,97	-	-	-
Cl	2,56	0,71	- 353,50	-	-	-
K	0,16	1,41	- 127,26	0,54	12,73	- 141,40
Ca	2,61	1,41	- 169,68	0,55	1,41	- 176,75
Ti	0,48	0,78	- 6,86	0,62	1,77	- 169,68
V	0,16	0,42	- 40,30	0,12	0,92	- 81,31
Cr	0,14	0,14	- 38,89	0,07	0,35	- 44,54
Mn	0,11	0,28	- 41,01	0,06	0,35	- 45,96
Fe	1,97	1,41	- 158,16	0,18	2,12	- 166,15
Co	0,21	0,21	- 91,91	0,03	0,35	- 91,91
Ni	0,15	0,28	- 22,62	0,01	0,35	- 29,69
Cu	0,16	0,35	- 42,42	0,06	0,35	- 28,28
Zn	1,07	0,35	- 43,13	0,09	2,12	- 45,25
As	0,16	0,21	- 234,72	0,11	1,41	- 247,45
Se	0,09	0,08	- 4,60	0,09	0,35	- 4,60
Br	0,21	0,14	- 44,54	-	-	-
Cd	0,34	0,23	- 229,07	0,78	0,71	- 339,36
Sn	0,46	0,53	- 91,91	1,16	3,54	- 98,98
Sb	0,43	0,42	- 10,61	-	-	-
Ba	1,93	1,34	- 11,31	-	-	-
Tl	0,13	0,21	- 7,35	-	-	-
Pb	0,24	0,14	- 37,68	0,25	0,18	- 38,18

Bei einigen Elementen ist eine untere Kalibrierbereichsgrenze angegeben, die unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt. Dies ist der Fall, wenn die Kalibrierkurve für dieses Element auch unterhalb der Bestimmungsgrenze linear verlief, so daß die untere Kalibrierbereichsgrenze in der Nähe der Erfassungsgrenze lag. Aufgrund der sehr niedrigen Elementkonzentrationen aus den Vorversuchen an der MVA Stapelfeld zur Dimensionierung des X-DUST wurde die Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers so ausgelegt, daß eine quantitative Analyse auch der niedrigen Elementgehalte möglich sein sollte. Elementkonzentrationen in Höhe der Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV oder der TA-Luft waren aufgrund der Vorversuche nicht zu erwarten.

Aus Gründen der Linearität der Kalibrierkurven wurden die Kalibrierbereiche so gewählt, daß sie nicht über mehr als 2 Größenordnungen hinausgingen. Die Elemente Al, P, S, Cl, Br, Sb, Ba und Tl wurden beim X-DUST nicht kalibriert, weil deren Nachweisempfindlichkeiten zu gering waren oder deren Konzentrationen im untersuchten Abgas nicht ausreichend hoch lagen.

6.1.2.1 Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen und Probenahmeparameter

In Abb. 75 sind für den Zeitraum der Probenahme an der NA die zeitlichen Verläufe der Probenahmevolumina, der Temperaturen im Abgaskanal, der Elementgehalte für Cu und Pb sowie der summierten Elementkonzentrationen der analysierten Elemente aus Klasse 3 nach TA-Luft dargestellt.

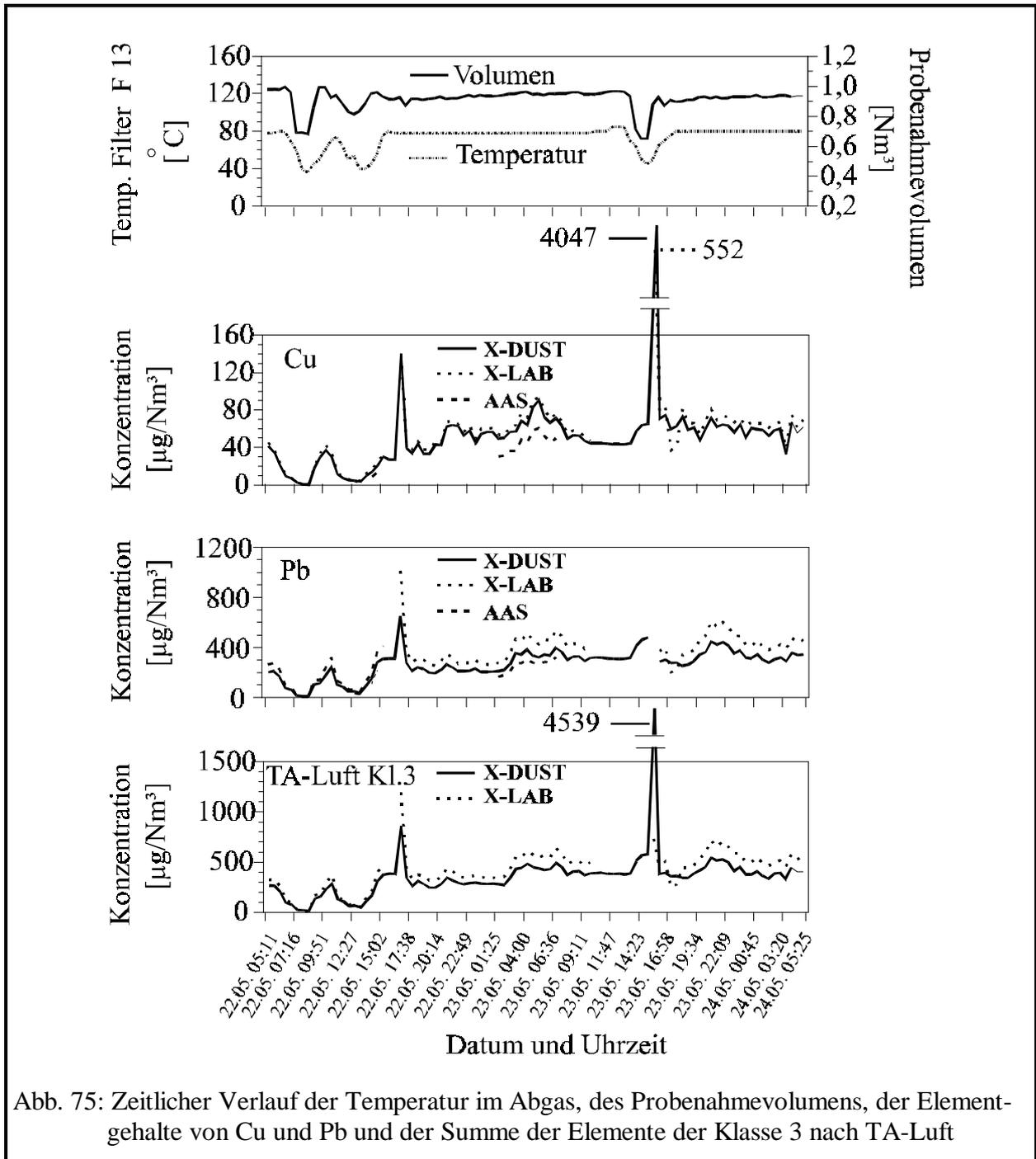


Abb. 75: Zeitlicher Verlauf der Temperatur im Abgas, des Probenahmevolumens, der Elementgehalte von Cu und Pb und der Summe der Elemente der Klasse 3 nach TA-Luft

Die obere der vier Grafiken in Abb. 75 zeigt auf der linken Y-Achse die Abgastemperatur an der Probenahmestelle (untere gestrichelte Kurve). Diese Daten wurden von der Schaltwarte zur Verfügung gestellt.

In derselben Grafik ist auf der rechten Y-Achse das vom X-DUST ausgegebene Probenahmevolumen aufgetragen, das bereits auf den Umgebungsdruck und die Temperatur an der Gasuhr normiert wurde (obere durchgezogene Kurve). Die Temperatur im Abgas lag durchschnittlich bei 78 °C, das normierte Probenahmevolumen bei einer halbstündigen isokinetischen Probenahme bei 0,915 Nm³.

Am 22.05., um 6 Uhr morgens war Schichtwechsel, und der Elektroofen wurde heruntergefahren, was deutlich am Temperaturrückgang zu erkennen ist. Gleichzeitig ging die geförderte Abluftmenge zurück, was auf Grund der isokinetischen Probenahmeführung ein geringeres Probenahmevolumen zur Folge hatte. Nachdem der Elektroofen wieder in Betrieb genommen worden war, traten Probleme in der Prozeßführung auf, und der Ofen mußte erneut abgeschaltet werden. Dies läßt sich wiederum am Rückgang der Temperatur und des Probenahmevolumens erkennen. Nach erneutem Start des Elektroofens wurden dann ab ca.14:30 Uhr konstante Schmelzbedingungen im Ofen erreicht. Am Samstag, den 23.05., konnte ab 14 Uhr wieder der Rückgang von Abgastemperatur und Probenahmevolumen beobachtet werden, was mit der Beendigung des Schmelzprozesses und dem Abstechen des geschmolzenen Kupfers aus dem Ofen zu erklären ist.

Die zweite Grafik in Abb. 75 zeigt für denselben Zeitraum, vom 22. Mai um 5:11 Uhr bis zum 24. Mai um 5:25 Uhr, den Verlauf der Cu-Konzentration im Abgas, angegeben in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$], wie er sich aus den im Anhang in Tab. A20 aufgeführten Werten ergibt. Die durchgezogene Linie ist die Konzentration, die automatisch vom X-DUST ausgegeben wurde. Die gepunktete Linie ist die Konzentration, die nachträglich im Labor durch Vergleichsuntersuchungen mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB bestimmt wurde und hier von der durchgezogenen Linie größtenteils überlagert wird, da die Analysenergebnisse beider Meßgeräte sehr gut übereinstimmten. Als dritte, gestrichelte Linie sind für einige Filterproben die Konzentrationen dargestellt, die nach dem drucklosen Aufschluß naßchemisch mit Hilfe der AAS bestimmt wurden. Die exakten AAS-Werte lassen sich anhand der Probennummer (s. Tab. A20) aus Tab. A22 im Anhang ablesen. Generell lagen die AAS-Werte niedriger als die Konzentrationen, die mit den beiden Röntgenfluoreszenzspektrometern bestimmt wurden.

Der Konzentrationsverlauf von Cu folgt zunächst dem Verlauf der Temperaturkurve aus der ersten Grafik von Abb. 75. Auffällig sind jedoch zwei Konzentrationsspitzen, die erste am 22.05. um 17:07 Uhr und die zweite am 23.05. um 15:56 Uhr. Diese Spitzenwerte ergaben sich durch eine Mehrfachbeaufschlagung derselben Filterbandfläche, hervorgerufen durch einen Transportfehler des Probenahmesystems. Der Transportfehler wurde durch den Schrittmotor der Transportrolle hervorgerufen, die das Filterband nach beendeter Probenahmedauer von 30 Minuten nicht weiter transportieren konnte. Dies führte zum einen zu einer wiederholten Beaufschlagung derselben Filterbandfläche und zum anderen zur wiederholten Analyse der vorherigen Filterprobe im Spektrometer des X-DUST. Dieser Fehler wurde im Labor bemerkt, als einigen Probandaten vom X-DUST keine ausgestanzten Filter zugeordnet werden konnten. Bei der ersten Meßwertspitze fehlen zwei Filter. Das bedeutet, daß die Filterprobe vom 22.05. um 15:33 Uhr dreimal hintereinander gemessen wurde, was durch das kurze Plateau vor der ersten Spitze bestätigt wird. Außerdem wurde die vorherige Filterbandfläche dreimal hintereinander beaufschlagt, was nach dem Weitertransport des Filterbandes in die Analyseinheit eine Konzentration vortäuschte, die sich aus einer Probenahmedauer von 90 Minuten statt 30 Minuten ergab und somit um den Faktor 3 zu hoch lag.

Die zweite Meßwertspitze vom 23.05. um 15:56 Uhr resultierte aus der Messung einer Filterprobe, die 11 mal hintereinander jeweils 30 Minuten lang beaufschlagt wurde. Vor dieser Spitze ist dementsprechend ein ausgeprägtes Plateau zu erkennen, das aus der 11maligen Analyse derselben Filterprobe resultiert. Der leichte Anstieg der Konzentration vor der zweiten Meßwertspitze ergab sich aus der Reduzierung des Probenahmenvolumens ab dem 23.05. um 14 Uhr (siehe Grafik 1 in Abb. 75). Von diesem Zeitpunkt an sank die Temperatur im Abgaskanal durch das Beenden des Schmelzprozesses. Auch wurde weniger Abgas aus dem Elektroofen transportiert und somit ein geringeres Teilvolumen abgesogen. Da die gemessenen Elementbelegungen der nicht weiter transportierten Filterprobe konstant blieben, das Probenahmenvolumen jedoch abnahm, resultierten hieraus die vermeintlich höheren Elementkonzentrationen im Abgas.

Bei der ersten Meßwertspitze vom 22.05. um 17:07 Uhr wurde mit dem X-DUST eine Cu-Konzentration von $140,01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ermittelt und mit dem Laborspektrometer X-LAB eine Cu-Konzentration von $137,98 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Bei der zweiten Meßwertspitze vom 23.05. um 15:56 Uhr wurde zwischen den Ergebnissen der beiden Meßgeräte keine Übereinstimmung erzielt. Mit dem X-DUST wurde für diese Probe eine Cu-Konzentration von $4047 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ und mit dem X-LAB von $552 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ermittelt. Wahrscheinlicher ist eine Cu-Konzentration in Höhe von $552 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, weil dies etwa dem 11 fachen Wert der Cu-Konzentration von der vorherigen Probe (23.05., 10:14 Uhr: $47,47 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$) entspräche. Das Ergebnis des X-DUST ist daher als wesentlich zu hoch anzusehen. Bei den hohen Konzentrationen bleibt zu berücksichtigen, daß der kalibrierte Meßbereich des X-DUST bis zu einer Cu-Konzentration von $28,28 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ und der des X-LAB bis $42,42 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ reicht und damit weit unterhalb der aufgetretenen Konzentrationen lag.

In der dritten Grafik in Abb. 75 ist der Konzentrationsverlauf für das Element Pb in der gleichen Weise dargestellt, wie in der zweiten Grafik für das Element Cu. Für die Probe vom 22.05. um 17:07 Uhr wurde am X-DUST eine Pb-Konzentration von $650,44 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ bestimmt, das X-LAB hingegen ermittelte im Labor einen Wert von $1011,29 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Für die Filterprobe vom 23.05. um 15:56 Uhr ergab das X-LAB eine Pb-Konzentration von $4021,86 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, während das X-DUST die Pb-Konzentration wegen der viel zu hohen Belegung nicht mehr ermitteln konnte. Beide Spektrometer waren für Pb-Konzentrationen bis ca. $38 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ kalibriert worden.

Die vierte Grafik in Abb. 75 zeigt den Verlauf der Summenkonzentration aller gemessenen Elemente, die in der Klasse 3 der TA-Luft zusammengefaßt sind. Der Verlauf für die am X-DUST ermittelten Summenkonzentrationen entspricht dem Verlauf der am X-LAB ermittelten Werte. Während des Probenahmezeitraumes wurde bei keinem regulären Halbstundenwert der Grenzwert von $5000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ aus der TA-Luft Klasse 3 überschritten. Lediglich bei den Meßwertspitzen, die sich aus Mehrfachbelegungen derselben Filterbandfläche und damit aus einem Fehler bei der Probenahme ergaben, wäre eine Überschreitung der Grenzwerte möglich gewesen. Am 23.05. um 15:56 Uhr konnte für die Elemente aus Klasse 3 der TA-Luft am X-DUST eine Konzentration von $4539 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ermittelt werden, wobei die Pb-Konzentration unberücksichtigt blieb. Es soll an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Proben aus dem Rohgas des Elektroofens genommen wurden und eine vorgeschaltete Abgasreinigung lediglich über Schlauchfilter erfolgte. Die eigentliche Abgasfeinreinigung fand erst hinter der Meßstelle statt.

6.1.2.2 Korrelation der Ergebnisse vom X-DUST mit den Ergebnissen vom X-LAB

Die Daten der Proben mit den Nummern 29 – 39 und 73 – 75 gingen aus Gründen der Mehrfachbelegung und Mehrfachmessung nicht in die folgenden statistischen Betrachtungen der Meßwerte mit ein, weil sie nicht der tatsächlichen Konzentration im Abgas entsprachen, sondern aus einer fehlerhaften Probenahme resultierten.

Um zu zeigen, wie gut die am X-DUST ermittelten Konzentrationen für die Elemente Cu und Pb mit den am X-LAB bestimmten Werten korrelieren, wurden x/y-Diagramme erstellt. Neben den Korrelationskoeffizienten r sind in Abb. 76 Gleichungen der Regressionsgeraden angegeben. Die Korrelationskoeffizienten von $r = 0,980$ für Cu und $r = 0,984$ für Pb zeigen eine gute Übereinstimmung der ermittelten Konzentrationsverläufe. Es fielen jeweils zwei Proben auf, die weit von der Regressionsgeraden entfernt lagen. Für diese Proben wurde ein Minderbefund am X-LAB angenommen, weil beim Ausstanzen der Proben aus dem Filterband im Labor ein Anhaften von Partikeln an der Zwischenlegefolie festzustellen war. Die Steigungen der Regressionsgeraden für Cu von $a = 0,897$ und für Pb von $a = 0,717$ zeigen, daß mit dem X-LAB für beide Elemente höhere Konzentrationen ermittelt wurden als mit dem X-DUST.

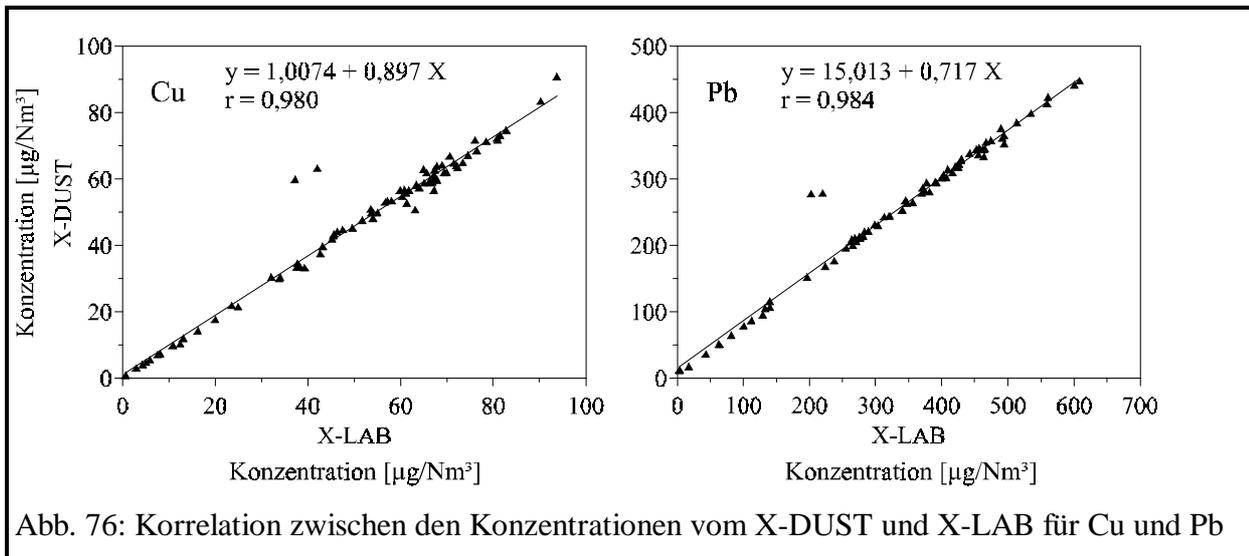


Abb. 76: Korrelation zwischen den Konzentrationen vom X-DUST und X-LAB für Cu und Pb

In Tab. 46 sind für alle Elemente, deren Konzentrationen sowohl am X-DUST als auch am X-LAB bestimmt wurden, die Korrelationskoeffizienten und Steigungen der Regressionsgeraden zusammengefaßt. Zusätzlich wurden für jedes Element die einzelnen Ergebnisse des X-DUST zu denen des X-LAB ins Verhältnis gesetzt und anschließend gemittelt. Die mittleren Verhältnisse und deren relativen Standardabweichungen sind ebenfalls in Tab. 46 angegeben.

Tab. 46: Kenndaten der Korrelation von den Ergebnissen des X-DUST mit denen des X-LAB

Element	Mn	Ni	Cu	As	Cd	Sn	Pb
Korr.koeff. r	0,6134	0,9975	0,9799	0,8714	0,6936	0,5606	0,9845
Steigung der Regressionsgeraden a	1,380	0,696	0,897	3,460	0,991	0,548	0,717
Mittl. Konz.-Verh. von X-DUST / X-LAB	4,48	1,42	0,92	3,07	1,09	1,11	0,83
Rel. Stdabw. in [%]	22	25	12	30	35	55	44

Bei einem Korrelationskoeffizienten von 1 würden die Ergebnisse aller verglichenen Einzelwerte genau auf der Regressionsgeraden liegen, d. h. der zeitliche Konzentrationsverlauf, der mit Hilfe der beiden Meßgeräte aufgestellt wurde, wäre absolut gleichförmig. Trotz eines gleichförmigen zeitlichen Verlaufes der ermittelten Konzentrationen können die Werte systematisch voneinander abweichen, also bei dem einen Meßgerät immer höher oder niedriger liegen als bei dem anderen. Die Steigung a der Regressionsgeraden gibt dazu einen Anhaltspunkt, wobei zu berücksichtigen ist, daß ein sehr hoher Meßwert die Steigung der Geraden wesentlich beeinflußt und damit überproportional gewichtet wird. Ist die Steigung der Regressionsgeraden gleich 1, liefern beide Meßgeräte vergleichbare Konzentrationen.

Die mittleren Verhältnisse in Tab. 46 geben an, wie gut die einzelnen Meßergebnisse vom X-DUST mit denen vom X-LAB tatsächlich übereinstimmen, wobei jede Probe gleich gewichtet wird. Ein Verhältnis X-DUST/X-LAB von $z = 1$ bedeutet, daß am X-DUST im Mittel die gleiche Konzentration gefunden wurde wie am X-LAB. Bei einem Verhältnis X-DUST/X-LAB von $z \neq 1$ wurde mit dem X-DUST im Mittel eine z mal so große Konzentration ermittelt als mit dem X-LAB. Daß diese Verhältnisse jedoch von Probe zu Probe stark schwanken, zeigen die relativen Standardabweichungen von bis zu 55 %. Vergleicht man die mittleren Verhältnisse eines Elementes, dessen Konzentrationen sowohl am X-DUST als auch am X-LAB ermittelt wurden, mit der Steigung der zugehörigen Regressionsgeraden, so sind mitunter widersprüchliche Aussagen zu erhalten. Zum Beispiel beträgt die Steigung der Regressionsgeraden für das Element Ni 0,696, was darauf hindeutet, daß mit dem X-DUST niedrigere Konzentrationen bestimmt wurden als mit dem X-LAB. Betrachtet man jedoch das mittlere Verhältnis der Ergebnisse beider Geräte zueinander, wird deutlich, daß es sich genau andersherum verhält: Mit dem X-DUST wurden im Mittel um den Faktor 1,42 höhere Elementkonzentrationen ermittelt als mit dem X-LAB. Diese Diskrepanz kommt durch die unterschiedliche Gewichtung der Einzeldaten zustande.

6.1.2.3 Vergleich der Datengruppen mit Hilfe von BOX-WHISKER-PLOTS

Einen Überblick der ermittelten Elementkonzentrationen über alle Proben gibt Abb. 78. Ausgenommen wurden die Daten der Proben mit den Nummern 29 – 39 und 73 – 75 (s.o.). In Abb. 78 werden für jedes Element, dessen Bestimmung am X-DUST oder am X-LAB möglich war, die statistischen Merkmale in Form eines BOX-WHISKER-PLOTS als Median-Box dargestellt. Die Median-Box ermöglicht einen Vergleich mehrerer Datengruppen eines Problemkreises in grafisch anschaulicher Weise. Abb. 77 zeigt die fünf statistischen Merkmale, die in einer Median-Box dargestellt sind. Die Box wird von dem unteren Quartil ($Q_{1/4}$) und dem oberen Quartil ($Q_{3/4}$) begrenzt. Das untere und obere Quartil geben den Bereich an, in dem 50 % aller betrachteten Werte liegen. Innerhalb der Box wird durch einen Querstrich der Median ($Q_{1/2}$) aller Werte angegeben. Außerhalb der Box werden die beiden Extremwerte Minimum und Maximum dargestellt. Vor der statistischen Auswertung wurden die Daten auf ihre Plausibilität geprüft. Werte, die unterhalb der Nachweisgrenze lagen, wurden gleich Null gesetzt. Eine weitere mögliche Methode ist, statt der Null die halbe Nachweisgrenze anzunehmen.

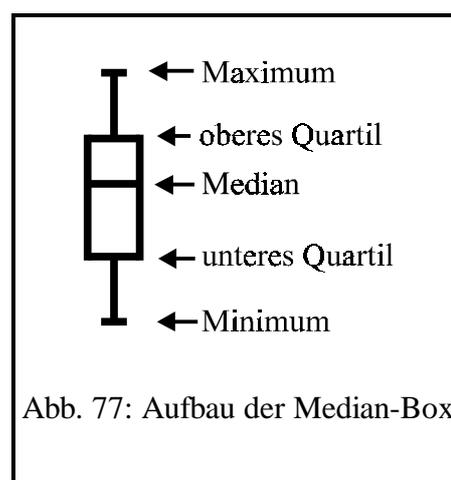


Abb. 77: Aufbau der Median-Box

In Abb. 78 sind die Elemente aufgeführt, bei denen die statistische Auswertung auch für das untere Quartil einen Wert ergeben hat, der größer als Null ist. War der Wert für das untere Quartil gleich Null, was bedeutet, daß mindestens 25 % aller betrachteten Werte gleich Null waren, dann wurde für dieses Element keine Median-Box erstellt. Auch dann nicht, wenn für den Median noch ein Wert größer als Null bestimmt werden konnte. Die obere Grafik der Abb. 78 zeigt die mit dem X-DUST bestimmten Elementkonzentrationen, dargestellt in Form der Median-Box. Die untere Grafik zeigt die Elementkonzentrationen, die anhand derselben Filterproben nachträglich im Labor mit dem X-LAB bestimmt worden waren. Die berechneten Konzentrationen in $[\mu\text{g}/\text{Nm}^3]$ wurden für die analysierten Elemente logarithmisch aufgetragen.

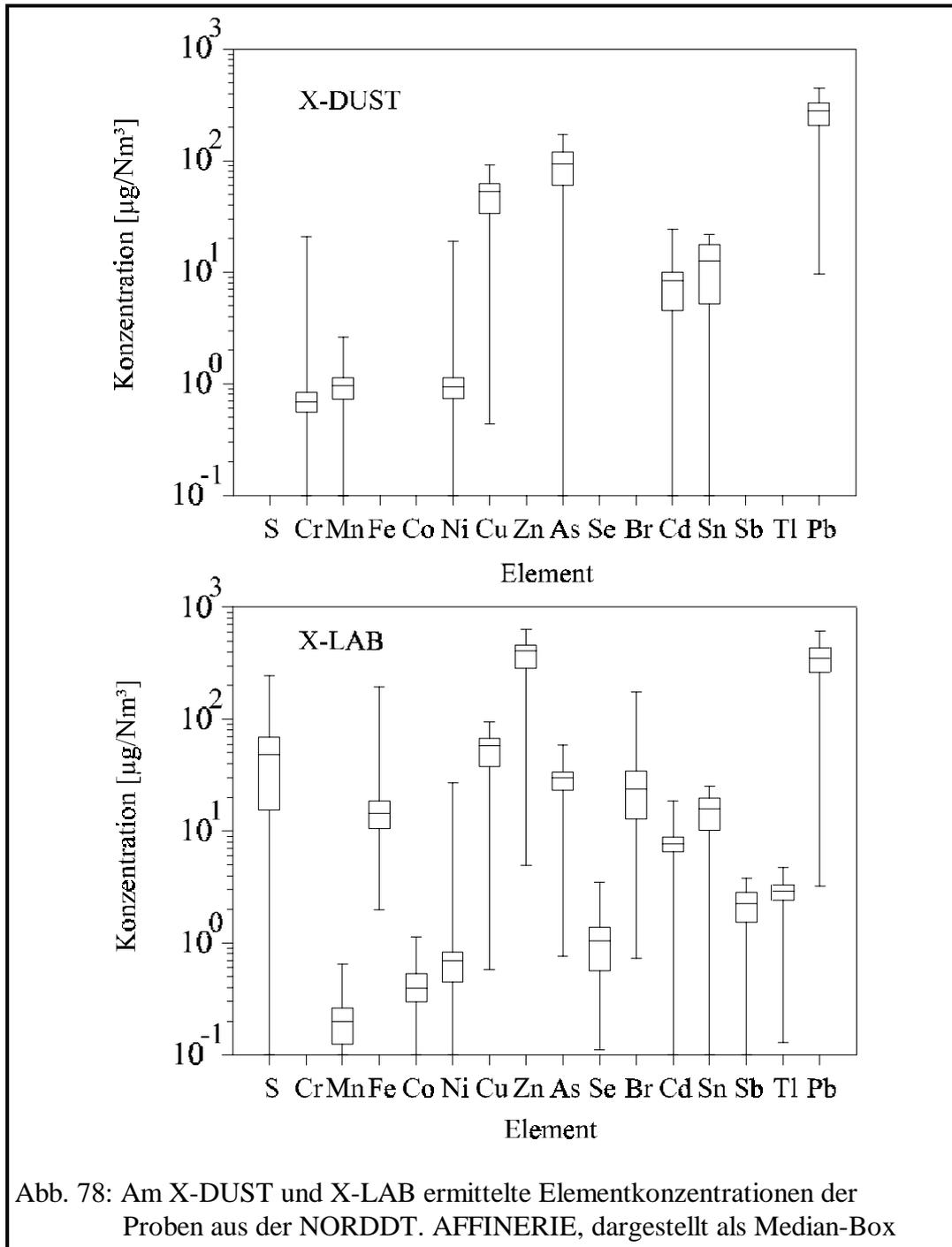


Abb. 78: Am X-DUST und X-LAB ermittelte Elementkonzentrationen der Proben aus der NORDDT. AFFINERIE, dargestellt als Median-Box

Die statistischen Kenngrößen der hier dargestellten Median-Boxen sind in Tab. A23 im Anhang als Werte aufgeführt. In Tab. 47 werden die in Abb. 78 aufgeführten Elemente je nach ihrem am X-DUST oder am X-LAB bestimmten Median den verschiedenen Konzentrationsbereichen zugeteilt.

Tab. 47: Am X-DUST und X-LAB ermittelte Elementgruppen aus Prozeßproben der NA

Konzentrationsbereich [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	X-DUST	X-LAB
0,1 – 1	Cr, Mn, Ni	Mn, Co, Ni
1 – 10	Cd	Se, Cd, Sb, Tl
10 – 100	Cu, As, Sn	S, Fe, Cu, As, Br, Sn
100 – 1000	Pb	Zn, Pb

Aus Tab. 47 geht hervor, daß sich etwa gleiche Elementverteilungen anhand der an beiden Meßgeräten ermittelten Ergebnisse bilden lassen. Zu den Elementen, die in sehr geringen Konzentrationen von 0,1 – 1 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ im Prozeßgas enthalten waren, gehörten Cr, Mn, Co und Ni. Die Elemente Se, Cd, Sb und Tl traten an der Probenahmestelle in einem Konzentrationsbereich zwischen 1 – 10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ im Prozeßgas auf. Die Elemente S, Fe, Cu, As, Br und Sn, von denen Cu, As und Sn in der TA-Luft genannt werden, lagen in einem Konzentrationsbereich zwischen 10 – 100 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Die höchsten Konzentrationen von über 100 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ wurden für die Elemente Zn und Pb bestimmt.

Neben den Elementen Cu und Pb, die bereits unter Kapitel 6.1.2.2 diskutiert wurden, ist für das Element As eine relativ hohe Konzentration im Prozeßgas gemessen worden. As wird bekanntermaßen in verhältnismäßig hohen Konzentrationen von der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE emittiert, was eine besondere Kontrolle durch die Hamburger Umweltbehörde bedingte. Der Median der As-Konzentrationen, die am X-DUST bestimmt wurden, lag mit einem Wert von 93,76 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ um den Faktor 3 höher als der Median der am X-LAB ermittelten As-Konzentrationen von 30,16 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Ein Vergleich zwischen den Analyseergebnissen aus den RFA- und den AAS-Messungen (siehe Tab. A22 im Anhang) zeigt, daß die Messungen des Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB für das Element As als richtig anzusehen sind. Die mit dem X-DUST gemessenen, deutlich höheren Konzentrationen für As, lassen sich auf eine ungenügende Trennung der koinzidierenden As- und Pb-Fluoreszenzlinien in der sog. Si-Driftkammer zurückführen.

In Kapitel 6.1.2.1 wurde gezeigt, daß kein Halbstundenwert des hier dargestellten Probenahmezeitraumes die Grenzwerte der Klasse 3 aus der TA-Luft überschritten hätte. Von den drei Elementen, die in Klasse 1 der TA-Luft aufgeführt sind, wird Hg wegen seiner Flüchtigkeit unzureichend auf dem Quarzfaser-Filterband abgeschieden. Die beiden anderen Elemente der Klasse 1 (Cd und Tl und deren Verbindungen) hätten als Summe zu keinem Zeitpunkt der Probenahme den Grenzwert von 200 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ überschritten.

Die höchsten Cd-Konzentrationen im Prozeßgas der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE an der Probenahmestelle hinter den Schlauchfiltern des Elektroofens wurden vom X-DUST mit 24,26 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ und vom X-LAB mit 18,51 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ bestimmt. Die höchsten Konzentrationen für Tl lagen nach den Ergebnissen vom X-LAB bei 4,69 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

Auch die Summenkonzentrationen der Elemente As, Co, Ni und Se, die neben Te in Klasse 2 der TA-Luft genannt werden, haben zu keinem Zeitpunkt den Summengrenzwert von 1000 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ überschritten.

6.1.2.4 Korrelationsmatrix für die am X-DUST bestimmten Elementkonzentrationen

Um herauszufinden, in welcher Weise die zeitlichen Konzentrationsverläufe für die einzelnen Elemente miteinander korrelieren, wurde mit Hilfe der Ergebnisse vom X-DUST eine Korrelationsmatrix erstellt. Es wurden von allen Proben jeweils die Konzentrationen eines Elementes gegen die Konzentrationen der anderen Elemente in einem x/y-Diagramm dargestellt und eine lineare Regression mit berechnetem Y-Achsenabschnitt durchgeführt. Für alle möglichen Kombinationen sind die erhaltenen Korrelationskoeffizienten r als Korrelationsmatrix in Tab. 48 aufgeführt.

Tab. 48: Korrelationsmatrix für die Ergebnisse vom X-DUST

	V	Cr	Mn	Ni	Cu	As	Cd	Sn	Pb
V	1,0000								
Cr	0,1765	1,0000							
Mn	0,9947	0,2076	1,0000						
Ni	0,9907	<u>0,2676</u>	0,9980	1,0000					
Cu	0,9942	0,1965	0,9989	0,9961	1,0000				
As	0,1486	0,4338	0,1563	0,1305	0,1341	1,0000			
Cd	0,9228	0,3380	0,9217	0,9284	0,9258	0,1432	1,0000		
Sn	0,8887	<u>0,2322</u>	0,8807	0,8808	0,8888	0,1997	0,9540	1,0000	
Pb	0,2155	0,1762	<u>0,2239</u>	0,2147	0,1947	0,7700	0,0023	0,0609	1,0000

Bei einer Anzahl von 80 Wertepaaren gilt eine Korrelation als signifikant, wenn:

$$r \geq r(P = 95 \% ; f = 78) = 0,22$$

und als hochsignifikant, wenn:

$$r \geq r(P = 99 \% ; f = 78) = 0,28.$$

Die fett geschriebenen Korrelationskoeffizienten r weisen auf einen hochsignifikanten Zusammenhang hin. Die unterstrichenen Korrelationskoeffizienten r weisen auf einen signifikanten Zusammenhang hin und die normal geschriebenen Korrelationskoeffizienten zeigen, daß es keinen signifikanten Zusammenhang gibt.

Aus der Korrelationsmatrix lassen sich bereits Zusammenhänge zwischen Paaren von Variablen erkennen. Diese können als gruppierungsfähig angesehen werden. Eine Gruppe besteht aus den Elementen V, Mn, Ni, Cu, Cd und Sn, für die durchgehend Korrelationskoeffizienten von $r > 0,88$ bestimmt wurden. Das bedeutet, daß diese Elemente einen hochsignifikant vergleichbaren zeitlichen Konzentrationsverlauf bei der Emission aus dem Elektroofen aufweisen. Die Elemente Cr, As und Pb stehen außerhalb dieser Gruppe. Zwischen As und Pb ist mit einem r von 0,770 eine hochsignifikante Korrelation gegeben. Dies könnte die Vermutung bestätigen, daß die koinzidierenden Linien von Pb und As im Detektor des X-DUST für eine unabhängige Auswertung nicht ausreichend getrennt werden.

6.2 Probenahme an der MÜLLVERBRENNUNGSANLAGE in Stapelfeld

Die Müllverbrennungsanlage (MVA) in Stapelfeld (Schleswig-Holstein) verbrennt pro Tag ca. 1000 t Hausmüll und hausmüllähnliche Abfälle (z. B. Sperrmüll und Gewerbeabfälle). Die zu verarbeitende Müllmenge bei Vollastbetrieb beträgt pro Jahr ca. 378000 t. Der Abfall wird rund um die Uhr 365 Tage im Jahr verbrannt. Eine Beschreibung des Aufbaus der MVA und der Betriebsweise der Abgasreinigungssysteme geben DANNECKER und DÜWEL (1986), SCHMIDT (1995) und GRODTEN (1995). Der anfallende Müll wird zunächst im Müllbunker gemischt und dann mit einem Kran in den Aufgabetrichter des Kessels befördert. Ein Beschicker gibt den Müll in kleinen Portionen auf den Verbrennungsrost mit einer Gesamtfläche von ca. 60 m². Der durchschnittliche Heizwert des Abfalls von 10500 kJ/kg wird von Dampfturbinen zur Stromerzeugung genutzt. Die aus dem Verbrennungsvorgang zurückbleibende Schlacke wird über Förderbänder ausgetragen und nach Aufarbeitung der weiteren Verwendung im Straßenbau zugeführt.

Die Verbrennungsanlage, an der schon die Vorversuche zur Dimensionierung des automatischen Probenahme- und Analysensystems X-DUST durchgeführt wurden (siehe Kapitel 5.1), besteht aus zwei Kessellinien mit jeweils einer zugehörigen Abgasnachreinigungsstrecke. Das auf ca. 250 °C abgekühlte Abgas wird hinter dem Kessel zunächst durch einen Elektrofilter geleitet, in dem die Abscheidung eines Großteils des Staubes durch elektrostatische Kräfte erfolgt. Danach tritt das Abgas in den Naßwäscher ein, wobei es durch Eindüsen von Waschlösung auf ca. 60 °C abkühlt. In dem mehrstufigen Naßwäscher werden Partikel, flüchtige Metallverbindungen, HCl und HF sowie SO₂ von dem sauren bzw. neutralisierten Waschwasser aufgenommen. Das auf 40 – 60 °C abgekühlte Rauchgas wird über Wärmetauscher auf 120 – 150 °C wieder aufgeheizt, ehe es die Rauchgasnachreinigungsanlage passiert und über einen Saugzug mit einer Temperatur von ca. 140 °C als sog. Reingas dem Schornstein zugeführt wird.

Zur Verbesserung der Rauchgasnachreinigung nahm die MVA Stapelfeld im November 1995 Koksfilterbetten in Betrieb, die je Filterbett mit 130 t Herdofenkoks (HOK) gefüllt sind und zur Verminderung der Konzentrationen an Dioxinen und Furanen, aber auch zur weiteren Verminderung der Anteile an SO₂, HCl, HF, Hg sowie anderen Schwermetallen beitragen. Die Beschickung der Filterbetten mit Aktivkoks (Oberfläche: 300 m²/g) erfolgt diskontinuierlich, wobei der beladene Koks nach dem Austragen innerhalb der Anlage verbrannt wird. Hinter den Aktivkoksfiltern gelangt das 140 °C heiße Abgas in die DeNO_x-Anlage, wo es erneut auf 200 °C aufgeheizt und zur Entstickung am Wabenkatalysator (Trägermaterial: TiO₂; aktiver Katalysator: V₂O₅) mit Ammoniak-Lösung als Reduktionsmittel behandelt wird. Die hier genannten Abgasreinigungsanlagen dienen dazu, die verschärften Grenzwerte, die nach der 17. BImSchV gefordert werden und die für Müllverbrennungsanlagen bindend sind, einzuhalten.

6.2.1 Parameter der Probenahme an der MVA Stapelfeld

Im Oktober 1998 wurde das X-DUST an Kessellinie 1 der MVA Stapelfeld installiert. Die Entnahmestelle für die kontinuierliche Probenahme und Analyse der Elementkonzentrationen im Reingas befand sich auf der 7 m-Ebene des Rauchgasnachreinigungsgebäudes und entspricht bezüglich der Ein- und Auslaufstrecke der VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 (Einlaufstrecke > 3 D; Auslaufstrecke > 3 D; D = Durchmesser).

Über ein G3-Gewinde wurde die Probenahmesonde des X-DUST am mittleren Flansch (Rohrmitte) befestigt und ragte 550 mm in den Abgaskanal hinein. Der Durchmesser des waagrecht verlaufenden Abgaskanals beträgt 2200 mm, das entspricht einem Kanalquerschnitt von 3,801 m². Die Betriebs- und Probenahmeparameter an der MVA Stapelfeld vom 12.–16. Oktober 1998 sind in Tab. 49 aufgeführt.

Tab. 49: Betriebs- und Probenahmeparameter an der MVA Stapelfeld

Probenahmezeitraum	12.10.1998, 12:54 Uhr bis 14.10.1998, 08:43 Uhr	14.10.1998, 11:10 Uhr bis 16.10.1998, 12:17 Uhr
Dauer der einzelnen Probenahmen [min]	60	30
Anzahl der Proben	44	94
Abgasmenge [Nm ³ / h] *	109800 ± 3300	110600 ± 4400
Geschwindigkeit im Abgas [m / s]	8,02 ± 0,24	8,08 ± 0,32
Temperatur im Feuerraum [°C] *	647 ± 15	656 ± 12
Temperatur im Reingas [°C] *	154 ± 3,9	155 ± 1,7
Sauerstoffgehalt im Reingas [Vol.-%/Nm ³]*	10,65	10,64
Staubgehalt im Reingas [mg / Nm ³] *	0,36 ± 0,06	0,30 ± 0,06
Probenahmenvolumen [Nm ³]	2,09 ± 0,11	0,92 ± 0,11
Volumendurchsatz [Nm ³ / h]	2,09 ± 0,11	1,84 ± 0,22
Geschwindigkeit in der Sonde [m / s]	7,4 ± 0,4	6,5 ± 0,8
Temperatur an der Sonde [°C]	160	160
Temperatur an den Filterhalterbacken [°C]	120	120

* Daten von der Schaltwarte

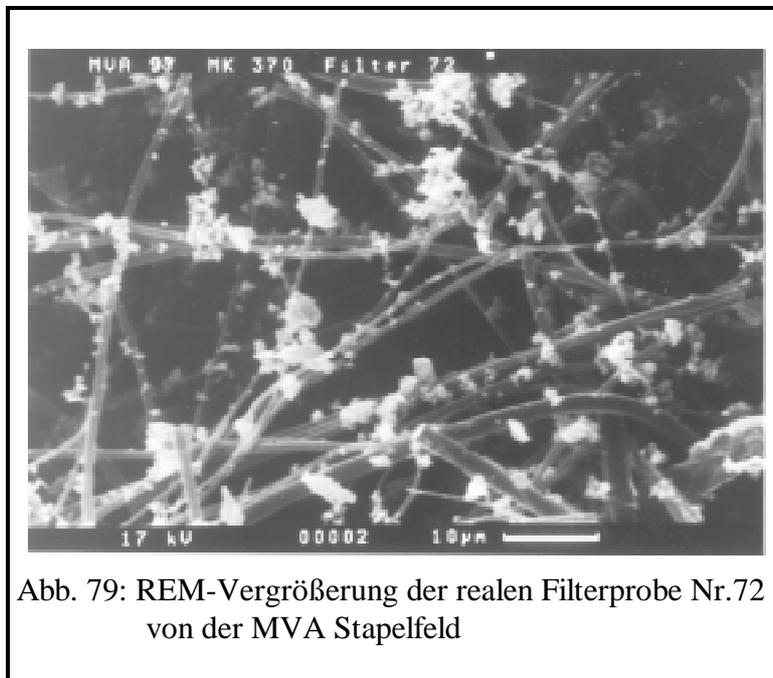
Es wurden zwei unterschiedliche Probenahmezeiten von 60 und 30 Minuten voreingestellt. Begonnen wurde mit Intervallen von 60 Minuten, da die Voruntersuchungen für die meisten Elemente sehr geringe Konzentrationen im Reingas der MVA ergaben. Die Probenahme mit Intervallen von 30 Minuten wird in der 17. BImSchV § 5 Abs. 1 Nr. 1 und 2 vorgeschrieben. Am 14.10.1998 um 09:00 Uhr wurde das 1. Quarzfaser-Filterband im X-DUST ausgewechselt. In der Zeit vom 12.10.1998, 12:54 Uhr bis zum 16.10.1998, 12:17 Uhr waren insgesamt 138 Proben vollautomatisch und kontinuierlich genommen und mit dem integrierten Röntgenfluoreszenzspektrometer analysiert worden. Die Entnahme des Teilvolumens aus dem Reingas erfolgte isokinetisch unter Verwendung eines Sondenkopfes mit 10 mm Durchmesser (0,785 cm²), was zu mittleren Volumendurchsätzen von ca. 2 Nm³/h führte.

Die in Tab. 49 aufgeführten Geschwindigkeiten im Abgaskanal und in der Probenahmesonde sind jeweils die mittleren Geschwindigkeiten. Unter der Berücksichtigung, daß die Geschwindigkeiten im Abgas der MVA zum Teil stark schwanken, läßt sich eine ausreichende Übereinstimmung zwischen der Geschwindigkeit im Abgaskanal und der Geschwindigkeit in der Probenahmesonde feststellen, die ohne eine isokinetische Probenahmeführung fraglich wäre.

Die Temperatur im Reingas an der Meßstelle betrug im Mittel 155 °C, so daß eine Temperatur von 160 °C an der Probenahmesonde und 140 °C an den Filterhalterbacken voreingestellt wurde, um Kondensation innerhalb der Probenahmestrecke zu vermeiden. Die mittlere Staubkonzentration im Reingas lag bei ca. 0,33 mg/Nm³, was bei einem mittleren Volumenausstoß von ca. 110.000 Nm³/h eine Staubemission von lediglich 36 g/h (0,87 kg/d) ergibt.

6.2.2 Ergebnisse der Probenahme an der MVA Stapelfeld

Die automatisch und kontinuierlich vom X-DUST an der MVA Stapelfeld auf dem Filterband genommenen Proben wurden nach der Röntgenfluoreszenzanalyse vor Ort ins Labor verbracht und dort für weitere Untersuchungen genutzt. Die auf dem Quarzfaser-Filterband MK 370 abgeschiedenen Partikel wiesen sehr geringe Partikelgrößen auf, wobei die optischen Durchmesser unterhalb von $3\ \mu\text{m}$ lagen. Abb. 79 zeigt, daß teilweise Agglomerate gebildet wurden, deren Größe einen Durchmesser von höchstens $10\ \mu\text{m}$ erreichten. Die Filterproben wurden wieder im Labor mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB nachanalysiert und die ermittelten Elementbelegungen mit Hilfe der aufgenommenen Betriebsparameter in Elementkonzentrationen [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] im Abgas der MVA umgerechnet. In Tab. A24 des Anhangs sind für die Elemente, die sowohl am X-DUST als auch am X-LAB quantitativ bestimmt werden konnten, die Konzentrationen von allen Einzelproben aufgeführt. Die Elementkonzentrationen im Reingas waren so gering, daß lediglich für Ca, Fe, Cu, Zn und Pb eine Bestimmung der Elementkonzentrationen an beiden Röntgenfluoreszenzspektrometern durchgeführt werden konnte. Werte, die unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze (vgl. Tab. 45) lagen, sind mit <BG gekennzeichnet. Traten Konzentrationen unterhalb der Erfassungsgrenze oder Nachweisgrenze auf, erfolgte eine Kennzeichnung mit <EG bzw. <NWG. Die Analyse der Proben am X-LAB lieferte weiterhin für S, Cl, K, Ni, As und Br Elementkonzentrationen, die im Anhang in Tab. A25 aufgeführt sind.



Für die Elemente Ti, Cr, Mn, Co, Se, Cd, Sn, Sb, Ba und Tl lagen die Konzentrationen durchgehend unterhalb der Nachweisgrenzen der Röntgenfluoreszenzspektrometer X-DUST und X-LAB. Von den 138 Filterproben wurden nach abgeschlossener Röntgenfluoreszenzanalyse zusätzlich naßchemische Aufschlüsse und Vergleichsanalysen mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie durchgeführt. Mittels AAS konnten die in Tab. A26 aufgeführten Elementkonzentrationen für Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb und Pb bestimmt werden. Die AAS-Werte für Ca lagen deutlich höher als die des X-DUST und des X-LAB, was mit der Partikelgrößenabhängigkeit der Fluoreszenzstrahlungsintensität für leichte Elemente zusammenhängt. Für Fe wurden mit Hilfe der AAS immer etwas geringere Konzentrationen ermittelt als mit dem X-LAB und dem X-DUST, wobei die Ergebnisse am X-DUST für Fe ab ca. $15\ \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ deutlich höher lagen als am X-LAB. Die Übereinstimmungen zwischen den Analyseergebnissen für das Element Cu sind trotz der äußerst geringen Konzentrationen im Reingas (meist unterhalb von $0,25\ \mu\text{g}/\text{Nm}^3$) sehr gut.

Gleiches gilt für die Elemente Zn und Pb, die im Mittel in deutlich höheren Konzentrationen von über $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ im Reingas enthalten waren. Ein Vergleich der ermittelten Konzentrationen für das Element Ni ist nur zwischen den Analyseergebnissen von der AAS und dem X-LAB möglich, wobei mit Hilfe beider Methoden Gehalte im Bereich von ca. $0,2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ bestimmt werden konnten. Für As lagen die Elementkonzentrationen fast immer unterhalb der Bestimmungsgrenze der AAS. Am X-LAB wurden jedoch Konzentrationen zwischen minimal $0,02 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ und maximal $0,86 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ bestimmt. Für die Konzentrationen der Elemente Cr, Mn, Cd, Sn und Sb, die weder am X-DUST noch am X-LAB bestimmt werden konnten, ergaben die AAS-Messungen Gehalte deutlich unterhalb von $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Für die Elemente Ti, Co, Se und Tl lagen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen der AAS.

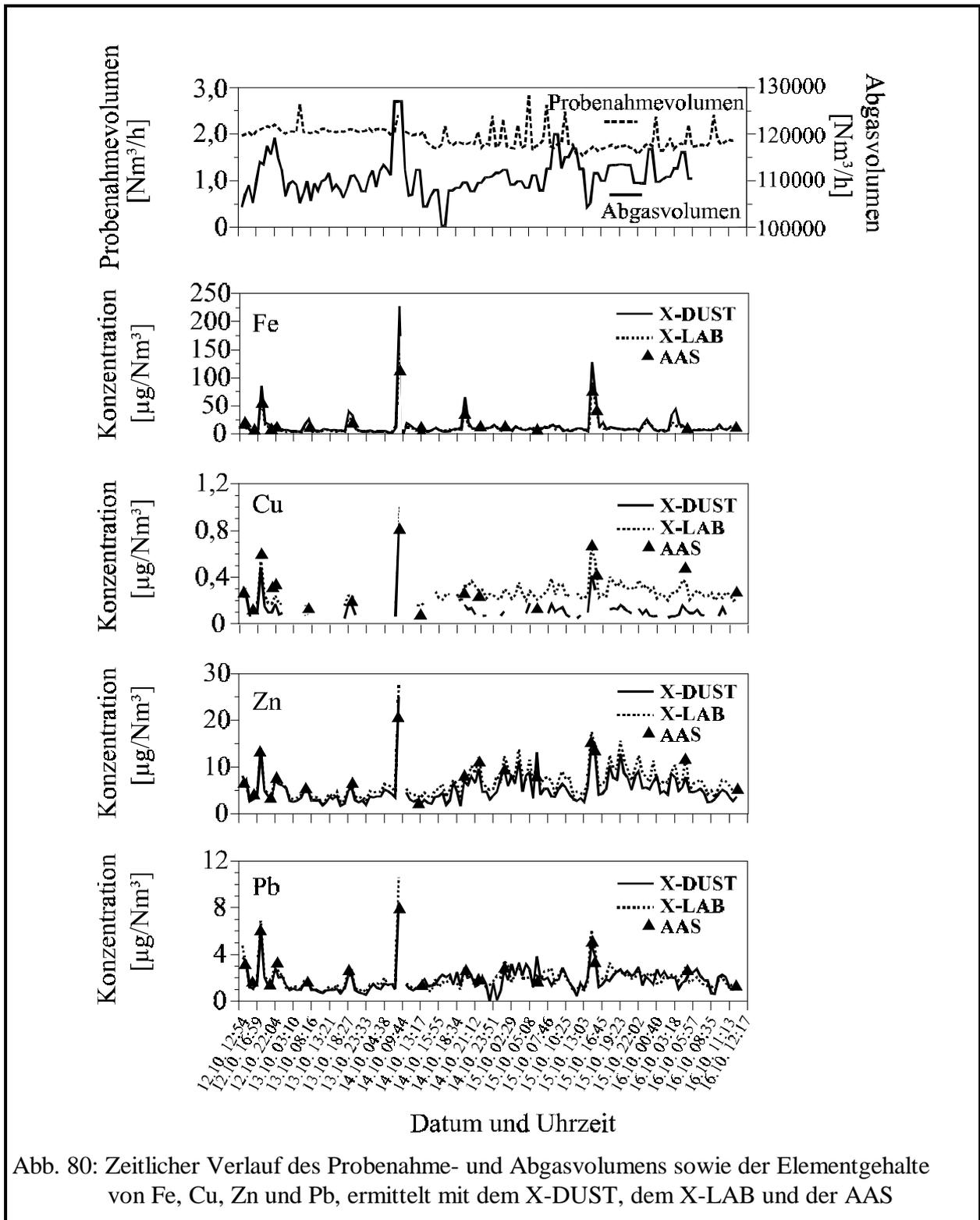
6.2.2.1 Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen und Volumenströme

In Abb. 80 sind für den Probenahmezeitraum vom 12.10., 12:54 Uhr bis zum 16.10.1998, 12:17 Uhr die zeitlichen Verläufe der Probenahme- und Abgasvolumina sowie der Konzentrationen der Elemente Fe, Cu, Zn und Pb in getrennten Grafiken dargestellt. Die vier dargestellten Elementkonzentrationen sind neben Ca die einzigen, für die sowohl am X-DUST als auch am X-LAB bestimmt werden konnten. Zusätzlich sind in den Grafiken die Konzentrationen eingetragen, die stichprobenartig mit der AAS ermittelt wurden.

In der ersten Grafik ist das Probenahmenvolumen an der linken Y-Achse und das Abgasvolumen an der rechten Y-Achse abzulesen. Das Probenahmenvolumen wurde mittels Gasuhr bestimmt und vom X-DUST-Gerätesystem ausgegeben. Angaben über die Abgasvolumina im Reingaskanal stellte die Schaltwarte zur Verfügung. Es treten sowohl bei dem Probenahmenvolumen als auch beim Abgasvolumen immer wieder kleinere Spitzen auf, die nicht immer miteinander korrelieren. Auffällig ist der gleichzeitige Anstieg des Abgasvolumens und des Probenahmenvolumens am 14.10.1998 um ca. 08:00 Uhr. Mit Hilfe weiterer Daten, die in der Schaltwarte der Müllverbrennungsanlage aufgenommen wurden, konnte diesem Zeitpunkt eindeutig ein Wechsel des Herdofenkokes (HOK) im Aktivkoksfilter der Kessellinie 1 zugeordnet werden. Der Wechsel des Aktivkokes erfolgte diskontinuierlich und zu keinem festgelegten Zeitpunkt.

In den weiteren Grafiken von Abb. 80 sind die zeitlichen Verläufe der Elementkonzentrationen von Fe, Cu, Zn und Pb dargestellt, die jeweils zum gleichen Zeitpunkt eine erhöhte Konzentration im Reingas aufwiesen. Fe zeigt von den vier dargestellten Elementen die höchsten Gehalte, wobei die Ergebnisse vom X-LAB wegen der guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen des X-DUST in der Grafik kaum unterschieden werden können. Die höchste Konzentration konnte zu dem Zeitpunkt festgestellt werden, als der Austausch des beladenen gegen frischen HOK im Aktivkoksfilter stattfand. Im weiteren Verlauf der Probenahme traten noch weitere Konzentrationsspitzen auf, denen aber keine bestimmten Ereignisse zugewiesen werden konnten. Auch die Elemente Cu, Zn und Pb zeigten zu den gleichen Zeiten erhöhte Elementkonzentrationen, wobei die Cu-Konzentration meist unterhalb der Bestimmungsgrenze lag.

Aus Sicht der Überwachungsbehörden sind von den hier dargestellten Elementen lediglich Cu und Pb relevant, wobei deren Summenkonzentrationen zu jedem Zeitpunkt der Probenahme deutlich (meist zwei Größenordnungen) unter dem festgelegten Grenzwert von $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ lagen. Die Emissionen der Elemente Fe und Zn werden durch keine spezifischen Grenzwerte limitiert und zählen somit zu dem Bereich des Gesamtstaubes.



Die Datenlücke direkt hinter den höchsten Elementkonzentrationen am 14.10. um 08:45 ist bedingt durch ein Wartungsintervall bei gleichzeitigem Wechsel des Quarzfaser-Filterbandes. Die Elementkonzentrationen, die den Grafiken in Abb. 80 zugrunde liegen, sind im Anhang in Tab. A24 und A26 detailliert aufgeführt.

6.2.2.2 Korrelation der Ergebnisse des X-DUST mit den Ergebnissen des X-LAB

Für die statistische Auswertung der Ergebnisse der Probenahme an der MVA Stapelfeld wurden alle ermittelten Daten berücksichtigt. Für Werte, die unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, wurden hier die halben Nachweisgrenzen eingesetzt. Dadurch konnten auch noch die Ergebnisse vom X-DUST für das Element Cu statistisch ausgewertet werden. Wie bereits in Kapitel 6.1.2.2 beschrieben, wurden für jedes Element die am X-DUST ermittelten Konzentrationen gegen die am X-LAB bestimmten Werte in einem x/y-Diagramm aufgetragen und daraus die Korrelationskoeffizienten r sowie die Steigungen a der linearen Regressionsgeraden ermittelt.

In Tab. 50 sind die Kenndaten der Korrelationen zwischen den Ergebnissen des X-DUST und denen des X-LAB für die Elemente Ca, Fe, Cu, Zn und Pb zusammengefaßt.

Tab. 50: Korrelationskenndaten der Ergebnisse des X-DUST mit denen des X-LAB

Element	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
Korr.koeff. r	0,7716	0,9837	0,8400	0,9460	0,8622
Steigung der Regressionsgeraden a	0,939	1,511	0,667	0,858	0,772
Mittl. Konz.-Verh. von X-DUST / X-LAB	0,17	1,13	0,42	0,77	0,99
Rel. Stdabw. in [%]	118	32	37	11	29

Die Korrelationskoeffizienten in Tab. 50 bestätigen, daß die Meßergebnisse des X-DUST im Vergleich mit denen des X-LAB für jedes der in Abb. 80 dargestellten Elemente Fe, Cu, Zn und Pb einen gleichförmigen zeitlichen Konzentrationsverlauf aufweisen. Das Element Ca zeigt ebenfalls einen hochsignifikanten Zusammenhang zwischen den Ergebnissen beider Spektrometer. Dieser Zusammenhang wird jedoch durch die Übereinstimmung bei hohen Elementkonzentrationen von ca. $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ überproportional gewichtet. Das mittlere Verhältnis der Ergebnisse des X-DUST zu den Ergebnissen des X-LAB zeigt hier für Ca ein realistisches Ergebnis, wobei jede Probe gleich gewichtet wurde. Anhand des mittleren Verhältnisses ist deutlich zu erkennen, daß mit dem X-DUST wesentlich geringere Ca-Konzentrationen bestimmt wurden als mit dem X-LAB. Auch für Cu waren die am X-DUST bestimmten Konzentrationen im Mittel geringer als die am X-LAB ermittelten. Grund dafür waren die zum Teil sehr geringen Konzentrationen, die oft unterhalb der Bestimmungsgrenze des X-DUST lagen und dann auf die halbe Nachweisgrenze gesetzt wurden.

Die mittleren Konzentrationsverhältnisse für die Bestimmung von Fe, Zn und Pb zeigen, daß bei der Analyse der Filterproben mit den Röntgenfluoreszenzspektrometern X-DUST und X-LAB für diese Elemente nicht nur vergleichbare Konzentrationsverläufe, sondern auch vergleichbare Gehalte ermittelt werden.

6.2.2.3 Vergleich der Datengruppen mit Hilfe von BOX-WHISKER-PLOTS

Einen übersichtlichen Vergleich der Datengruppen von den Konzentrationsbestimmungen der Elemente mit Hilfe des X-DUST und des X-LAB ermöglichen die Median-Boxen, deren statistische Merkmale bereits in Kapitel 6.1.2.3 beschrieben und in Abb. 77 dargestellt wurden. In Abb. 81 sind in der oberen Grafik zunächst die Elementkonzentrationen in Form der Median-Box dargestellt, die für alle 138 Proben mit dem X-DUST bestimmt wurden.

Die untere Grafik zeigt die Elementkonzentrationen, die anhand derselben Filterproben am X-LAB im Labor bestimmt werden konnten. Die ermittelten Elementkonzentrationen in $[\mu\text{g}/\text{Nm}^3]$ wurden logarithmisch gegen die analysierten Elemente aufgetragen.

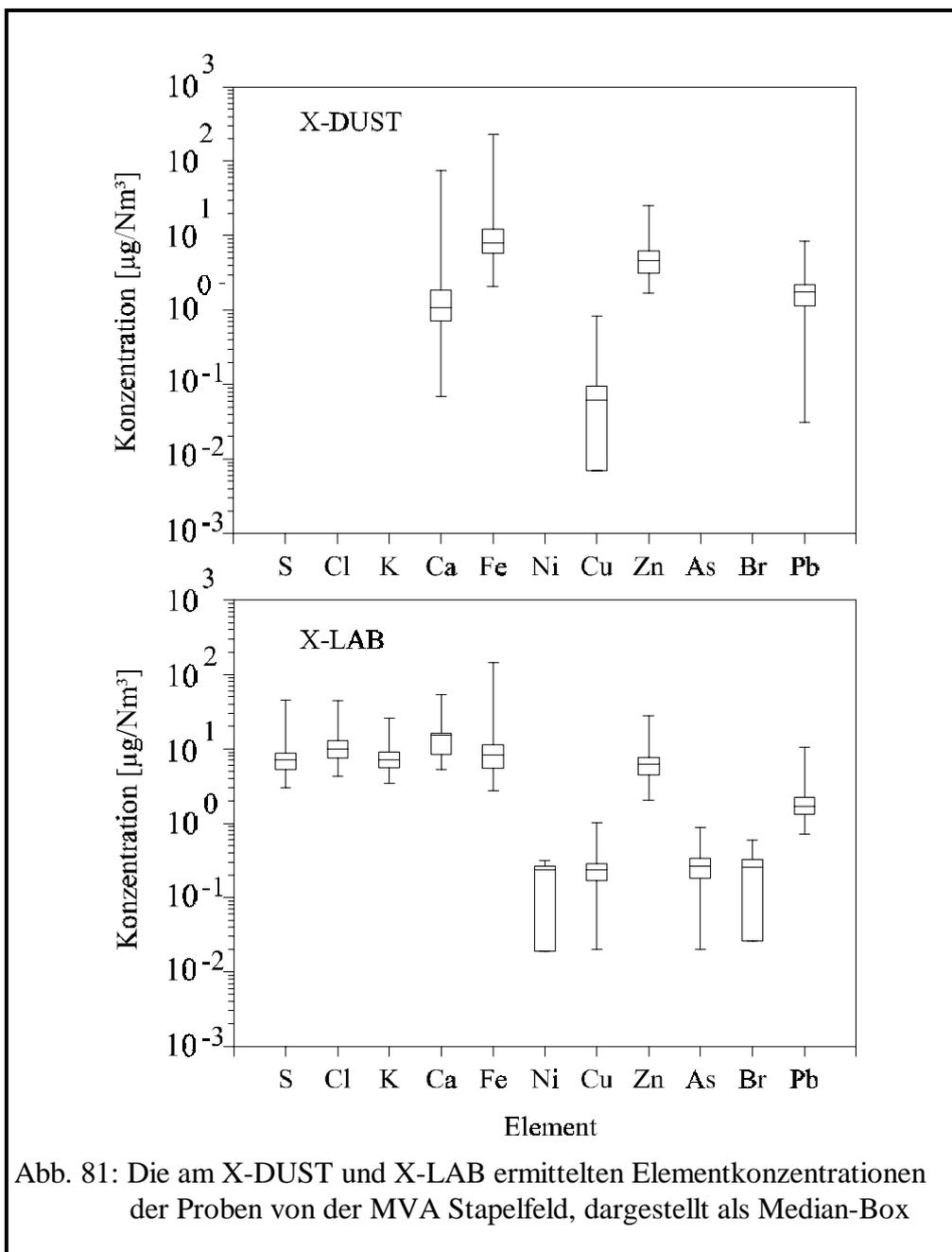


Abb. 81: Die am X-DUST und X-LAB ermittelten Elementkonzentrationen der Proben von der MVA Stapelfeld, dargestellt als Median-Box

Die einzelnen statistischen Kenngrößen, die der Abb. 81 zugrunde liegen, sind im Anhang in Tab. A27 aufgeführt. Anhand der am X-LAB ermittelten Konzentrationen lassen sich die Elemente, die von der Müllverbrennungsanlage in Stapelfeld während des Probenahmezeitraumes in die Atmosphäre emittiert wurden, in zwei Gruppen einteilen. In der einen Gruppe befinden sich die Elemente S, Cl, K, Ca, Fe, Zn und Pb, deren Mediane in einem Konzentrationsbereich von 1–20 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ lagen, wobei die höchsten Werte für das Element Ca bestimmt wurden. Die zweite Gruppe wird von den Elementen Ni, Cu, As und Br gebildet, deren Mediane im Bereich von 0,1–1 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ lagen.

Berücksichtigt man zusätzlich die Elemente, deren Konzentrationen mit Hilfe der AAS bestimmt wurden, gehören dieser zweiten Gruppe auch noch die Elemente Cr, Mn, Cd, Sn und Sb an. Die Analysen der Proben mit Hilfe der AAS ergaben für die Konzentrationen von Ca einen Median von $48,5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Diese Gruppierung der Elemente wird durch die Ergebnisse der Analysen am X-DUST für die Elemente Ca, Fe, Zn und Pb bestätigt. Lediglich für das Element Cu wurde am X-DUST ein Median von $0,06 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ermittelt. Einen Überblick gibt Tab. 51.

Tab. 51: Elementgruppen im Abgas der MVA Stapelfeld, ermittelt über den Median der Analysenergebnisse des X-DUST, des X-LAB und der AAS

Konzentrationsbereich [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	X-DUST	X-LAB	AAS
0,01 – 0,1	Cu	-	-
0,1 – 1	-	Ni, Cu, As, Br	Cr, Mn, Ni, Cu, Cd, Sn, Sb
1 – 20	Ca, Fe, Zn, Pb	S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Pb	-
bis 50	-	-	Ca

Für die Elemente, deren Konzentrationen im Reingas der MVA Stapelfeld ausreichend hoch waren, um sie mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie oder der Atomabsorptionsspektrometrie bestimmen zu können, werden in der 17. BImSchV von 1990 für Cr, Mn, Cu, Ni, Co, As, Cd, Sn, Sb und Pb Grenzwerte angegeben (siehe Tab. 36).

Die Gegenüberstellung von Ergebnissen der Probenahmen an der MVA Stapelfeld aus den Jahren 1990, 1995 und 1998 in Tab. 52 zeigt eine deutliche Reduzierung der Emissionen von toxischen Elementen innerhalb der letzten Jahre. Die Daten aus dem Jahr 1990 stammen aus der Dissertation von BERGER, der Mittelwerte für jedes Element aus 3 Stichproben gebildet hatte. Die Daten aus dem Jahr 1995 wurden von HAUPT et al. 1997 veröffentlicht und zeigen eine deutliche Reduzierung der Schadelementgehalte im Abgas durch die Inbetriebnahme des Aktivkohlefilters (AKF) im November 1995. Die gebildeten Mittelwerte der Daten von 1995 stammen aus jeweils 5 Stichproben, die vor und nach Inbetriebnahme des AKF aus dem Reingas entnommen wurden. Die Ergebnisse von 1998 wurden, wie in dieser Arbeit ausführlich beschrieben, aus einem sehr umfangreichen Datenmaterial erstellt, das aus insgesamt 138 Einzelproben besteht. Eine so große Anzahl von Proben konnte nur durch den Einsatz des automatisierten Probenahme- und Analysensystems X-DUST genommen werden. Aus dieser Gruppe von Proben wurden zusätzlich 17 Stichproben mit Hilfe des oxidativen Aufschlußverfahrens in Lösung gebracht, um diese Lösungen anschließend nochmals mit der Atomabsorptionsspektrometrie zu analysieren.

Die Elemente in Tab. 52 wurden Gruppen zugeordnet, für die in der 17. BImSchV Summengrenzwerte aufgeführt sind. Die Gruppe (a) beinhaltet die Elemente Cd und Tl und deren Verbindungen, wobei die Summenkonzentration den Grenzwert von $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$ nicht überschreiten darf. Das Element Hg und seine möglichen Verbindungen bilden eine eigene Gruppe (b) mit einem Grenzwert von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Hg wurde hier nicht bestimmt (s. Kapitel 4.4.3). In Gruppe (c) sind die Elemente V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Sn, Sb und Pb enthalten, wobei die Summenkonzentration dieser Elemente und deren Verbindungen den Grenzwert von $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ nicht überschreiten darf.

Tab. 52: Untersuchungsergebnisse von Proben aus Reingasen der MVA Stapelfeld

Jahr der Probenahme	1990 ⁽¹⁾	1995 ⁽²⁾ ohne AKF	1995 ⁽²⁾ mit AKF	1998 mit AKF	1998 mit AKF
Anzahl der Proben	3	5	5	138	17
Analysenmethode	AAS	RFA	RFA	RFA	AAS
Element 17. BImSchV	MW [µg/Nm ³]	MW [µg/Nm ³]	MW [µg/Nm ³]	Median [µg/Nm ³]	Median [µg/Nm ³]
Al	n.b.	4,310	1,317	< BG	n.b.
S	418 ^{l.A.}	176	18,9	7,02	n.b.
Cl	914 ^{l.A.}	267	32,4	10,0	n.b.
K	853	n.b.	n.b.	7,01	n.b.
Ca	n.b.	24,2	4,09	15,4	48,5
Ti	3,3	0,81	0,26	< BG	n.b.
V	<0,5	n.b.	n.b.	< BG	< BG
Cr (c)	1,4	0,17	0,02	< BG	0,15
Mn (c)	8,4	0,62	0,08	< BG	0,22
Fe	n.b.	47,9	6,19	8,26	10,44
Co (c)	<0,2	0,14	0,03	< BG	< BG
Ni (c)	<2	0,17	0,02	0,24	0,14
Cu (c)	17,6	6,3	0,73	0,23	0,28
Zn	464	134	13,5	6,20	6,79
As (c)	1,15	3,74	0,67	0,26	< BG
Se	8,3	0,65	0,04	< BG	< BG
Br	3,3	8,58	2,18	0,26	n.b.
Cd (a)	28,4	2,25	0,27	< BG	0,12
Sn (c)	4,6	9,23	0,85	< BG	0,35
Sb (c)	17	4,32	0,32	< BG	0,18
Tl (a)	<0,4	< BG	< BG	< BG	< BG
Pb (c)	237	48,7	5,22	1,69	2,26
Summe (a)	28,4	2,25	0,27	< BG	0,12
Summe (c)	287	73,3	7,94	2,42	3,58
Summe (a) + (c)	316	75,6	8,21	2,42	3,70

(1) BERGER (1990); (2) HAUPT et al. (1997): n.b. = nicht bestimmt; < BG = unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze, l.A. = löslicher Anteil, AKF = Aktivkoks-Filter

Aus den Summenkonzentrationen der Gruppen (a) und (c) läßt sich ableiten, daß die Schadstoffemissionen aus der Müllverbrennungsanlage Stapelfeld von 1990 bis 1998 etwa um den Faktor 100 gesenkt werden konnten. Die 1998 bestimmten Summenkonzentrationen der Elemente in Gruppe (a) und (c) lagen damit mindestens um 2 Größenordnungen unterhalb der Grenzwerte aus der 17. BImSchV.

Weiterhin zeigen die Ergebnisse in Tab. 52, daß von den Elementen, die in der 17. BImSchV genannt werden, bei allen Probenahmen das Element Pb die weitaus höchsten Konzentrationen aufwies und jeweils mehr als 60 % der Summenkonzentration von Gruppe (c) ausmachte. Für die kontinuierliche Überwachung der Emissionen von Müllverbrennungsanlagen könnte die Bestimmung der Pb-Konzentrationen verbindlich eingeführt werden, da dieses als sogenanntes Kontrollelement angesehen werden kann.

6.2.2.4 Korrelationsmatrix für die am X-DUST bestimmten Elementkonzentrationen

Bei der Probenahme an der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE (Kapitel 6.1) wurde festgestellt, daß eine Reihe von Elementen, die in einer Gruppe zusammengefaßt werden konnten, dieselben zeitlichen Konzentrationsverläufe bei der Emission aus dem Elektroofen aufwiesen. Für die Probenahme an der MVA Stapelfeld wurde ebenfalls geprüft, ob der Konzentrationsverlauf eines Elementes mit Konzentrationsverläufen anderer Elemente korreliert. Dazu wurden zunächst nur die Analysenergebnisse des X-DUST verwendet und die berechneten Korrelationskoeffizienten in Tab. 53 in einer Korrelationsmatrix dargestellt.

Tab. 53: Korrelationsmatrix für die Ergebnisse vom X-DUST

<i>r</i>	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
Ca	1,000				
Fe	0,9881	1,000			
Cu	0,8347	0,8489	1,000		
Zn	0,6980	0,7098	0,8051	1,000	
Pb	0,6973	0,7028	0,8306	0,8317	1,000

Bei einer Anzahl von 138 Wertepaaren gilt für eine Korrelation:

wenn $r \geq r(P = 95 \% ; f > 100) = 0,20$: es besteht ein signifikanter Zusammenhang ,

wenn $r \geq r(P = 99 \% ; f > 100) = 0,25$: der Zusammenhang ist hochsignifikant (fettgedruckt).

Für die emittierten Elementkonzentrationen, die am X-DUST bestimmt wurden, kann ausnahmslos von einem hochsignifikanten Zusammenhang ausgegangen werden. Dies bedeutet, daß die Konzentrationen der einzelnen Elemente im Abgas immer von den selben Parametern beeinflußt werden.

6.2.2.5 Korrelationsmatrix für die am X-LAB bestimmten Elementkonzentrationen

Um eine ähnliche Aussage für weitere Elemente treffen zu können, erfolgte die Auswertung der Analysenergebnisse, die von denselben Proben mit dem X-LAB ermittelt wurden. Es wurde eine weitere Korrelationsmatrix aufgestellt, die in Tab. 54 wiedergegeben ist.

Tab. 54: Korrelationsmatrix für die Ergebnisse vom X-DUST

<i>r</i>	S	Cl	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Br	Pb
S	1,000										
Cl	0,8607	1,0000									
K	0,8548	0,9515	1,0000								
Ca	0,8838	0,7435	0,7829	1,0000							
Fe	0,9417	0,7054	0,6807	0,8139	1,0000						
Ni	0,3496	0,4115	0,5203	0,6825	0,1740	1,0000					
Cu	0,8475	0,8373	0,8810	0,8615	0,7119	0,6300	1,0000				
Zn	0,8331	0,9354	0,8922	0,7483	0,6919	0,4211	0,8320	1,0000			
As	0,7677	0,8000	0,7991	0,6750	0,6329	0,3705	0,7873	0,8402	1,0000		
Br	0,5712	0,7058	0,7832	0,6910	0,3972	0,7549	0,7362	0,6292	0,5903	1,0000	
Pb	0,9138	0,8093	0,7858	0,7362	0,8605	0,2271	0,8115	0,8568	0,8255	0,4782	1,0000

Die Korrelationskoeffizienten in Tab. 54 bestätigen die Ergebnisse der Korrelationsmatrix aus Tab. 53 und zeigen, daß zwischen den zeitlichen Konzentrationsverläufen von allen analysierten Elementen, außer zwischen denen von Fe und Ni, ein hochsignifikanter Zusammenhang besteht.

7 Zusammenfassung

Die Überwachung der Luftreinhaltung gewinnt immer mehr an Bedeutung und stellt sehr hohe Anforderungen an die jeweiligen Probenahme- und Analysemethoden. Praktisch zerstörungsfrei arbeitende Analyseverfahren für die Bestimmung partikelgebundener Schadstoffe aus Immissionen und Emissionen, die auf speziell geeigneten Filtermaterialien abgeschieden werden, sind wegen der Möglichkeit einer zusätzlichen vergleichenden Untersuchung mit anderen Methoden und der Archivierung der Proben von großem Interesse.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie für die zerstörungsfreie Multielementanalyse von Aerosolproben etabliert und für die Bearbeitung unterschiedlicher Fragestellungen genutzt. In dem verwendeten energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB der Fa. SPECTRO A. I. (Kleve) wird als primäre Strahlungsquelle eine Rh-Seitenfensterröhre verwendet. Die Anregung der Elemente in der Probe erfolgt nicht direkt durch die Röntgenröhre, sondern indirekt über Sekundärtargets aus Reinstelementfolien. Die Fluoreszenzstrahlung der Elemente in der Probe wird in einem Si(Li)-Halbleiterdetektor mit einer Energieauflösung von ca. 155 eV aufgenommen und elektronisch ausgewertet. Die quantitative Multielementanalyse einer Probe dauert ca. 30 Minuten.

Die Kalibrierung des Spektrometers für eine quantitative Multielementanalyse erfolgte über das Modell der Fundamental-Parameter-Methode, wobei dieses Modell hier in Verbindung mit Kalibrierstandards eingesetzt worden ist. Bei der Kalibrierung des Spektrometers können verschiedene Störeinflüsse auftreten, die von den charakteristischen Eigenschaften der Probe abhängen. Aerosolproben gelten als leichte Matrix und weisen daher ein großes Verhältnis der COMPTON- zur RAYLEIGH-Strahlung auf. Zusätzliche Störungen, welche die charakteristische Fluoreszenzstrahlungsintensität und somit auch das Analyseergebnis beeinflussen können, werden durch die Elementzusammensetzung des Aerosols, die Abscheidecharakteristik der Partikel im Filtermaterial oder durch Partikelgrößeneffekte hervorgerufen. Für die Kalibrierung wurden daher angepaßte Standardreferenzfilter hergestellt, die hinsichtlich der genannten Faktoren einem realen Aerosol entsprechen. Zur Erstellung der Kalibrierung für die Multielementanalyse von Tiefbettfiltern wurden speziell belegte Quarzfaserfilter der Fa. MUNKTELL FILTER AB (Schweden) verwendet.

Die Belegung der Standardfilter erfolgte mit einem Aerosolgenerator, der ein polydisperses Aerosol erzeugt. Die Partikelgrößenverteilung des generierten Aerosols wird durch den Salzgehalt der eingesetzten Lösung beeinflusst. Die Herstellung von Standardreferenzfiltern für die Kalibrierung von Röntgenfluoreszenzspektrometern sollte daher mit Standardlösungen erfolgen, deren Salzgehalte 0,2 % betragen. Mit dieser Salzkonzentration wird in dem Aerosolgenerator ein Aerosol mit einer Partikelgrößenverteilung zwischen 0,125 µm und 2,0 µm und einer mittleren Partikelgröße von 0,71 µm erzeugt. Das entspricht der Partikelgrößenverteilung im Abgas von emittierenden Anlagen und im Feinstaubbereich des urbanen Aerosols. Der Aerosolgenerator arbeitet mit einem konstanten Massenfluß, der über einen Zeitraum von zwei Stunden mit einer Abweichung von 3 % um den Mittelwert schwankt. Die Effektivität des Aerosolgenerators liegt bei Standardlösungen mit einem Salzgehalt von 0,2 – 0,5 % im Mittel nur bei 0,33 %, was bedeutet, daß 99,67 % der Standardlösung nicht genutzt werden.

Die Zerstäubereffektivität ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie z. B. dem Salzgehalt der Standardlösung, der Pumprate für die zerstäubte Standardlösung, dem Zerstäubergasdruck, der Art des Zerstäubers, der Sprühkammergeometrie, dem Trockengasstrom, dem Trockenrohr und dem Filtermaterial, auf dem die Partikel abgeschieden werden.

Die Optimierung der Betriebsparameter des Aerosolgenerators ergab, daß der Durchfluß den stärksten positiven Effekt auf die Belegung, aber auch den stärksten negativen Effekt auf die Effektivität des Aerosolgenerators hatte. Das Optimum für den Durchfluß unter Berücksichtigung der beiden gegenläufigen Zielgrößen Belegung und Effektivität lag bei 0,42 mL/min. Der Einsatz einer speziell angefertigten Mehrfachzerstäuber kammer ermöglichte die simultane Belegung eines Filterstandards mit bis zu vier Standardlösungen, deren Salze nicht in einer Lösung mischbar sind. Weiterhin konnte mit Hilfe eines Ultraschallzerstäubers genügend Aerosol erzeugt werden, so daß die Herstellung von Standardfiltern mit einem Durchmesser von 257 mm gelang. Dadurch war es möglich geworden, durch Ausstanzen bis zu 40 Teilfilter mit einem Durchmesser von 32 mm zu erhalten, die eine nahezu identische Elementbelegung mit Abweichungen unter 3 % aufwiesen.

Die Kalibrierung des energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB der Fa. SPECTRO A. I. erfolgte für jedes Element durch das Auftragen der gemessenen und normierten Impulse [Impulse/(s mA)] gegen die Gehalte [ng/cm²] der Filterstandards in einem X/Y-Diagramm. Die zugrunde gelegten „wahren“ Gehalte in [ng/cm²] wurden über die Referenzmethoden ICP-AES und GF-AAS bestimmt. Über lineare Regressionen wurden sodann die Kalibriergeraden der nachfolgend genannten 24, nach steigender Ordnungszahl aufgeführten Elemente berechnet:

Al, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb.

Das „leichteste“ Element, für das eine Kalibrierung durchgeführt wurde, war Aluminium mit der Ordnungszahl 13. Die Elemente mit einer niedrigeren Ordnungszahl konnten auf Grund ihrer zu geringen Fluoreszenzstrahlungsenergie nicht erfaßt werden. Das „schwerste“ kalibrierte Element war Blei (Z = 82). Blei und Thallium (Z = 81) wurden nicht über ihre energiereiche K_{α} -Fluoreszenzstrahlung, sondern über die energieärmere L -Fluoreszenzstrahlung ausgewertet.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit entwickelten Methode zur Herstellung von Standardreferenzmaterialien mit der Methode nach der VDI-Richtlinie 2267 (Blatt 11) und nach dem Entwurf VDI-Richtlinie 2267 (Blatt 12), in denen das Auftropfen von Standardlösungen auf Quarzfaserfilter mittels Pipette vorgeschlagen wird, hat gezeigt, daß sich das trockene Aerosol aus dem Aerosolgenerator wie ein natürliches Aerosol verhält und in den ersten 100–150 µm des 600–650 µm dicken Quarzfaser-Filtermaterials abgeschieden wird. Die aufpipettierten Lösungströpfchen hingegen dringen bis in die Mitte des Tiefbettfiltermaterials ein. Dies kann bei Elementen mit einer Ordnungszahl < 30 zu Überbestimmungen von bis zu 50 % führen. Bei der Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers für die Analyse des Elementes Brom wurden mit Kaliumbromid belegte Standardfilter verwendet. Die Röntgenstrahlung besonders unter Vakuum, das während der Analyse der leichten Elemente an die Probenkammer angelegt wird, führte zu einer Verminderung der Brombelegung. Das Vakuum hatte dabei einen verstärkenden Einfluß auf den Bromverlust. Bei Verwendung von Kaliumbromat an Stelle des Kaliumbromids konnten dagegen auch nach wiederholten Messungen keine Bromverluste mehr festgestellt werden.

Mit Hilfe verschiedener theoretischer Modelle wurden die Nachweisgrenzen des energie-dispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers für die Analyse von Partikeln auf Quarzfaserfiltern bestimmt. Die nach IUPAC-Definition ermittelten Werte lagen in Abhängigkeit von den Elementblindwerten der eingesetzten Filterchargen im Bereich zwischen 1,5 ng/cm² (Brom) und 755,2 ng/cm² (Aluminium).

Die erstellte Kalibrierung wurde u. a. mit dem Standardreferenzmaterial BCR CRM 128 überprüft. Zur Validierung der hergestellten Multielement-Standardmaterialien wurde eigens ein Ringversuch unter internationaler Beteiligung verschiedener Institute und Laboratorien geplant und durchgeführt. Hierbei konnte gezeigt werden, daß die in dieser Arbeit erstellte Kalibrierung zu sehr guten Ergebnissen führte, die mit den im internationalen Vergleich ermittelten Filterbelegungen bestens übereinstimmten. Weitere Vergleichsanalysen von realen und synthetischen Filterproben mit Referenzmethoden wie GF-AAS, ICP-MS oder ICP-OES haben bei den analysierten Elementen K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sb und Pb ebenfalls sehr gute mittlere Wiederfindungsraten zwischen 90 % und 110 % ergeben. Lediglich bei den Elementen Al, V, Cd und Sn lagen die mittleren Wiederfindungsraten aufgrund zu geringer Filterbelegung oder nicht optimierter Kalibrierung bei 66 %, 117 %, 122 % und 88 %.

Die Richtigkeit des analytischen Ergebnisses hängt u. a. von dem Gesamtfehler der Analyse-methode ab, weshalb eine Quantifizierung der verschiedenen Fehlerquellen vorgenommen wurde. Die Präzision des analytischen Ergebnisses wurde aus jeweils 20 Wiederholmessungen von unterschiedlich hoch belegten Standardfiltern ermittelt. Im unteren Meßbereich lagen die Standardabweichungen mit Ausnahme des Elementes Al unterhalb von 2 %. Die Präzision nahm mit steigender Elementkonzentration auf dem Filter und mit steigender Ordnungszahl des analysierten Elementes zu, so daß bei Wiederholungsmessungen für Elemente mit einer Ordnungszahl $Z > 19$ und einer Elementbelegung über 1000 ng/cm² Standardabweichungen von unter 1 % angenommen werden können. Es zeigte sich, daß die optionale Probenrotation im X-LAB-Gerät bei homogen belegten Filterproben nicht notwendig ist. Lediglich für die Analyse „leichter“ Elemente in geringen Belegungen auf dem Filter kann die Probenrotation den Meßfehler reduzieren. Das Einlegen der Probe in den Probenhalter und das anschließende Verbringen mit dem Probenteller in das Spektrometer ergab für Elemente mit einer Ordnungszahl $Z \geq 19$ Standardabweichungen deutlich unter 2 %. Die größten Abweichungen wurden bei Messungen ein und derselben Probe auf den 18 verschiedenen Positionen des Probentellers festgestellt.

Untersuchungen zur Langzeitstabilität des Spektrometers X-LAB haben gezeigt, daß zur Ermittlung von Trends, die durch Alterung der Gerätekomponenten oder durch Defekte am Meßsystem hervorgerufen werden, möglichst Qualitätsregelkarten erstellt und diese durch Kontrollmessungen von Standardproben wöchentlich aktualisiert werden sollten.

Als obere und untere Kontroll- bzw. Eingriffsgrenzen (OEG bzw. UEG) wird die dreifache Standardabweichung ($3s$) der Meßwerte definiert. Als Kontrollelemente werden solche mit einer Ordnungszahl $Z < 19$ empfohlen, da diese einen möglichen Trend frühzeitig anzeigen.

Mit Hilfe des hier vorgestellten Analysensystems konnten verschiedene Fragestellungen bearbeitet werden, die eine hohe Anzahl von Proben und somit einen hohen Analysenaufwand bedingen. Es wurden unterschiedliche Immissionsprobennahmesysteme getestet und anhand der am Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB analysierten Aerosolproben beurteilt.

Zuerst erfolgte die Probenahme mit High-Volume-Samplern (HVS) unter Verwendung eines Kaskaden-Impaktors der Fa. SIERRA INSTRUMENTS (USA), wobei der Impaktor zur gezielten Vorabscheidung von Partikeln bestimmter Größe eingesetzt worden ist. Für die richtige Interpretation der Analyseergebnisse, die von Teilproben eines HVS-Filters ermittelt werden, ist es von großer Bedeutung, ob die Elementbelegung über die gesamte Filterfläche des HVS-Filters homogen ist.

Die Untersuchungen ergaben, daß unter Verwendung der Impaktorstufe 4 und den hier geltenden Versuchsparametern, bei denen nur Partikel aus dem Feinstaubbereich mit einem $D_{ae,50} < 1,3 \mu\text{m}$ den Impaktor passieren können, die homogensten Elementverteilungen erzielt werden. Die Abweichungen der Elementbelegungen über alle Teilfilter lagen mit Ausnahme von Kupfer unterhalb von 3 %. Eine ähnlich homogene Belegung der HVS-Filter fand sich nur bei den Filterproben, bei denen kein Impaktor vorgeschaltet war. Hier lagen die Abweichungen der Elementbelegungen über die gesamte Filterfläche unterhalb von 6 %. Für die Bestimmung der Elementkonzentrationen im Gesamtstaub aus Teilproben eines HVS-Filters sollte folglich keine Impaktorstufe verwendet werden. Sind nur die Elementkonzentrationen in der toxisch besonders relevanten Feinstaubfraktion von Interesse, empfiehlt es sich bei der Probenahme mit HVS-Geräten die Impaktorstufe 4 des SIERRA-Impaktors zu verwenden.

Die Multielementanalyse eines Probenkollektivs aus 50 Tagesproben, die während einer Immissionsmeßkampagne mit einem Low-Volume-Sampler (LVS) in Nebra (Sachsen-Anhalt) gesammelt wurden, zeigte weiterhin, daß die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie die Methode der Wahl ist, wenn eine große Anzahl von Proben auf eine Vielzahl von Elementen quantitativ analysiert werden muß. Durch die schnelle, zerstörungsfreie Analyse des gesamten Probenkollektivs und die Gegenüberstellung der Konzentrationsverläufe verschiedener Elemente ist es möglich, mit relativ kleinem Aufwand Quellenanalysen durchzuführen.

Für jede Filterprobe dieser Meßkampagne wurden die aufsummierten Elementgehalte den gravimetrisch bestimmten Gesamtstaubkonzentrationen gegenübergestellt, woraus sich ein mittlerer Korrelationskoeffizient von $r = 0,9216$ ergab. Es besteht also ein hochsignifikanter Zusammenhang zwischen den gravimetrisch bestimmten Gesamtstaubkonzentrationen und den am Röntgenfluoreszenzspektrometer ermittelten Elementkonzentrationen. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) lassen sich aufgrund der einfachen Probenvorbereitung und der guten Automatisierbarkeit der Methode innerhalb kürzester Zeit eine Vielzahl von quantitativen Multielementanalysen kostengünstig und mit relativ geringem Personalaufwand durchführen. Die zerstörungsfreie Multielementanalyse ermöglicht zudem die weitere Untersuchung der Proben mit anderen Methoden sowie die Archivierbarkeit der auf einem Filterband befindlichen Proben.

Vergleichende Probenahmen zur Bestimmung des Gesamtstaubgehaltes zwischen einem Low-Volume-Sampler und einem automatisch arbeitenden Beta-Staubmeter haben gezeigt, daß zwischen der gravimetrischen und der radiometrischen Methode zur Bestimmung des Gesamtstaubgehaltes ein signifikanter Zusammenhang besteht, was durch den Korrelationskoeffizienten von $r = 0,8035$ für 15 Wertepaare bestätigt wurde (Grenzwert für $r(0,99; f = 15-2) = 0,64$). Die Summierung der Staubgehalte ergab für die Werte des Beta-Staubmeters im Mittel eine Überbestimmung von 23,3 % gegenüber den Werten der LVS-Probenahme.

Für die quantitative Bestimmung toxischer Spurenelementkonzentrationen im Emissionsbereich, für die in der 17. BImSchV und der TA-Luft Emissionsgrenzwerte festgelegt sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit in enger Zusammenarbeit mit dem industriellen Projektpartner SPECTRO A. I. aus Kleve und mit finanzieller Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) ein automatisch arbeitendes Probenahme- und Analysensystem entwickelt. Dieses System mit der Bezeichnung X-DUST ermöglicht die kontinuierliche isokinetische „Online“-Probenahme aus rauchgasführenden Kanälen von emittierenden Anlagen auf der Grundlage der VDI-Richtlinie 2066. Die partikelgebundenen Spurenelemente werden auf dem neuartigen Quarzfaser-Filterband MK 370 abgeschieden, das zusammen mit der Fa. MUNKTELL FILTER AB (Schweden) entwickelt wurde und das den Anforderungen an ein mechanisch stabiles, temperaturbeständiges Filtermaterial mit niedrigen Blindwerten und einer hohen Resistenz gegenüber aggressiven Stoffen entspricht.

Alle Komponenten des Probenahmesystems, die mit dem Probengas in Kontakt kommen, sind einschließlich der Filterhalterbacken aus Titan gefertigt und können beheizt werden, um Kondensation zu verhindern. Die Nulldrucksonde für die isokinetische Probenahme wurde von der Fa. PAUL GOTHE STIFTUNG in Bochum hergestellt. Das speziell an die Erfordernisse einer kombinierten Probenahme- und Analyseneinheit angepaßte Probenahmegerät stammt von der Fa. VEREWA (Hamburg). Das Analysensystem wurde in das Probenahmegerät integriert, um ein möglichst kompaktes Gerätesystem zu realisieren.

Nach beendeter Staubprobenahme erfolgt automatisch der Transport der beaufschlagten Filterfläche (7,07 cm²) ins Analysensystem, das im wesentlichen aus einem energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer mit einer Rhodium-Endfensterröhre und einem neuartigen Halbleiterdetektor besteht. Der Detektor ist eine sogenannte Si-Driftkammer und wird thermoelektrisch über zwei Peltierelemente auf -10 °C gekühlt. Das Röntgenfluoreszenzspektrometer wurde für die quantitative Multielementanalyse der Elemente K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn und Pb kalibriert und ermöglicht u. a. die Überwachung emittierender Anlagen hinsichtlich der vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte, wobei eine halbstündige Probenahme ausreichend ist. Für die Elemente Sb und Tl konnten noch keine zufriedenstellenden Kalibrierfunktionen ermittelt werden, welche aber durch Einsatz angepaßter Kalibrierstandards erstellbar sind.

Die Kalibrierung des X-DUST ermöglicht die Konzentrationsbestimmung für alle Elemente, die in der 17. BImSchV aufgeführt sind, mit Ausnahme von Hg, das nur zu einem sehr geringen Prozentsatz auf dem Filtermaterial abgeschieden wird. Die Nachweisgrenzen des X-DUST liegen im Bereich von 0,5–41 ng/cm², was bei der Filterfläche von 7,07 cm² und einem angenommenen Probenahmenvolumen von 1 m³ je nach Element Nachweisgrenzen zwischen 0,004 und 0,3 µg/m³ entspricht.

Der erfolgreiche Einsatz des prototypischen Probenahme- und Analysensystems an Rauchgaskanälen der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE (NA) und der MÜLLVERBRENNUNGSANLAGE Stapelfeld (MVA) im Mai und Oktober 1998 haben gezeigt, daß mit dem X-DUST die Konzentrationsverläufe für eine Vielzahl von Elementen bestimmt und dokumentiert werden können. Die Elementkonzentrationen im Prozeßgas der NA lagen für die Elemente Cu und Pb teilweise weit über den Kalibrierbereichen, im Reingas der MVA hingegen waren viele Elementkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen des X-DUST. An der MVA wurden im November 1995 Aktivkoksfilter als zusätzliche Abgasreinigungsstufen in Betrieb genommen, wodurch weitere Verminderungen der Elementkonzentrationen um Faktoren zwischen 3 und 15 erzielt worden sind.

Vergleichsanalysen des gesamten Probenkollektivs im Labor mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB sowie die Analyse von Stichproben mit Hilfe der AAS haben die zeitlichen Verläufe der Elementkonzentrationen, die das X-DUST ausgegeben hat, bestätigt. Für die Elemente Ni, Cu, Cd, Sn und Pb konnten sehr zufriedenstellende Übereinstimmungen der Analyseergebnisse festgestellt werden. Für die Elemente Mn und As hingegen lagen die am X-DUST bestimmten Konzentrationen im Mittel um den Faktor 3 bis 4,5 höher als am X-LAB, was nicht zuletzt auf die geringen Elementbelegungen für diese Elemente zurückzuführen war. Für das leichte Element Ca ergaben sich am X-DUST methodenbedingte Minderbefunde. Beide beprobten Anlagen haben zu keinem Zeitpunkt der Meßkampagnen die Grenzwerte der 17. BImSchV bzw. der TA-Luft überschritten. Für die Überwachung von Müllverbrennungsanlagen hinsichtlich der Einhaltung der Emissionsgrenzwerte könnte künftig die kontinuierliche Bestimmung der Pb-Konzentration vorgenommen werden, da dieses Element den Großteil der Metall- und Metalloidemissionen ausmacht und somit als sog. Kontrollelement fungieren kann.

Nach der erfolgreichen Testung des X-DUST an emittierenden Anlagen sollte in vergleichenden Untersuchungen unter definierten Bedingungen überprüft werden, wie gut die Ergebnisse der hier durchgeführten Probenahmetechnik mit denen der VDI-Richtlinie 2066 übereinstimmen. Weiterhin wäre von Interesse, ob bei der Entnahme eines Teilvolumenstromes aus dem Abgas tatsächlich kein signifikanter Anteil der Partikel an den Rohrwandungen der Probenahmesonde verlorengeht. Die ersten Versuche, bei denen jeweils die Sondenrohre und Krümmer nach den Meßkampagnen eluiert wurden, zeigten, daß wegen der geringen Partikelgrößen im untersuchten Staub keine hohen Partikelverluste auftraten. Zur Bearbeitung dieser Fragen wird jedoch ein definierter Partikelstrom mit bekannten Elementkonzentrationen benötigt, wie er beispielsweise im Windkanal der HESSISCHEN LANDESANSTALT für UMWELT erzeugt werden kann. Weiterhin wäre zur besseren Einschätzung von möglichen Einflüssen und den Zusammenhängen zwischen Emission und Immission von Schadstoffen ist deren kontinuierliche Erfassung auch im Immissionsbereich von großer Bedeutung. Hier bieten sich zusätzliche Untersuchungen im Immissionsbereich unter Einsatz des automatischen Probenahme- und Analysensystems X-DUST vorteilhaft an.

Summary

The control of air pollution is of increasing importance and is an ongoing challenge for the respective sampling and analytical methods. Non-destructive analytical methods for the determination of particle-bound pollutants from emissions and immissions precipitated on filter materials are of particular interest as they allow the subsequent use of different methods for the analysis of the sample.

This work shows the usefulness of the energy-dispersive x-ray fluorescence spectroscopy as a non-destructive method for the multielement analysis of aerosol samples. For calibration standard filters were prepared by precipitation of polydispers aerosols on quartz fiber filters. The calibration was done for Al, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb. The particle size distribution of the aerosol depended on the concentration of the salt solution and correlated to the size distribution of particles from industrial exhausts and the fine mode ($PM < 2.5 \mu m$) of urban aerosols. Thus it was possible to prepare up to 40 standard filters with a diameter of 32 mm and almost identical element concentrations with a variation of less than 3%. The obtained calibrations were checked against standard reference material BCR CRM 128. An international laboratory comparison was carried out to validate the data for the obtained multielement standard materials. As the accuracy of the result depends on the analytical method used, several sources of error were quantified.

Using our new analytical system several problems in the area of sampling immissions and emissions were studied. Sampling systems like High Volume Sampler (HVS) with cascade impactors (SIERRA INSTRUMENTS, USA), Low Volume Sampler (LVS), and the automatic sampling system Beta-Staubmeter were tested with regards to their usefulness for sampling with subsequent element analysis.

An automated system for continuously sampling and analysis of toxic trace elements in stack gas emissions from industrial furnaces named X-DUST was developed. For emission limits of these elements see 17. BImSchV and TA Luft. This was achieved in close co-operation with SPECTRO A. I. as industrial partner and funding from the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF). This new system allows the continuous, isokinetic on-line sampling of stack gas emissions following the VDI-Richtlinie 2066. The particle-bound trace elements were precipitated on the new quartz fibre filter tape MK 370 which was developed together with MUNKTELL FILTER AB, Sweden. The quartz fibre filter tape is mechanically stable, has low blanks, and a high resistance against aggressive compounds.

Successful trials of the prototype at the NORDDEUTSCHE AFFINERIE (NA) and the Müllverbrennungsanlage Stapelfeld (MVA) in May and October 1998 have shown that using X-DUST it was possible to determine and document the concentrations a multitude of elements. For better understanding of a possible correlation between emission and immission of toxic elements a continuous collection of immission data is also important. Therefore X-DUST should be used in further studies in the area of immission sampling.

8 Literaturverzeichnis

- Adams, F.C., Van Grieken, R.E. (1975): Absorption Correction for X-Ray Fluorescence Analysis of Aerosol Loaded Filters. *Anal. Chem.*, Vol. 47, 1767-1773.
- Adams, F.C., Billet, J. (1976): Experimental Verification of the X-Ray Absorption Correction in Aerosol Loaded Filters. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 5, 188-193.
- Andermann, G., Kemp, J.W. (1958): Scattered X-Rays as Internal Standards in X-Ray Emission Spectroscopy. *Anal. Chem.*, 30, 1306-1309.
- Anselmo, V.C., Rios, J.J., (1984): Preparation of Standards on Glass Fiber Filters for X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Presentation at the 77th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, San Francisco.
- Appel, B.R., Tokiwa, Y., Hofer, E.M. (1984): Efficiency of filter sampling for arsenic in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 18, 219-222.
- Barnett W.B., Bohler, W., Carnrick, G.R., Slavin, W. (1985): Signal processing and detection limits for graphite furnace atomic absorption with Zeeman background correction. *Spectrochim. Acta*, Vol. 40B, 1689-1703.
- Beckhoff, B., Kanngiesser, B., Scheer, J., Swoboda, W., Laursen, J., (1994): Toroidally Shaped HOPG Crystals as Strongly Focusing BRAGG Reflectors of Characteristic X-Ray Tube Radiation for EDXRF Analysis, *J. Adv. X-Ray Anal.*, Vol. 37, 523-533.
- Berger, H. (1985): Anwendung Atomspektrometrischer Methoden - insbesondere der Graphitrohfen-AAS - zur Bestimmung ökotoxischer Elemente in typischen Umweltproben. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Berger, K. (1990): Untersuchungen zur Probenahme von ökotoxischen Metallen und Halbmetallen aus Rauchgasen unter besonderer Berücksichtigung des filtergängigen Anteils. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 9.
- Berner, A., Lürzer, C., Pohl, L., Preining, O., Wagner, P. (1979): *Science Total Environ.* Vol.13, 245.
- Billiet, J., Dams, R., Hoste, J. (1980): Multielement Thin Film Standards for XRF Analysis. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 9, 206-211.
- Bochert, U.K. (1991): Echtzeit-Elementanalytik von Aerosolen mittels ICP-angeregter Atomemissionsspektrometrie und ihre Anwendung auf arbeitsschutzrelevante Stäube und Rauche. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 10.
- Bohnet, M. (1967): Staubgehaltsbestimmung in strömenden Gasen mit Absaug-Sonden. *Chemie-Ing.-Techn.* 39, S. 972-976.
- Bohnet, M. (1973): Staubgehaltsbestimmung in strömenden Gasen. *Chemie-Ing-Techn.*, 1, S. 18-24.

- Boman, J., Standzenieks, P., Selin, E. (1991): Beam Profile Studies in an X-Ray Fluorescence Spectrometer. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 20, 337-341.
- Bonvin, D., Juchli, K., Adamson, B.W.(1995): Determination of Nitrogen and other Elements in Plant Material by X-Ray Fluorescence. *Adv. X-Ray Anal.* 38, 711-723.
- Brian, J.D., Valberg, P. A. (1974): Models of Lung Retention Based on ICRP Task Group Report. *Arch. Environment Health*, 28.
- Broll, N. (1990): Fundamental Coefficient Method Applied to a Quasi-Monochromatic Excitation. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 19, 193-195.
- Brumme, M., Heckel, J., Irmer, K. (1990): Influence of Polarization of Exciting X-Radiation on Sensitivity of Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Trace Analysis at Rocks and Soils. *Isotopenpraxis* 26, 341-342.
- Chappell, B.W. (1991): Trace Element Analysis of Rocks by X-Ray Spectrometry. *Adv. In X-Ray Anal.* Vol.34, 263 ff.
- Cheng, K.H., Cheng, Y.S, Yeh, H.C. Guilmette, R.A., Simpson, S.Q., Yang, Y.H., Swift, D.L. (1996): In Vivo Measurements of Nasal Airway Dimensions and Ultrafine Aerosol Deposition in the Human Nasal and Oral Airways. *J. Aerosol Sci.* Vol. 27, 785-801.
- Cheremisinoff P. N. (1981): *Air/Particulate Instrumentation and Analysis*, Ann Arbor Sciences, Michigan.
- Community Bureau of Reference (1982): BCR Information Reference Materials BCR CRM 38, Report EUR 8080 EN, Commission of the European Communities.
- Community Bureau of Reference (1988): BCR Information Reference Materials BCR CRM 128, Report EUR 11448 EN, Commission of the European Communities.
- Council Directive 94/67/CE on the Incineration of Hazardous Wastes. (1994), *J. Europ. Comm.*, 31. Dezember 1994, L 365, 34.
- Criss, J.W., Birks, L.S., (1968): Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry, Empirical Coefficients vs. Fundamental Parameters. *Anal. Chem.*, Vol. 40, 1080-1086.
- Criss, J.W. (1976): Particle Size and Composition Effects in X-ray Fluorescence Analysis of Pollution Samples. *Anal. Chem.*, Vol. 48, 179-186.
- Criss, J.W., Birks, L.S., Gilfrich, J.V. (1978): Versatile X-Ray Analysis Program Combining Fundamental Parameters and Empirical Coefficients. *Anal. Chem.*, Vol. 50, 33-37.
- Dalton, J.L., Goldak, J. (1969): The Determination of Some X-Ray Attenuation Coefficients in the Range of 26.3 to 2.3 keV, *Can. Spectroscopy.*, 14, 171-173.

- Dannecker, W., Naumann, K. (1980): Entwicklung und Erprobung eines leistungsfähigen Luftstaub-Sammelsystems für den Einsatz bei der integrierten Luftstaub-Analyse. Staub-Reinhalt. Luft, 40, S. 316-320.
- Dannecker, W., Reich, T. (1983): Automatische Kurzzeitprobenahme von Immissionsstäuben und die nachfolgende analytische Bestimmung von Elementgehalten. Staub-Reinhalt. Luft, 43, S. 253-258.
- Dannecker, W., Redmann, W.A., Düwel, U. (1985): Erfassung filtergängiger Metalle und Metalloide. Staub-Reinhalt. Luft, 45, S. 331-338.
- Dannecker, W., Düwel, U. (1986): Schadstoffbilanzierungen an Müllverbrennungsanlagen mit Abgasreinigungen. Bd. II F+E-Bericht 104 03 315, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 2.
- Dannecker, W., Berger, K., Steimle, K., Thalmann, B. (1988): Abscheidung von PCDD, PCDF, PAH, PCB sowie von ökotoxischen Elementen und Verbindungen aus Reingasen von Abfallverbrennungsanlagen mit Hilfe aktivierter Kokse. F+E Bericht 14604339, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 7.
- Davis, D.W., Reynolds, R.L., Tsou G.C., Zafonte, L. (1977): Filter Attenuation Corrections for the X-ray Fluorescence Analysis of Atmospheric Aerosols. Anal. Chem., Vol. 49, 1990-1993.
- De Boer, D.K.G. (1989): Fundamental Parameters for X-Ray Fluorescence Analysis. Spectrochim. Acta, Vol. 44 B, 1171-1190.
- De Jesus, A.S.M., van der Bank, D.J., Wesolinski, E.S. (1983): A Correction Method for Absorption in the Analysis of Aerosols by EDX Spectrometry. Adv. X-Ray Anal., Vol. 26, 391-394.
- De Jongh, W.K. (1973): X-Ray Fluorescence Analysis Applying Theoretical Matrix Corrections. Stainless Steels. X-Ray Spectrometry, Vol. 2, 151-158.
- DIN-Vorschrift 24 184 (1974): Typenprüfung von Schwebstofffiltern. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 32 645, Entwurf (1991): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen. Arbeitsausschuß Chemische Terminologie (AChT) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH.
- DIN 38 402 Teil 41 (1984): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Allgemeine Angaben (Gruppe A) Ringversuche, Planung und Organisation (A41). Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 38 402 Teil 42 (1984): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Allgemeine Angaben (Gruppe A) Ringversuche, Auswertung (A42), Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- Doerffel, K. (1990): Statistik in der analytischen Chemie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig.

- Düwel, U., Dannecker, W. (1983): Neuartige Probenahmeeinrichtung zur Staubkonzentrationsmessung in Reingasen von Großfeuerungsanlagen zum Zwecke der Bestimmung anorganischer und organischer Staubinhaltsstoffe. Staub-Reinhalt. Luft, 43, S. 277-284.
- Dzubay, T.G. Nelson, R.O. (1975): Self Absorption Corrections for X-Ray Fluorescence Analysis of Aerosols. Adv. X-Ray Anal., Vol.18, 619-631.
- Dzubay, T.G., Lamothe, P.J., Yasuda, H. (1977): Polymer Films as Calibration Standards for X-Ray Fluorescence Analysis. Adv. X-Ray Anal. 20, 411-421.
- Eberspächer, H., Schreiber, H. (1976): Über die Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolpräparaten, X-Ray Spectrometry, Vol. 5, 49-54.
- Ebinghaus, R., Koch, H.H. (1996): Neuere Verfahren zur Analytik von Quecksilber in Luft. Gefahrstoffe-Reinhalt. Luft, 56, S. 179-183.
- EPA Stationary Source Sampling Methods (1977): Method 5 - Determination of Particulate Emissions from Stationary Sources, Rules and Regulations, S. 5-1 bis 5-12.
- EPA Environmental Protection Agency (1997): EPA's Revised Particulate Matter Standards. <http://ttnwww.rtpnc.epa.gov/naaqsfm/pmfact.htm>.
- Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 27.02.1986, GMBI. S. 95.
- Fahlke, J. (1994): Spurenelementbilanzierungen bei Steinkohlefeuerungen am Beispiel einer Trocken- und einer Schmelzfeuerung unter Berücksichtigung der Rauchgasreinigungsanlagen. Fortschrittberichte VDI, Reihe 15, Nr. 120.
- Fassel, V.A. (1986): Analytical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy - Past, Present, Future. Fres. Z. Anal. Chem. 324, 511 ff.
- Fernández, J.E. (1992): Rayleigh and Compton Scattering Contributions to X-Ray Fluorescence Intensity, X-Ray Spectrometry, Vol.21, 57-68.
- Fresenius, W., Günzler, H., Huber, W., Lüderwald, I., Tölg, G., Wissler, H. (1985): Analytiker Taschenbuch Band 5, Springer-Verlag, Berlin.
- Friedlander, G., Kennedy, J.W. (1962): Lehrbuch der Kern- und Radiochemie. Verlag Karl Thieme, München.
- Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G. (1992): Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Gast, T., Kramm, K.U. (1986): Gesichtspunkte zur Teilstromentnahme aus Abgaskanälen. Staub-Reinhalt. Luft, 46, S. 56-59.
- Germani, M., Zoller, W. (1988): Vapor-Phase Concentrations of Arsenic, Selenium, Bromine, Iodine and Mercury in the Stack of a Coal-Fired Power Plant. Environ. Science & Technol., 22, 1079ff.
- Giauque, R.D., Garrett, R.B., Goda, L.Y. (1977): X-Ray Fluorescence Analysis of Environ-

- mental Samples, T.G. Dzubay, S.153, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Maryland.
- Giauque, R.D. (1994): A Novel Method to Ascertain Sample Mass Thickness and Matrix Effects for X-Ray Fluorescence Element Determination. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 23, 160-168.
- Gilfrich, J.V., Burkhalter, P.G., Birks, L.S. (1973): *X-Ray Spectrometry for Particulate Air Pollution - A Quantitative Comparison of Techniques*. *Anal. Chem.*, Vol. 45, 2002-2009.
- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Romig, A.D., Lyman, C.E., Fiori, C., Lifshin, E. (1992): *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2nd Edition, Plenum Press New York & London.
- Groden, T. (1995): Minderung monoaromatischer und chloriertmonoaromatischer Kohlenwasserstoffemissionen an Abfallverbrennungsanlagen durch Einsatz der Aktivkokstechnik. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 28.
- Gui-Nian, D., Turner, K.E.(1989): A Method of Correcting Dead Time and Pulse Pile-up Errors in Energy-Dispersive X-Ray Analysis. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 18, 57-62.
- Hahn-Weinheimer, P., Hirner, A., Weber-Diefenbach, K.W. (1995) *Röntgenfluoreszenz-analytische Methoden*, S. 15, Vieweg Verlag, Wiesbaden.
- Hamester, M. (1993): Minimierung von Störeinflüssen bei der Anwendung der ICP-Atommassenspektrometrie in der Spurenanalytik. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 19.
- Handbook of Chemistry and Physics, 59th Edition, 1978-79, CRC Press, Boca Raton.
- Haster, T. (1992): Größenklassierte Kurzzeitprobenahme von Aerosolen und Bestimmung der Spurenelementgehalte mittels TRFA. Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Haupt, O. (1994): Einsatz eines neuartigen energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometers zur Charakterisierung von Aerosolproben, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Haupt, O., Klaue, B., Schäfer, C., Dannecker, W. (1995): Preparation of Quartz Fibre Filter Standards for X-Ray Fluorescence Analysis of Aerosol Samples, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 24, 267-275.
- Haupt, O., Schäfer, C., Strauß, S., Dannecker, W. (1996): Production of calibration standards for x-ray fluorescence analysis of aerosol particles precipitated on different filter materials, *Fresenius J. Anal. Chem.*, Vol. 355, 375-378.
- Haupt, O., Linnow, K., Harmel, R., Schaefer, C. Dannecker, W. (1997): Qualitative X-Ray Fluorescence Analysis of Emitted Aerosol Particles from Incineration Plants Sampled on Quartz Fibre Filters. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 26, 79-84.

- Haupt, O., Harmel, R., Dannecker, W. (1997b): Calibration Standards for XRFA of Emitted Aerosol Particles Collected on a Newly Developed Filter Band with an Automated Sampler. Adv. in X-Ray Anal., im Druck.
- Haupt, O., Harmel, R., Schäfer, C., Dannecker, W. (1998): Automated Monitoring of Stack Gas Emissions by EDXRF, Adv. in X-Ray Anal., im Druck.
- Hawthorne A.R., Gardner, R.P. (1975): Monte Carlo Simulation of X-ray Fluorescence from Homogeneous Multielement Samples Excited by Continuous and Discrete Energy Photons from X-Ray Tubes. Anal. Chem., Vol. 47, 2220-2225.
- He, F., Van Espen, P.J. (1991): General Approach for Quantitative Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis Based on Fundamental Parameters. Anal. Chem., 63, 2237-2244.
- Heckel, J., Haschke, M., Brumme, M. (1992): Principles and Applications of Energy-dispersive X-Ray Fluorescence Analysis with Polarized Radiation. Journ. of Anal. Atomic Spectrometry, Vol. 7, 281-286.
- Hessisches Landesamt für Umwelt (1995): Ermittlung von Verfahrenskenngrößen eines Meßverfahrens zur Messung partikelförmiger Schadstoffe in Abgasen mit Hilfe modifizierter Nulldrucksonden - Ergebnisbericht -. Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, Heft 197, Kassel.
- Hoffmann, P., Lieser, K.H., Hofmann, T., Sommer, R. (1983): A Mobile Installation for Energy-Dispersive Multielement X-Ray Fluorescence Analysis for Application in the Field, X-Ray Spectrometry, Vol. 12, 175-181.
- Injuk, J., Van Grieken, R.E. (1993): Atmospheric Particles, Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker Inc.
- IUPAC-Definition (1978): Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-II. Spectrochim. Acta B, 33B, 242 ff.
- Jarvis, K.E., Gray, A.L., Houk, R.S. (1992): Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie & Son Ltd., Glasgow.
- Jenkins, R. (1979): Current Status of Quantitative Methods in Energy and Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry, Adv. X-Ray Anal. 22, 281 pp.
- Jenkins, R., Manne, R., Robin, R., Senemaud, C. (1991): International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature System for X-Ray Spectroscopy, X-Ray Spectrometry, Vol. 20, 149-155.
- Jones, K.W., Gordon, B.M. (1989): Trace Element Determination with Synchrotron-Induced X-Ray Emission, Anal. Chem., Vol. 61 No. 5, 341-355.

- Keith, H.D., Loomis, T.C.(1976): Calibration and Use of a Lithium-drifted Silicon Detector for Accurate Analysis of X-Ray Spectra. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 5, 93-103.
- Krause, P. (1993): Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser-ICP-MS in der Umweltanalytik. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr.18.
- Kriews, M. (1992): Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik, Nr. 15.
- Kuczumow, A. (1989): Enhancement Effects as a Relative Excess Absorption. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 18, 5-14.
- L'Vov, B. (1961): The analytical use of atomic absorption spectra. *Spectrochim. Acta*, 17, 761-770.
- L'Vov, B. (1988): Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry - on the Way to Absolute Analysis. *J. Anal. Atomic Spectrom.*, Vol. 3, 9-19.
- Lachance, G.R., Traill, R.J. (1966): A Practical Solution to the Matrix Problem in X-Ray Analysis, *Can. Spectrosc.* 11, Part I, 43-48; Part II, 63-71.
- Lachance G.R., (1993): Correction Procedures Using Influence Coefficients in X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Vol. 48B, 343-357.
- Lachance, G.R., Claisse, F. (1995): *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*, S.41 ff. John Wiley & Sons.
- Lankosz, M. (1992): Monte Carlo Simulation of the Matrix and Geometrical Effects in X-Ray Microfluorescence Analysis of Individual Particles. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 21, 11-16.
- Laskus, L., Bake, D., Armbruster, L. (1980): Untersuchungen an Probenahmesystemen für den hygienisch relevanten Schwebstaub im Staubkanal und in der Außenluft, Teil 1*), *Staub-Reinhalt. Luft*, 40, S. 18-26.
- Lee, K.W., Liu, B.Y.H. (1980): On the Minimum Efficiency and the Most Penetration Particle Size for Fibrous Filters. *Air Poll. Control Assoc. J.*, 30, 377-381.
- Les Ebdon, E., Evans, H. (1988): The Inductively Coupled Plasma - an Analytical Tool with Growing Application. *Europ. Spectroscopy News*, 79, 9-16.
- Liebhafsky, H.A., Zeman, P.D. (1956): Film Thickness by X-Ray Emission Spectrography. *Anal. Chem.* 28, 455-459.
- Long, G.L., Winefordner, J.D. (1983): Limit of Detection. *Anal. Chem.*, Vol. 55, 713-724.
- Longerich, H.P. (1995): Analysis of Pressed Pellets of Geological Samples Using Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 24, 123-136.

- Lorber, K.E. (1985): Bestimmungen von Schwermetallen in Flugasche und Reingasstaub, erschienen in Müllverbrennung und Umwelt. Hrsgb. Thomé-Kozmiensky, K.J., EF-Verlag, Berlin, S. 310-334.
- Luftreinhaltung in Hamburg 1982 bis 2000 (1997), Umweltbehörde Hamburg.
- Lukas-Tooth, H.J., Price, J.D. (1961): A Mathematical Method for Investigation of Inter-element Effects in X-Ray Fluorescence Analysis. *Metallurgica*, 64, 149-152.
- Mainardi, R.T., Barrea, R.A. (1994): X-Ray Fluorescence Analysis with Elements Having Overlapped Lines. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 23, 36-39.
- Markowicz, A., Abdunnabi, A.A. (1991): Study of the Effect of Sample Loading Heterogeneity in the Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Specimens of intermediate Thickness. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 20, 97-101.
- Markowicz, A., Haselberger, N., El Hassan, H.S., Sewando, M.S.A. (1992): Accuracy of the Emission-Transmission Method Applied in XRF Analysis of Intermediate Thickness Samples. *J. of Radioanal. and Nuc. Chem.*, Vol. 158, 409-415.
- Markowicz, A.; Van Grieken R. (1993): *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, Inc. (New York).
- Mason, B., Moore, C. (1982): *Principles of Geochemistry*. John Wiley, New York.
- Mc Farland, A., Rodgers, J.C. (1993): Single-Point Representative Sampling with Shrouded Probes. Los Alamos National Laboratory Report.
- Mc Master, W.H., et al. (1969) aus Lachance, G.R., Traill, R.J. (1995): *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*, S. 23 ff. John Wiley & Sons.
- Merian, E. (1984): *Metalle in der Umwelt - Verteilung, Analytik und biologische Relevanz*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Meyberg, F.B. (1986): Anwendung der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zur Elementbestimmung in umweltrelevanten Proben. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 5.
- Micromatter Co., X-Ray Fluorescence Calibration Standards, 123 Harborview Lane, P.O. Box 123, Deer Harbor, WA 98243 U.S.A..
- Montaser, A., Golightly, D.W. (1987): *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Muia, L.M., Van Grieken, R. (1991): Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Geological Materials in Borax Beads Using Tertain's Binary Coefficients Approach Combined with Internal Standard Addition, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 20, 179-183.
- Nachtweyh, K., Wetzel, A., Dikov, Y., Rammensee, W. (1996): Emissionsanalytik bei der Sonderabfallverbrennung. *Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft* 56, 285-289.

- Neuheuser, R.E., Panne, U., Niessner, R., Steinicke, W.H., Grimm, H.J. (1997): Elemental Characterization of Heavy Metal Aerosols by Laser-Induced Plasma Spectroscopy (LIPS). *J. Aerosol. Sci.*, 28, 437-438.
- Niedergesäss, R., Schnier, C., Pepelnik, R. (1992): Analysis of Fertilizer Phosphates using Reactor Neutrons and 14 MeV Neutrons. *J. Radioanal. and Nuc. Chem.*, 168, 317-328.
- O'Connor, B.H., Kerrigan, G.C., Hinchliffe, P. (1977): The Loss of Br from Thin-film Samples during X-Ray Fluorescence Analysis. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 6, 83-85.
- Pang, T.W.S., D'Onofrio, A.M., Lo, F.B., Arai, D.K., Nazar, M.A. (1987): Precipitation Technique to Prepare Thin-film Standards of Lead and Zinc for X-Ray Fluorescence Spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 16, 45-49.
- Pavel, J., Frey, U. (1983): Gelatinefolien als Eichstandards für Röntgenspektrometrische Elementbestimmung in Proben dünner Schichtdicke. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 13, 89-113.
- Peng, L.W., Flower, W.L., Hencken, K.R., Johnsen, H.A., Renzi, R.F., French, N.B. (1995): A laser-based technique for continuously monitoring metal emissions from thermal waste treatment units. *Process Control and Quality*, 7, 39-49.
- Piorek S. (1994): *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, 353, 528-533.
- Pötzl, K., Kanter, H.J. (1980): Ein neues Verfahren zur Herstellung von Eich-Standards für die Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen. Vortragsreferat zur 8. Conf. Aerosols in Science, Medicine and Technology, S. 310, Wien.
- Pradzynski, A.H., Rhodes, J.R. (1976): Development of Synthetic Standard Samples for Trace Analysis of Air Particulates. Special Technical Publication 598, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Prange, A. (1993): Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz. *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41, S. 40-45.
- Raith, B., Roth, M., Göllner, K., Gonsior, B., Ostermann, H., Uhlhorn, C.D. (1977): Trace element analysis by ion induced X-ray emission spectroscopy, *Nucl. Instr. Meth.* 142, 39-44.
- Rasberry, S.D., Heinrich, K.F.J. (1974): Calibration for Interelement Effects in X-Ray Fluorescence Analysis. *Anal. Chem.* 46, 81-89.
- Reich, T. (1984): Automatische Kurzzeit-Probenahme von Immissionsstäuben und deren Charakterisierung durch Anwendung atomspektrometrischer Methoden. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Reiter, R., Pötzel, K. (1985): Entstehung von feinen Aerosol-Partikeln bei metallurgischen Hochtemperaturprozessen. *Staub-Reinhaltung der Luft*, 45, 66-74.
- Reus, U., Prange, A. (1993): An analyst's approach to total reflection XRF: Features and applications. *Spectroscopy Europe*, 5, 26-33.

- Rhodes, J.R., Hunter, C.B. (1972): Particle Size Effects in X-Ray Emission Analysis: Simplified Formular for Certain Practical Cases. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 1, 113-117.
- Rhodes, J.R. (1977): Calibration Standards. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 6, 171-173.
- Rhodes, J.R., Stout, J.A., Schindler, J.S., Piórek, S. (1982): Portable X-ray Survey Meters for In Situ Trace Element Monitoring of Air Particulates. *Toxic Materials in the Atmosphere*, ASTM STP 786. American Society for Testing and Materials, 70-82.
- Richter, U. (1998): Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS in der Umweltanalytik. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 33.
- Röntec GmbH (1997): Xflash Detector, Info 4 der Fa. Röntec, Berlin.
- Rousseau, R., Claisse, F. (1974): Theoretical Alpha Coefficients for the Claisse-Quintin Relation for X-Ray Spectrochemical Analysis. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 3, 31-36.
- Rousseau, R.M. (1984): Fundamental Algorithm Between Concentration and Intensity in XRF Analysis. Part I., *X-Ray Spectrometry*, Vol. 13, 115-120.
- Rousseau, R.M. (1984): Fundamental Algorithm Between Concentration and Intensity in XRF Analysis. Part II. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 13, 121-125.
- Rousseau, R.M., Bouchard, M. (1986): Fundamental Algorithm Between Concentration and Intensity in XRF Analysis. Part III *X-Ray Spectrometry*, Vol. 15, 207-215.
- Ryon, R.W., Zahrt, J.D., Wobrauschek, P., Aiginger, H. (1982): The Use of Polarized X-Rays of Improved Detection Limits in Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry. *Adv. X-Ray Anal.*, 25, 63-74.
- Sánchez, H.J., Sartori, R. (1994): Monte Carlo Simulation of the Scattering Contributions to the XRF Line. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 23, 141-144.
- Schäfer, C.: Dissertation in Vorbereitung.
- Schäfer, C., Haupt, O., Dannecker, W. (1996): Comparison of two different approaches to calibrate an energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of aerosol-loaded filters, *Fresenius J. Anal. Chem.*, Vol. 355, 379-381.
- Schmidt, D. (1995): Untersuchungen zu einer weitergehenden Rauchgasreinigung mit Braunkohlen-Aktivkoxen an Abfallverbrennungsanlagen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 27.
- Schmolke, S. (1994): Der Einfluß physikalischer und chemischer Randbedingungen auf die Variabilität von atmosphärischen Partikelgrößenverteilungen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 23.

- Schneider, R. (1987): Anwendung atomspektrometrischer Methoden - insbesondere der ICP-AES - in der Lebensmittelanalytik am Beispiel der blattlagendifferenzierten Elementbestimmung in *Brassica oleracea*. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Seltzer, M.D. (1998): Continuous Air Monitoring Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: Correction of Spectral Interferences Arising from CN Emission. *Appl. Spectros.*, 52, 195-199.
- Seltzer, M.D., Green, R.B. (1994): Instrumentation for continuous emissions monitoring of airborne metals. *Process Control and Quality* 6, 37-46.
- Seltzer, M.D., Meyer, G.A. (1997): Inductively Coupled Argon Plasma Continuous Emissions Monitor for Hazardous Air Pollutant Metals. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2665-2672.
- Sherman, J. (1955): The Theoretical Derivation of Fluorescent X-Ray Intensity from Mixtures. *Spectrochim. Acta*, 7, 283-306.
- Sherman, J. (1958): A Theoretical Derivation of the Composition of Mixable Specimens from Fluorescent X-Ray Intensities. *Adv. X-Ray Anal.* 1, 231-251.
- Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV) vom 23.11.1990, BGBl. 1, S. 2545 und 2832 sowie BGBl. 3, S. 2129, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn.
- Sioshansi, P., Lodhi, A.S. (1979): Escape Peak Losses in Si(Li)-Detectors. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 8, 65-67.
- Slavin, W., Manning, D.C., Carnrick, G.R. (1989): Fast analysis with Zeeman graphite furnace AAS. *Spectrochim. Acta*, Vol. 44B, 1237-1243.
- Spectro Analytical Instruments (1993): Dokumentation zum Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB, Kleve.
- Sperling, M. (1986): Optimierung der Anregungsbedingungen in einem induktiv gekoppelten Plasma für die Atomemissionsspektrometrie. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 4.
- Spohr, F. (1982): Kontinuierliche radiometrische Staub- und Schwermetallkonzentrationsmessung in der Außenluft. *Staub-Reinhalt. Luft*, 42, S. 493-497.
- Stahlschmidt, T., Haupt, O., Schulz, M., Dannecker, W. (1998): Ein neues Filterbandmaterial für die sequentielle Probenahme von Immissionsstäuben und deren nachfolgender Elementanalyse. *Gefahrstoffe-Reinhalt. Luft*, 5, S. 199-204.
- Steiger, M. (1991): Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole, charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe Angewandte Analytik Nr. 11.

- Strittmatter, R.B.(1982): X-Ray Fluorescence of Intermediate- to High-Atomic-Number Elements Using Polarized X-Rays. *Adv. X-Ray Anal.*, 25, 75-79.
- Sturges, W.T., Harrison, R.M. (1985): Development of a Technique for the Determination of Lead and Bromine in Atmospheric Particles by X-Ray Fluorescence. *Atmospheric Environment*, Vol. 19, 1495-1502.
- Thomé-Kozmiensky, K. (1985): Müllverbrennung und Umwelt, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin.
- Tietz, G. (1995): CamScan CS44 Scanning Microscope, Beschreibung der theoretischen Grundlagen der Bilderzeugung, Handbuch zum CS44, Uni. Hamburg, Geol. Pal. Inst. u. Mus.. Unveröffentlicht.
- Török, S.B., Lábár, J., Injuk, J., Van Grieken, R. (1996): X-Ray Spectrometry, *Anal. Chem.*, Vol. 68, No. 12, 467R-485R.
- Trassy, C.C., Diemiaszonek, R.C. (1995): On-line Analysis of Elemental Pollutants in Gaseous Effluents by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry: Thermodynamic Aspects. *J. Anal. Atom. Spectroscopy*, 10, 661-668.
- Treiger, B., Injuk, J., Bondarenko, I., Van Espen, P., Van Grieken, R., Breitenbach, L., Wätjen, U. (1994): Non-linear mapping of microbeam proton-induced X-ray emission data for source identification of North Sea aerosol, *Spectrochim. Acta*, Vol. 49B, No. 4, 345-353.
- Van Dyck, P.M., Török, S.B., Van Grieken, R.E. (1986): Enhancement Effect in X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples of Medium Thickness. *Anal. Chem.*, 58, 1761-1766.
- VDI-Richtlinie 2066, Blatt 1 (1975): Messen von Partikel, Staubmessungen in strömenden Gasen, Gravimetrische Bestimmung der Staubbiladung. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.
- VDI-Richtlinie 2267, Blatt 11 (1986): Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft. Messen der Blei-Massenkonzentration mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4.
- VDI-Richtlinie 2267, Blatt 12 (1989): Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft. Messen der Massenkonzentration von Chrom, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel und Zink mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4.
- VDI-Richtlinie 3491, Blatt 11 (1990): Messen von Partikeln - Herstellung von Prüfaerosolen unter Verwendung von Ultraschallzerstäubern. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.

- VDI-Richtlinie 2448, Blatt 1 (1992): Planung von stichprobenartigen Emissionsmessungen an geführten Quellen. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.
- VDI-Richtlinie 3868, Blatt 1 Entwurf (1992): Messen der Gesamtemission von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen - Manuelle Messung in strömenden, emittierten Gasen - Probenahmesystem für partikelgebundene und filtergängige Stoffe. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.
- Vincze, L., Janssens, K., Adams, F. (1993): A General Monte Carlo Simulation of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometers. *Spectrochim. Acta*, Vol. 48B, 553-573.
- Wagman, J., Miller, J.L., Griffin, R.J. (1977): Verification of a Particle Size Correction Method for X-ray Fluorescence Spectrometric Analysis of Environmental Samples. *Anal. Chem.*, Vol. 50, 37-39.
- Wätjen, U., Kriews, M., Dannecker, W. (1993): Status report: preparing an ambient aerosol filter reference material for elemental analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 345, 261-264.
- Wedler, G. (1987): Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Wegrzynek, D., Holynska, B., Pilarski, T. (1993): The Fundamental Parameter Method for Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Intermediate Thickness Samples with the Use of Monochromatic Excitation. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 22, 80-85.
- Weiß, J. (1991): Ionenchromatographie, 2. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Welz, B., Sperling, M. (1997): Atomabsorptionsspektrometrie, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- Whitby, K.T. (1975): Modelling of the Atmospheric Aerosol Particle Size Distribution. Sampling of Atmospheric Aerosols. University of Minnesota, Particle Technology Laboratory Report, No. 253.
- Willis, J.P. (1991): Mass Absorption Coefficient Determination Using Compton Scattered Tube Radiation: Applications, Limitations and Pitfalls. *Adv. X-Ray Anal.*, 34, 243-261.
- Wobruschek, P., Aiginger, H. (1986): Analytical application of total reflection and polarized X-rays. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 324, 865-874.
- Wobruschek, P., Aiginger, H. (1980): X-Ray Fluorescence Analysis using Intensive Linear Polarized Monochromatic X-Rays after Bragg Reflection. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 9, 57-59.
- Yoneda, Y., Horiuchi, T. (1971): Optical flats for use in X-ray spectrochemical mikroanalysis. *Rev. Sci. Instr.*, 42, 1069 ff.

9 Anhang

- Tab. A1: Effekte und Wechselwirkungen mit den möglichen Linearkombinationen
- Tab. A2: Vollständiger Versuchsplan und Ergebnisse zum statistischen Design für Fe
- Tab. A3: Vollständiger Versuchsplan und Ergebnisse zum statistischen Design für Ni
- Tab. A4: Vollständiger Versuchsplan und Ergebnisse zum statistischen Design für Cu
- Tab. A5: Vollständiger Versuchsplan und Ergebnisse zum statistischen Design für Zn
- Tab. A6: Vollständiger Versuchsplan und Ergebnisse zum statistischen Design für Pb
- Tab. A7: Elementgehalte der Filterstandards mqf 123 in ng/cm² bei verschiedenen Belegungszeiten ermittelt aus jeweils 4 Teilfiltern
- Tab. A8: Mittlere Elementbelegungen der am Ultraschallgenerator hergestellten Quarzfaser-Filterstandards
- Tab. A9: Verwendete Anionen und deren Salze für die Kalibrierung des X-LAB
- Tab. A10: Meßergebnisse der 40 Teilfilter vom Standardfilter USQF 5 am X-LAB
- Tab. A11: Vergleich der Ergebnisse von RFA und AAS
- Tab. A12: Elementgehalte in [µg / Filter] ermittelt mit NAA und RFA
- Tab. A13: Präzision von 20 Wiederholmessungen
- Tab. A14: Abhängigkeit der Messungen von der Positionierung der Probe im RFA-Spektrometer
- Tab. A15: Belegungen der Proben 3CL2 und OSQF1A zur Qualitätssicherung, in [ng/cm²]
- Tab. A16: Blindwerte für die Quarzfaser-Filtermaterialien in Bandform der Fa. WHATMAN (QMA) und der Fa. SCHLEICHER & SCHÜLL (QF 20) ermittelt mit der RFA
- Tab. A17: NEBRA (1997), Probenahmeparameter und Elementkonzentrationen in [ng/m³]
- Tab. A18: MVA-Proben vom 08.11.1995 (ohne AKF), Elementgehalte in [ng/Nm³]
- Tab. A19: MVA-Proben vom 14.12.1995 (mit AKF), Elementgehalte in [ng/Nm³]
- Tab. A20: NA-Proben vom 22. - 24.05.1998, Elementgehalte in [µg/Nm³]
- Tab. A21: NA-Proben vom 22. - 24.05.1998, Gehalte in [µg/Nm³] ermittelt am X-LAB
- Tab. A22: NA-Proben vom 22. - 24.05.1998, Gehalte ermittelt an der AAS, in [µg/Nm³]
- Tab. A23: Median-Box-Daten der NA-Proben vom Mai 1998, Gehalte ermittelten am X-LAB und am X-DUST, in [µg/Nm³]
- Tab. A24: MVA-Proben vom 12. - 16.10.1998, Elementgehalte in [µg/Nm³]
- Tab. A25: MVA-Proben vom 12. - 16.10.1998, Elementgehalte ermittelt am X-LAB
- Tab. A26: MVA-Proben vom 12. - 16.10.1998, Gehalte ermittelt an der AAS, in [µg/Nm³]
- Tab. A27: Median-Box-Daten der MVA-Proben vom Oktober 1998, Gehalte ermittelt am X-LAB und am X-DUST, in [µg/Nm³]

Tab. A1: Effekte und Wechselwirkungen mit den möglichen Linearkombinationen

Effekt bzw. Wechselwirkungen	Linearkombination
D	$\frac{1}{4} [dzc-zc+dc-c+dz-z+d-@]$
Z	$\frac{1}{4} [dzc+zc-dc-c+dz+z-d-@]$
C	$\frac{1}{4} [dzc+zc+dc+c-dz-z-d-@]$
DZ	$\frac{1}{4} [dzc-zc-dc+c+dz-z-d+@]$
DC	$\frac{1}{4} [dzc-zc+dc-c-dz+z-d+@]$
ZC	$\frac{1}{4} [dzc+zc-dc-c-dz-z+d+@]$
DZC	$\frac{1}{4} [dzc-zc-dc+c-dz+z+d-@]$

Tab. A2: Vollständiger Versuchsplan und Ergebnisse zum statistischen Design für Fe

Parameter mit hohem Niveau	D [ml/min]	Z [bar]	C [$\mu\text{g/ml}$]	V [ml]	Belegung [ng/cm^2]	Effektivität [%]
d	1,9	1,5	140,9	28,58	523	0,13
z	0,1	3,5	140,9	1,72	325	1,34
c	0,1	1,5	1409,0	1,75	667	0,27
dz	1,9	3,5	140,9	28,53	954	0,24
dc	1,9	1,5	1409,0	28,65	2533	0,06
zc	0,1	3,5	1409,0	1,95	1731	0,63
dzc	1,9	3,5	1409,0	28,60	11778	0,29
@	0,1	1,5	140,9	1,69	79	0,68

Effekt oder Wechselwirkung	Belegung		Auswirkung	Effektivität	
	Auswirkung	V_{S^2}		S^2_E oder S^2_W	V_{S^2}
D	3226	1469	-0,55	1,21	696
Z	2726	1049	0,34	0,46	268
C	3687	1918	-0,28	0,32	184
DZ	2112	629	-0,17	0,12	69
DC	2731	1052	0,28	0,31	176
ZC	2428	832	-0,05	0,01	5
DZC	1979	553	0,11	0,05	27

S^2 = Varianz; V_{S^2} = Differenz der Varianz des Effektes oder der Wechselwirkung und der Varianz des Versuchsfehlers ($S^2_F = 1,73E-03$)

Tab. A3: Vollständiger Versuchsplan und Ergebnisse zum statistischen Design für Ni

Parameter mit hohem Niveau	D [ml/min]	Z [bar]	C [$\mu\text{g/ml}$]	V [ml]	Belegung [ng/cm^2]	Effektivität [%]
d	1,9	1,5	140,9	28,58	620	0,15
z	0,1	3,5	140,9	1,72	417	1,72
c	0,1	1,5	1409,0	1,75	773	0,31
dz	1,9	3,5	140,9	28,53	1136	0,28
dc	1,9	1,5	1409,0	28,65	2825	0,07
zc	0,1	3,5	1409,0	1,95	1926	0,70
dzc	1,9	3,5	1409,0	28,60	12735	0,32
@	0,1	1,5	140,9	1,69	151	0,96

Effekt oder Wechselwirkung	Belegung		Auswirkung	Effektivität	
	Auswirkung	V_{S^2}		S^2_E oder S^2_W	V_{S^2}
D	3493	2114	-0,72	2,70	1528
Z	2942	1500	0,38	0,58	427
C	3964	2723	-0,43	0,74	546
DZ	2271	894	-0,19	0,15	110
DC	2938	1495	0,40	0,65	484
ZC	2590	1162	-0,06	0,02	12
DZC	2107	769	0,12	0,06	44

Tab. A4: Vollständiger Versuchsplan und Ergebnisse zum statistischen Design für Cu

Parameter mit hohem Niveau	D [ml/min]	Z [bar]	C [µg/ml]	V [ml]	Belegung [ng/cm ²]	Effektivität [%]
d	1,9	1,5	140,9	28,58	545	0,14
z	0,1	3,5	140,9	1,72	364	1,50
c	0,1	1,5	1409,0	1,75	681	0,28
dz	1,9	3,5	140,9	28,53	1005	0,25
dc	1,9	1,5	1409,0	28,65	2510	0,06
zc	0,1	3,5	1409,0	1,95	1709	0,62
dzc	1,9	3,5	1409,0	28,60	11341	0,28
@	0,1	1,5	140,9	1,69	128	0,83
Effekt oder Wechselwirkung	Belegung		Effektivität			
	Auswirkung	V_{S^2}	Auswirkung	S^2_E oder S^2_W	V_{S^2}	
D	3113	1840	-0,62	1,56	1232	
Z	2622	1305	0,34	0,46	362	
C	3533	2370	-0,37	0,54	428	
DZ	2024	778	-0,17	0,12	93	
DC	2618	1302	0,35	0,48	381	
ZC	2308	1011	-0,06	0,01	10	
DZC	1878	670	0,11	0,05	37	

S^2 = Varianz; V_{S^2} = Differenz der Varianz des Effektes oder der Wechselwirkung und der Varianz des Versuchsfehlers ($S^2_F = 1,27E-03$)

Tab. A5: Vollständiger Versuchsplan und Ergebnisse zum statistischen Design für Zn

Parameter mit hohem Niveau	D [ml/min]	Z [bar]	C [µg/ml]	V [ml]	Belegung [ng/cm ²]	Effektivität [%]
d	1,9	1,5	140,9	28,58	582	0,14
z	0,1	3,5	140,9	1,72	367	1,51
c	0,1	1,5	1409,0	1,75	715	0,29
dz	1,9	3,5	140,9	28,53	1076	0,27
dc	1,9	1,5	1409,0	28,65	2746	0,07
zc	0,1	3,5	1409,0	1,95	1872	0,68
dzc	1,9	3,5	1409,0	28,60	12505	0,31
@	0,1	1,5	140,9	1,69	107	0,81
Effekt oder Wechselwirkung	Belegung		Effektivität			
	Auswirkung	V_{S^2}	Auswirkung	S^2_E oder S^2_W	V_{S^2}	
D	3441	1402	-0,63	1,57	766	
Z	2896	993	0,37	0,53	261	
C	3905	1806	-0,35	0,48	235	
DZ	2230	589	-0,18	0,13	65	
DC	2891	990	0,33	0,43	212	
ZC	2562	777	-0,05	0,01	5	
DZC	2071	508	0,11	0,05	23	

S^2 = Varianz; V_{S^2} = Differenz der Varianz des Effektes oder der Wechselwirkung und der Varianz des Versuchsfehlers ($S^2_F = 2,04E-03$)

Tab. A6: Vollständiger Versuchsplan und Ergebnisse zum statistischen Design für Pb

Parameter mit hohem Niveau	D [ml/min]	Z [bar]	C [µg/ml]	V [ml]	Belegung [ng/cm ²]	Effektivität [%]
d	1,9	1,5	140,9	28,58	497	0,12
z	0,1	3,5	140,9	1,72	337	1,39
c	0,1	1,5	1409,0	1,75	640	0,26
dz	1,9	3,5	140,9	28,53	935	0,23
dc	1,9	1,5	1409,0	28,65	2360	0,06
zc	0,1	3,5	1409,0	1,95	1610	0,59
zdc	1,9	3,5	1409,0	28,60	10545	0,26
@	0,1	1,5	140,9	1,69	115	0,78

Effekt oder Wechselwirkung	Belegung		Effektivität		
	Auswirkung	V_{S^2}	Auswirkung	S^2_E oder S^2_W	V_{S^2}
D	2891	1609	-0,59	1,37	724
Z	2436	1142	0,31	0,39	204
C	3300	2096	-0,34	0,46	245
DZ	1876	677	-0,15	0,10	51
DC	2437	1143	0,32	0,42	220
ZC	2141	883	-0,05	0,01	5
DZC	1732	577	0,09	0,03	18

S^2 = Varianz; V_{S^2} = Differenz der Varianz des Effektes oder der Wechselwirkung und der Varianz des Versuchsfehlers ($S^2_F = 1,90E-03$)

Tab. A7: Elementgehalte der Filterstandards mqf 123 in ng/cm² bei verschiedenen Belegungszeiten ermittelt aus jeweils 4 Teilfiltern

Z	Element	Belegung 30 Minuten		Belegung 60 Minuten		Belegung 90 Minuten	
		Mittelwert	SD %	Mittelwert	SD %	Mittelwert	SD %
13	Al	2615,0	0,4	3611,3	2,5	4975,8	1,7
15	P	1106,0	2,7	1748,5	2,1	2765,3	4,4
16	S	26400,0	0,9	37832,5	1,5	53775,0	1,9
17	Cl	4163,3	0,8	6411,3	2,6	8487,8	1,5
19	K	7077,3	0,6	11865,0	2,4	18745,0	1,6
20	Ca	9623,3	0,7	15750,0	2,3	24427,5	1,9
24	Cr	122,3	3,2	194,4	5,7	313,1	2,0
25	Mn	202,0	2,3	358,0	2,7	564,4	2,5
26	Fe	4980,0	0,5	8345,0	2,4	13282,5	1,8
28	Ni	118,1	3,5	172,4	2,5	255,3	1,2
29	Cu	1064,0	0,5	1821,3	1,7	2942,8	2,5
30	Zn	2190,3	0,6	3765,3	2,8	5908,3	1,9
33	As	938,7	1,0	1564,0	3,1	2472,3	1,5
34	Se	243,7	1,6	409,9	2,3	651,6	1,4
35	Br	1141,3	1,0	1293,0	2,7	1874,3	2,3
48	Cd	149,0	4,1	273,0	3,0	438,5	2,2
56	Ba	159,3	9,0	214,0	6,1	322,0	9,9
82	Pb	1897,7	0,3	3263,5	2,4	5327,5	2,1

SD = Standardabweichung

Tab. A8: Mittlere Elementbelegungen der am Ultraschallgenerator hergestellten Quarzfaser-Filterstandards

Standardfilter		usqf 18		usqf 17		usqf 20		usqf 11		usqf 10	
Lösung		4		4		4		1		1	
BZ		30		60		45		10		20	
Filtercharge		MK360/504506		MK360/504506		MK360/504506		MK360/504506		MK360/504506	
HVS-Kopf		modifiziert		modifiziert		modifiziert		standard		standard	
Z	Element	MW	SD %								
13	Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	K	-	-	-	-	-	-	345,1	8,2	934,1	6,7
20	Ca	249,9	5,9	296,8	5,8	272,0	7,0	939,1	3,2	1713,9	4,3
24	Cr	68,7	3,7	106,3	6,5	96,8	4,1	28,3	6,6	37,7	7,3
25	Mn	95,8	4,9	173,6	7,8	150,5	4,1	12,6	21,8	29,7	13,3
26	Fe	319,0	8,3	342,5	4,7	383,6	42,1	632,2	3,4	993,2	4,9
27	Co	69,7	4,5	96,9	6,7	91,3	4,6	-	-	-	-
28	Ni	78,5	2,7	105,0	4,0	97,9	3,1	51,6	6,0	56,0	4,6
29	Cu	24,0	8,8	29,6	9,7	27,2	8,4	83,3	4,1	156,5	6,7
30	Zn	49,2	11,7	63,0	8,7	52,2	4,2	205,1	36,7	342,9	5,7
33	As	78,9	3,4	125,8	6,0	115,2	3,9	83,8	6,0	153,6	5,7
34	Se	68,2	2,9	105,3	6,0	96,5	3,6	26,4	5,5	41,5	6,1
48	Cd	78,6	12,0	131,0	10,0	127,8	12,1	24,7	27,1	31,7	17,1
56	Ba	167,8	27,3	171,7	34,7	157,4	23,0	121,9	16,2	139,4	19,6
82	Pb	50,5	6,6	65,2	7,2	60,5	5,7	152,2	3,1	297,1	6,0

BZ = Beaufschlagungszeit; Zerstäubergasdruck: 2,5 bar; Trockengasfluß: 600 L/h; Pumprate der Standardlösung: 2 mL/min

Tab. A8: Fortsetzung

Standardfilter		usqf 14		usqf 15		usqf 9		usqf 12		usqf 8	
Lösung		1		1		1		1		1	
BZ		30		60		30		50		40	
Filtercharge		MK360/504506		MK360/504506		MK360/504506		MK360/504506		MK360/504506	
HVS-Kopf		modifiziert		modifiziert		standard		standard		standard	
Z	Element	MW	SD %								
13	Al	639,4	11,0	1033,7	9,5	995,3	11,8	1528,0	4,8	2237,0	4,4
16	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	Cl	461,6	4,7	489,6	9,9	450,2	11,9	439,6	10,1	1884,8	4,7
19	K	919,6	6,5	1546,6	6,6	1689,0	10,8	2648,2	2,5	-	-
20	Ca	1671,8	3,4	2422,2	5,9	2635,6	9,1	3817,1	2,4	6097,6	6,3
24	Cr	34,9	6,8	40,8	6,1	46,6	5,9	59,0	4,9	84,2	5,1
25	Mn	28,9	11,9	44,2	9,9	50,5	11,5	76,4	5,0	126,9	5,0
26	Fe	1006,7	7,2	1332,3	6,0	1433,3	9,3	1982,0	2,3	3109,1	3,7
27	Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	Ni	58,5	12,1	60,3	8,3	63,8	4,8	74,3	7,5	90,5	3,4
29	Cu	149,5	4,2	214,5	5,5	246,1	9,0	340,7	2,9	597,9	4,1
30	Zn	338,9	3,6	477,7	5,7	527,4	9,0	760,2	2,3	1250,5	4,0
33	As	151,0	3,8	212,5	7,3	226,9	11,3	264,8	20,8	364,1	17,7
34	Se	41,6	4,4	56,4	4,9	60,1	9,4	83,4	3,3	131,0	3,8
48	Cd	38,9	32,8	61,6	37,6	46,9	17,2	71,2	13,1	112,8	10,6
56	Ba	162,3	29,9	132,6	22,6	129,7	24,7	170,8	32,3	150,4	20,4
82	Pb	291,7	3,6	432,4	5,7	473,0	9,8	697,0	2,3	1153,3	4,1

BZ = Beaufschlagungszeit; Zerstäubergasdruck: 2,5 bar; Trockengasfluß: 600 L/h; Pumprate der Standardlösung: 2 mL/min

Tab. A8: Fortsetzung

Standardfilter		usqf 3		usqf 4		usqf 5	
Lösung		1		1		1	
BZ		40		60		60	
Filtercharge		MK360 109		MK360 109		MK360/504506	
HVS-Kopf		modifiziert		standard		standard	
Z	Element	MW	SD %	MW	SD %	MW	SD %
13	Al	2589,2	7,1	2873,4	6,7	3093,3	7,7
16	S	-	-	-	-	-	-
17	Cl	869,3	9,4	1062,2	9,3	1398,1	11,4
19	K	4657,2	7,3	5899,5	7,1	6470,8	10,0
20	Ca	6742,6	5,7	8240,1	6,4	8530,5	9,3
24	Cr	82,6	8,3	94,1	6,8	112,1	7,5
25	Mn	129,5	8,0	157,5	7,5	178,2	10,1
26	Fe	3277,6	7,2	3793,7	7,1	4124,6	9,1
27	Co	-	-	-	-	-	-
28	Ni	80,9	5,2	89,4	6,0	104,6	5,8
29	Cu	690,3	7,5	802,8	6,8	818,0	9,7
30	Zn	1352,1	7,4	1573,7	7,4	1688,6	9,5
33	As	346,0	7,0	408,3	15,6	439,3	8,6
34	Se	139,9	7,7	161,3	7,3	173,8	8,9
48	Cd	114,7	11,8	135,7	11,6	142,6	9,0
56	Ba	149,5	17,5	193,1	21,4	170,8	7,4
82	Pb	1269,3	7,9	1471,9	7,8	1594,6	10,0

BZ = Beaufschlagungszeit; Zerstäubergasdruck: 2,5 bar; Trockengasfluß: 600 L/h; Pumprate der Standardlösung: 2 mL/min

Tab. A8: Fortsetzung

Standardfilter		usqf 16		usqf 13		usqf 7	
Lösung		3		3		3	
BZ		15		30		68	
Filtercharge		MK360/504506		MK360/504506		MK360/504506	
HVS-Kopf		modifiziert		standard		standard	
Z	Element	MW	SD %	MW	SD %	MW	SD %
16	S	1738	3,0	8521	2,0	48802	2,5
17	Cl	1192	4,8	6503	2,1	43870	3,0

BZ = Beaufschlagungszeit; Zerstäubergasdruck: 2,5 bar; Trockengasfluß: 600 L/h; Pumprate der Standardlösung: 2 mL/min

Tab. A9: Verwendete Anionen und deren Salze für die Kalibrierung des X-LAB

Element	Zielbelegung	Elementgehalt	M_{Element}	Salz	M_{Salz}	Einwaage/L
	[ng/cm ²]	[mg/L]	[g/mol]		[g/mol]	[g]
P	5000	483,06	30,97	Na ₂ HPO ₄	141,96	2,2139
S	100000	9661,14	62,07	Na ₂ SO ₄	142,04	42,7949
Cl	100000	9661,14	35,45	NaCl	58,44	15,9253
Br	10000	966,11	79,90	NaBr	102,90	1,2442
Summe Salz						62,18
Salzgehalt [%]						6,2

Tab. A10: Meßergebnisse der 40 Teilfilter vom Standardfilter USQF 5 am X-LAB

Z	Element	Mittelwert [ng/cm ²]	Stdabw. [ng/cm ²]	Stdabw. %
13	Al	3212	209	6,5
24	Cr	114	8	7,2
25	Mn	182	16	8,8
26	Fe	4201	345	8,2
27	Co	46	5	11,2
28	Ni	106	6	5,7
29	Cu	832	74	8,8
30	Zn	1718	147	8,6
33	As	470	80	16,9
34	Se	178	15	8,5
48	Cd	143	15	10,3
56	Ba	176	33	18,8
82	Pb	1627	147	9,0

Tab. A11: Vergleich der Ergebnisse von RFA und AAS

Aluminium			Titan		
Probe	RFA [µg/L]	AAS [µg/L]	Probe	RFA [µg/L]	AAS [µg/L]
LVS24_05	2156	3110	MVA97113	41	42
LVS25_05	2122	3120	MVA97093	43	54
USQF5_34	2323	3160	MVA97112	47	61
USQF5_01	2120	3240	MVA97089	111	91
USQF5_19	2401	3610	MVA97092	112	117
USQF5_40	2401	3790	MVA97091	153	175
LVS26_05	2965	4090	MVA97090	209	201
LVS23_05	2119	4260			
Kalium			Vanadium		
Probe	RFA [µg/L]	AAS [µg/L]	Probe	RFA [µg/L]	AAS [µg/L]
LVS25_05	1809	1800	ECU1/60/1	614	519
LVS24_05	2284	1880	ECU1/30/4	1688	1285
LVS23_05	1664	1950	ECU1/120/2	2049	1896
LVS26_05	2415	2290	ECU1/90/1	3456	3145
USQF5_01	5070	4050			
USQF5_34	5659	4260			
USQF5_40	5884	4770			
USQF5_19	5884	5400			
Calcium			Chrom		
Probe	RFA [µg/L]	AAS [µg/L]	Probe	RFA [µg/L]	AAS [µg/L]
USQF5_01	6758	5370	USQF8_1	51	64
LVS26_05	9657	8630	USQF8_2	52	66
USQF5_19	7770	8990	USQF8_3	54	72
LVS25_05	11142	10550	USQF5_5	67	76
LVS24_05	13418	10860	USQF5_4	68	78
LVS23_05	10386	14180	USQF5_40	99	81
			USQF5_34	94	82
			USQF5_01	87	95
			USQF5_9	78	95
			USQF5_19	99	179
			ECU2/30/2	654	545

Tab. A11: Fortsetzung

Chrom			Eisen		
Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]	Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]
ECU2/30/2	676	550	MVA10150126	1125	925
ECU2/120/1	1295	900	USQF14_31	838	1023
ECU2/60/2	1058	900	MVA97090_05	1291	1060
ECU2/60/2	1081	920	NA 46	1010	1071
ECU2/120/1	1341	1270	NA 45	934	1086
ECU2/90/2	2024	1670	MVA10161217	1250	1122
ECU2/90/2	2087	2000	USQF15_16	1151	1216
			NA 44	1185	1229
			USQF9_11	1132	1276
Mangan			NA 43	1939	1552
Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]	USQF12_21	1736	1658
USQF12_21	57	57	MVA10122103	1886	1736
USQF12_22	54	58	MVA10130715	2214	1884
USQF8_1	88	85	NA 41	2262	2058
USQF8_3	90	92	USQF12_22	1664	2187
USQF8_2	96	97	MVA10122204	2528	2229
LVS25_05	87	103	NA 40	2618	2234
LVS26_05	111	103	NA 37	1836	2313
LVS24_05	118	105	USQF8_2	2566	2690
LVS23_05	91	112	MVA10121254	3814	2709
USQF5_5	129	117	LVS24_05	3985	2880
USQF5_4	123	119	NA 38	2287	2890
USQF5_9	131	120	LVS23_05	3791	2940
USQF5_01	137	152	MVA10141937	3559	3003
USQF5_34	153	157	USQF8_1	2517	3018
USQF5_40	157	164	USQF5_34	3531	3260
USQF5_19	157	190	USQF5_01	3209	3270
			LVS25_05	3787	3400
Eisen			LVS26_05	3958	3420
Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]	USQF5_4	3318	3540
MVA10151438	421	416	NA 39	2646	3566
MVA10141317	448	431	USQF8_3	2594	3568
NA 65	507	475	MVA10151541	4525	3607
MVA97093_05	537	530	USQF5_40	3689	3620
MVA97112_05	616	570	USQF5_9	3467	3665
NA 66	541	595	USQF5_5	3474	3670
MVA10150611	649	603	USQF5_19	3689	4040
MVA97092_05	741	730	MVA10131928	5247	4174
MVA10160453	866	792	MVA10151510	7838	6367
MVA97089_05	865	820	MVA10121800	13712	11755
MVA10161248	1088	847	MVA10140843	34584	27070
MVA10142144	863	882			
MVA97091_05	1153	910			

Tab. A11: Fortsetzung

Cobalt			Kupfer		
Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]	Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]
ECU2/30/2	1334	1370	USQF5_5	646	558
ECU2/60/2	2143	2050	USQF5_9	652	603
ECU2/120/1	2691	2580	USQF5_4	610	610
ECU2/90/2	4197	4300	USQF5_34	705	622
			USQF5_40	736	681
			USQF5_19	736	685
Nickel			ECU2/60/2	1055	929
Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]	NA 66	1206	959
USQF12_21	74	45	ECU2/120/1	1329	1200
USQF8_2	91	72	NA 65	1853	1484
USQF5_01	85	73	ECU2/90/2	2052	1791
USQF5_9	103	76	NA 46	3868	3238
USQF5_4	106	81	NA 45	3841	3364
USQF5_34	88	84	NA 43	4685	3929
USQF5_5	103	85	NA 44	4513	3943
USQF5_40	91	93	NA 37	5148	4896
USQF5_19	91	152	NA 41	5352	4935
ECU2/30/2	441	564	NA 42	5642	5232
ECU2/60/2	703	857	NA 36	5524	5388
ECU2/120/1	879	1206	NA 38	5869	5561
ECU2/90/2	1361	1974	NA 40	6503	6307
			NA 39	6919	6511
Kupfer			Zink		
Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]	Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]
MVA10121558	25	25	USQF14_32	268	235
LVS26_05	57	55	USQF14_31	266	246
MVA10151510	55	57	NA 77	264	258
LVS24_05	90	104	NA 78	309	289
USQF14_31	117	111	USQF14_38	288	301
USQF14_38	126	113	USQF15_16	384	354
USQF14_32	118	118	USQF9_12	415	357
MVA10121800	113	122	USQF9_11	376	364
LVS23_05	137	131	USQF12_23	606	624
LVS25_05	125	138	USQF12_21	624	642
USQF9_11	180	170	USQF12_22	614	649
USQF9_12	189	193	USQF8_2	966	888
MVA10140843	241	197	USQF8_1	960	903
USQF12_22	278	245	USQF8_3	981	920
USQF12_21	281	259	USQF5_5	1339	1091
NA 68	282	310	USQF5_4	1274	1115
NA 69	329	333	USQF5_9	1335	1131
USQF8_3	471	413	NA 68	2485	2255
USQF8_1	451	418	NA 69	3198	2803
USQF8_2	474	436	NA 66	21160	19917
USQF5_01	633	531			
ECU2/30/2	654	537			

Tab. A11: Fortsetzung

Zink			Cadmium		
Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]	Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]
NA 44	29547	23217	USQF8_2	55	54
NA 46	24783	23767	USQF8_1	56	55
NA 45	23567	23800	USQF8_3	58	60
NA 65	32989	28583	USQF5_01	107	75
NA 38	33244	32050	USQF5_5	71	82
NA 37	32728	32233	USQF5_34	128	82
NA 39	35089	33717	USQF5_19	128	82
NA 36	34710	33933	USQF5_9	75	86
NA 43	37156	33967	USQF5_40	128	87
NA 42	38358	35600	NA 68	139	111
NA 40	39284	37063	NA 69	227	185
NA 41	47116	43533	NA 66	475	382
			NA 65	502	397
			NA 46	537	435
			NA 45	534	470
			NA 44	590	508
			NA 42	626	546
			NA 43	741	619
			NA 41	730	633
			NA 37	881	774
			NA 36	1030	872
			NA 38	1067	927
			NA 40	1458	1229
			NA 39	1446	1231
			ECU2/30/2	4864	3260
			ECU2/60/2	7825	5110
			ECU2/120/1	9947	6830
Arsen			Zinn		
Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]	Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]
USQF14_38	96	80	ECU1/60/1	696	814
USQF9_12	137	81	ECU1/30/4	2020	2326
USQF15_16	129	86	ECU1/120/2	2452	2870
USQF9_13	118	90	ECU1/90/1	4335	4594
USQF9_11	128	115			
USQF12_22	201	119			
USQF12_23	126	138			
USQF12_21	199	150			
USQF8_2	185	187			
USQF8_3	190	189			
USQF8_1	198	195			
USQF5_4	241	240			
USQF5_9	235	256			
USQF5_5	246	257			
ECU2/30/2	3565	3338			
ECU2/60/2	5572	5325			
ECU2/120/1	6945	6336			
ECU2/90/2	11013	11010			
Selen			Antimon		
Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]	Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]
USQF8_1	78	74	ECU1/60/1	62	65
USQF8_2	78	85	ECU1/120/2	118	113
USQF8_3	81	86	ECU3/60/2	104	115
USQF5_34	151	104	ECU1/30/4	126	127
USQF5_4	101	107	ECU1/90/1	124	134
USQF5_01	135	108	NA 46	171	151
USQF5_5	109	114	ECU3/30/3	173	181
USQF5_9	107	115	NA 41	178	192
USQF5_19	157	116	NA 45	176	195
USQF5_40	157	123			

Tab. A11: Fortsetzung

Antimon			Blei		
Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]	Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]
NA 44	192	199	MVA10122204	746	670
NA 40	174	206	USQF8_2	831	805
NA 43	204	218	USQF8_3	840	840
NA 39	199	221	USQF8_1	827	897
NA 42	235	228	USQF5_5	1179	1067
NA 37	252	261	USQF5_4	1103	1179
NA 38	285	318	USQF5_9	1179	1180
NA 36	284	339	USQF5_34	1372	1183
ECU3/90/3	477	431	USQF5_01	1217	1195
ECU3/120/1	435	497	MVA10121800	1444	1224
			USQF5_19	1436	1293
			USQF5_40	1436	1400
Blei			NA 68	2752	2520
Probe	RFA [$\mu\text{g/L}$]	AAS [$\mu\text{g/L}$]	NA 69	4005	3670
LVS26_05	116	126	NA 46	19870	17435
LVS23_05	157	165	NA 45	20283	19040
LVS25_05	179	173	NA 44	25115	22685
USQF14_32	206	202	NA 39	31473	28170
USQF14_31	204	212	NA 42	33194	29610
USQF14_38	231	247	NA 40	33576	29650
USQF15_16	317	300	NA 43	34194	29780
USQF9_11	312	311	NA 38	33466	30240
USQF9_12	346	345	NA 37	33184	30392
USQF12_21	535	512	NA 41	37994	33815
USQF12_23	525	543			
USQF12_22	519	557			

LVS.* = Immissionsprobe mit einem Low-Volume-Sampler genommen

MVA.* = Emissionsprobe von der Müllverbrennungsanlage in Stapelfeld

NA.* = Emissionsprobe von der Norddeutschen Affinerie

USQF.* = selbst hergestellter Standardfilter am Aerosolgenerator mit Ultraschallzerstäuber

ECU.* = selbst hergestellter Standardfilter am Aerosolgenerator

Tab. A12: Elementgehalte in [μg / Filter], ermittelt mit NAA und RFA

	QF 1/1E			QF 1/10L			QF 2/1I			MVA 23		
	NAA	RFA	WR*	NAA	RFA	WR*	NAA	RFA	WR*	NAA	RFA	WR*
Al	105,00	47,10	45	8,00	4,20	53	-	-	-	-	-	-
Cl	13,00	3,80	29	5,03	2,21	44	7,20	5,05	70	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	7,30	7,70	105	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	4,00	3,60	90	-	-	-
K	169,00	187,00	111	10,90	10,10	93	-	-	-	-	-	-
Ca	197,00	531,00	270	18,70	36,60	196	-	-	-	-	-	-
Cr	2,43	2,24	92	0,40	0,31	78	0,64	0,24	38	-	-	-
Mn	4,60	4,70	102	0,46	0,35	76	0,18	0,08	44	-	-	-
Fe	106,00	116,00	109	8,80	9,50	108	2,73	2,79	102	10,10	9,60	95
Co	-	-	-	-	-	-	0,44	0,65	148	-	-	-
Ni	2,39	2,71	113	0,29	0,55	190	0,30	0,39	130	-	-	-
Cu	23,00	24,40	106	1,40	1,70	121	-	-	-	-	-	-
Zn	43,20	47,50	110	3,26	3,19	98	7,90	9,00	114	12,80	12,70	99
As	10,20	7,70	75	0,65	0,99	152	0,04	0,04	114	0,09	0,64	744
Se	4,40	4,30	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Br	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,84	1,78	212
Cd	1,88	2,15	114	0,12	0,16	133	-	-	-	0,17	0,17	100
Sb	-	-	-	-	-	-	1,33	1,17	88	-	-	-
Ba	2,31	2,53	110	-	-	-	-	-	-	0,37	0,86	232

• WR = Wiederfindungsrate der RFA in %.

Tab. A13: Präzision von 20 Wiederholmessungen

Filter	Filter SQFB2H *			Filter SQFB6H *			Filter SQFB18H *		
	MW	Stdabw.	Stdabw.	MW	Stdabw.	Stdabw.	MW	Stdabw.	Stdabw.
Element	Imp/(smA)	Imp/(smA)	%	Imp/(smA)	Imp/(smA)	%	Imp/(smA)	Imp/(smA)	%
Al	0,847	0,020	2,36	1,541	0,030	1,95	2,859	0,052	1,82
K	0,865	0,011	1,27	1,801	0,019	1,05	4,472	0,034	0,76
Ca	2,353	0,023	0,98	5,139	0,028	0,54	12,839	0,055	0,43
Fe	6,297	0,034	0,54	12,925	0,052	0,40	35,095	0,186	0,53
Cu	1,072	0,017	1,59	1,992	0,021	1,05	5,329	0,027	0,51
Zn	3,171	0,029	0,91	6,457	0,041	0,63	17,867	0,083	0,46

* SQFB2H = unterer Konzentrationsbereich, SQFB6H = mittlerer Konzentrationsbereich, SQFB18H = oberer Konzentrationsbereich

Tab. A14: Abhängigkeit der Messungen von der Positionierung der Probe im RFA-Spektrometer

	Pos.1,m.Rot., o.Entn.			Pos.1,o.Rot.,o.Entn			Pos.1,m.Rot.,m.Entn			Position 1-18		
	MW	Stdabw	[%]	MW.	Stdabw	[%]	MW	Stdabw	[%]	MW	Stdabw	[%]
Al	2967,9	39,3	1,3	2901,7	60,9	2,1	3103,3	101,8	3,3	3001,9	87,9	2,9
K	6630,4	58,2	0,9	6649,6	58,9	0,9	6747,1	61,8	0,9	6684,8	89,0	1,3
Ca	8821,7	48,6	0,6	8847,7	43,4	0,5	8953,4	44,4	0,5	8893,0	110,4	1,2
Cr	116,7	2,3	2,0	115,5	3,6	3,1	118,3	2,0	1,7	115,7	2,8	2,4
Mn	177,7	4,2	2,4	180,5	4,2	2,3	189,7	3,6	1,9	183,5	4,5	2,5
Fe	4384,8	18,2	0,4	4330,2	29,0	0,7	4319,4	32,7	0,8	4360,4	74,4	1,7
Ni	111,1	2,6	2,4	111,7	2,1	1,9	111,1	1,4	1,3	111,7	3,6	3,2
Cu	870,6	12,4	1,4	859,1	8,9	1,0	858,1	9,8	1,1	861,4	17,0	2,0
Zn	1784,6	10,9	0,6	1772,3	9,1	0,5	1769,8	10,7	0,6	1785,9	31,4	1,8
As	456,6	21,1	4,6	448,7	18,8	4,2	447,9	18,6	4,1	450,3	21,3	4,7
Se	184,8	3,1	1,7	181,4	2,8	1,5	181,3	3,0	1,6	183,5	4,6	2,5
Cd	152,9	9,6	6,3	150,2	11,9	7,9	157,0	9,8	6,3	150,3	12,5	8,3
Pb	1702,2	8,8	0,5	1703,9	10,9	0,6	1693,2	10,4	0,6	1701,8	27,8	1,6

*MW = Mittelwert in [ng/cm²], Stdabw. = Standardabweichung in [ng/cm²], % = relative Standardabweichung in [%]

Tab. A15: Belegungen der Proben 3CL2 und OSQF1A zur Qualitätssicherung in [ng/cm²]

Element	Filter 3CL2			Filter OSQF1A		
	MW [ng/cm ²]	Stdabw. [ng/cm ²]	Stdabw [%]	MW [ng/cm ²]	Stdabw. [ng/cm ²]	Stdabw [%]
Al	2857,4	165,6	5,8	19093,5	705,7	3,7
P	948,6	67,6	7,1	-	-	-
S	23442,4	458,8	2,0	436,5	60,3	13,8
Cl	1175,7	168,7	14,3	4607,5	360,4	7,8
K	2967,4	63,2	2,1	-	-	-
Ca	9221,5	135,8	1,5	557,5	13,5	2,4
Ti	530,1	15,4	2,9	11,6	5,7	49,0
V	161,1	6,5	4,0	4,3	4,6	108,0
Cr	89,5	3,2	3,5	375,7	5,9	1,6
Mn	358,5	9,1	2,5	3724,1	58,3	1,6
Fe	16341,2	248,9	1,5	16343,5	255,8	1,6
Co	46,8	8,2	17,5	341,6	13,4	3,9
Ni	101,1	2,6	2,6	284,9	5,0	1,8
Cu	1205,4	18,8	1,6	80,1	4,5	5,6
Zn	1559,6	24,4	1,6	1830,8	33,1	1,8
As	376,6	9,4	2,5	1240,6	23,0	1,9
Se	242,9	4,8	2,0	226,0	4,9	2,2
Br	141,4	7,0	5,0	4469,1	157,8	3,5
Cd	53,8	8,9	16,6	263,7	10,9	4,1
Sn	154,6	12,4	8,0	24,7	12,8	51,7
Sb	86,3	9,6	11,2	27,2	11,5	42,3
Ba	654,9	35,5	5,4	42,1	57,1	135,6
Pb	1069,9	16,2	1,5	655,1	11,6	1,8

Tab. A16: Blindwerte für die Quarzfaser-Filtermaterialien in Bandform der Fa. WHATMAN (QMA) und der Fa. SCHLEICHER & SCHÜLL (QF 20) ermittelt mit der RFA

Element	WHATMAN QMA			SCHLEICHER & SCHÜLL QF 20		
	MW [ng/cm ²]	Stdabw. [ng/cm ²]	Stdabw [%]	MW [ng/cm ²]	Stdabw. [ng/cm ²]	Stdabw [%]
Al	2050	20,5	10	-	-	-
K	1078	21,6	2	364	32,8	9
Ca	2008	20,1	1	5308	53,1	1
Cr	27,7	1,4	5	88	4,4	5
Mn	22,4	0,7	3	23	0,7	3
Fe	526	10,5	2	532	5,3	1
Ni	15	1,5	10	17	0,7	4
Cu	10	1,7	17	35	0,4	1
Zn	175	1,75	1	174	1,7	1

Für die meisten anderen Elemente lagen die Blindwerte unter der Bestimmungsgrenze des Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB

Tab. A17: NEBRA (1997), Probenahmeparameter und Elementkonzentrationen in [ng/m³]

Probe	Tag 1997	Vol. [m ³]	Staub [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Al	As	Ba	Br	Ca	Cl	Co	Cr	Cu
1	09.04.	80,9	68,3	987,7	8,4	<17,0	4,7	6601,8	265,1	5,3	3,7	11,4
2	10.04.	101,0	78,2	629,3	7,0	<17,0	7,1	2572,4	217,1	3,2	4,3	10,1
3	11.04.	102,1	60,8	612,4	4,6	<17,0	20,8	800,5	3261,6	3,0	<2,6	<3,6
4	12.04.	59,6	32,9	372,4	11,8	<17,0	12,8	495,8	687,6	2,6	<2,6	33,5
5	13.04.	79,4	29,3	180,5	4,7	<17,0	7,6	456,0	342,6	2,5	<2,6	<3,6
6	14.04.	91,1	31,5	152,7	3,9	<17,0	11,0	488,2	1386,5	2,0	<2,6	<3,6
7	15.04.	89,5	36,4	476,7	5,8	<17,0	7,6	902,7	1017,5	2,3	<2,6	4,8
8	16.04.	91,2	32,3	407,4	10,2	<17,0	7,0	1756,3	378,1	2,7	<2,6	20,6
9	17.04.	77,7	42,1	603,5	7,7	<17,0	6,0	2916,3	270,7	3,1	<2,6	10,8
10	18.04.	113,0	35,3	305,8	4,1	<17,0	6,2	1020,7	195,9	2,3	<2,6	<3,6
11	19.04.	87,4	22,8	188,1	4,2	<17,0	3,9	682,7	105,7	2,3	<2,6	5,9
12	20.04.	85,6	22,5	269,7	6,4	<17,0	5,3	1358,5	248,1	2,6	<2,6	17,8
13	21.04.	85,8	46,9	660,4	6,3	<17,0	5,4	4247,4	266,1	2,1	<2,6	10,7
14	22.04.	92,2	42,5	433,8	8,1	<17,0	8,3	2744,5	1414,5	2,1	<2,6	7,9
15	23.04.	105,9	68,8	853,5	6,3	22,4	9,0	5790,2	756,8	2,9	3,6	12,7
16	24.04.	106,7	70,1	726,4	8,1	<17,0	9,4	2779,3	164,7	3,2	3,0	9,1
17	25.04.	84,4	61,7	110,4	11,4	<17,0	8,9	425,6	162,4	2,4	<2,6	13,7
18	26.04.	103,1	41,6	248,5	9,1	<17,0	5,8	657,0	70,0	1,6	<2,6	7,3
19	27.04.	59,0	21,9	<14,0	5,3	<17,0	2,0	284,2	67,6	<1,2	<2,6	<3,6
20	28.04.	96,2	26,1	116,5	3,6	<17,0	5,7	688,5	280,8	1,5	<2,6	<3,6
21	29.04.	96,4	15,4	24,2	2,7	<17,0	1,4	327,7	45,7	<1,2	<2,6	<3,6
22	30.04.	97,0	45,9	126,1	12,4	<17,0	4,7	830,5	153,1	1,9	<2,6	30,9
23	01.05.	107,1	47,1	285,6	7,6	<17,0	3,8	1375,9	38,1	2,8	<2,6	17,4
24	02.05.	64,3	47,3	502,8	9,0	<17,0	5,5	3085,7	192,9	<1,2	9,9	18,6
25	03.05.	94,8	52,5	302,6	9,5	<17,0	7,1	1695,7	120,3	<1,2	<2,6	19,1
26	04.05.	120,1	35,2	360,0	4,6	<17,0	7,4	1156,1	72,4	1,7	<2,6	5,6
27	05.05.	72,3	21,5	217,4	3,6	<17,0	3,1	1959,6	107,4	2,6	<2,6	<3,6
28	06.05.	97,0	15,2	86,6	3,1	<17,0	4,2	525,6	607,3	1,9	<2,6	<3,6
29	07.05.	84,5	33,7	443,9	6,6	<17,0	6,6	2750,7	337,3	3,8	<2,6	12,1
30	08.05.	114,0	26,5	217,9	4,6	<17,0	3,6	1531,7	56,3	<1,2	<2,6	4,9
31	09.05.	98,5	13,8	53,8	2,9	<17,0	2,6	361,8	52,3	<1,2	<2,6	<3,6
32	10.05.	60,4	37,7	213,2	5,8	<17,0	7,1	1648,1	230,5	2,4	<2,6	6,5
33	11.05.	80,6	33,3	303,2	3,5	<17,0	5,7	2164,6	126,3	3,2	<2,6	7,2
34	12.05.	90,8	26,3	322,1	4,6	<17,0	4,7	2205,0	106,9	2,8	<2,6	7,5
35	13.05.	92,7	65,5	886,2	10,0	<17,0	8,0	6783,4	167,7	5,0	4,6	13,4
36	14.05.	97,0	62,7	768,7	6,6	<17,0	6,6	2557,3	109,3	2,8	2,6	14,2
37	15.05.	91,2	67,5	561,4	8,6	<17,0	7,3	2853,8	178,1	3,7	<2,6	15,9
38	16.05.	40,4	262,1	2392,8	122,8	44,5	21,4	9192,4	517,0	8,4	11,2	70,5
39	17.05.	136,7	51,2	676,9	15,2	<17,0	5,7	2033,4	118,3	2,1	<2,6	27,3
40	18.05.	102,3	51,2	489,0	8,6	<17,0	5,1	1612,9	63,6	2,8	<2,6	9,4
41	19.05.	84,2	34,5	345,2	3,9	<17,0	4,2	2657,8	98,6	3,7	<2,6	9,1
42	20.05.	100,5	36,6	243,2	3,2	<17,0	3,4	1741,4	63,1	3,4	<2,6	7,5
43	21.05.	79,6	23,1	111,6	3,5	<17,0	1,7	551,7	45,7	2,1	<2,6	4,5
44	22.05.	96,6	17,9	97,1	4,9	<17,0	1,1	353,4	9,7	1,8	<2,6	8,9
45	23.05.	50,7	19,5	<14,0	5,6	<17,0	2,2	283,4	17,8	<1,2	<2,6	7,2
46	24.05.	88,8	30,4	157,3	6,1	<17,0	6,0	798,4	43,0	1,9	<2,6	10,9
47	25.05.	92,9	27,7	232,5	7,9	<17,0	4,5	1995,4	11,8	3,4	<2,6	19,3
48	26.05.	99,4	33,3	229,1	7,6	<17,0	4,8	1850,8	13,2	3,0	<2,6	13,0
49	27.05.	73,5	14,9	140,9	4,3	<17,0	3,3	201,3	36,3	<1,2	<2,6	<3,6
50	28.05.	90,9	21,8	182,4	6,7	<17,0	4,4	1242,2	12,9	2,6	<2,6	17,6

Tab. A17: Fortsetzung, Elementkonzentrationen in [ng/m³]

Probe	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Sn	Ti	Tl	V	Zn
1	1453,9	1065,2	42,7	1,8	10,1	19,9	1003,6	4,0	2,4	3,7	177,5	<2,8	4,1	74,8
2	968,3	532,6	25,9	1,7	11,3	16,8	1118,6	3,4	2,1	4,6	102,8	<2,8	3,6	54,3
3	768,6	470,9	20,2	<0,9	68,1	10,9	871,8	<2,8	1,3	<2,2	106,3	<2,8	2,5	21,4
4	381,5	246,9	11,3	<0,9	<5,0	31,1	806,4	<2,8	2,0	12,9	43,9	<2,8	<1,4	62,4
5	243,9	146,2	5,6	<0,9	<5,0	8,6	728,6	<2,8	1,5	5,1	27,9	<2,8	1,8	16,2
6	216,8	115,0	3,1	<0,9	<5,0	6,2	1053,9	<2,8	1,3	<2,2	18,6	<2,8	<1,4	23,2
7	523,0	352,1	16,6	<0,9	<5,0	15,1	571,2	<2,8	1,4	<2,2	65,0	<2,8	2,7	25,4
8	529,1	386,2	13,9	<0,9	<5,0	35,6	568,1	<2,8	1,2	7,8	55,8	<2,8	2,2	81,5
9	825,0	572,9	28,3	<0,9	<5,0	18,1	984,9	4,4	1,4	<2,2	93,1	<2,8	4,3	59,0
10	377,6	236,9	9,4	<0,9	<5,0	9,4	1065,7	3,2	1,1	<2,2	38,3	<2,8	<1,4	24,5
11	295,3	148,1	4,9	<0,9	<5,0	9,0	660,1	<2,8	1,3	3,1	29,6	<2,8	2,4	24,2
12	393,4	240,9	11,0	<0,9	<5,0	16,0	517,9	<2,8	1,1	4,0	42,9	<2,8	2,1	54,6
13	997,9	655,0	27,9	1,7	<5,0	10,1	1186,7	5,6	1,4	3,2	108,1	<2,8	2,9	61,9
14	758,9	425,1	20,4	<0,9	<5,0	22,8	1066,3	3,5	1,5	<2,2	67,0	<2,8	2,3	83,6
15	1469,5	986,1	40,0	2,1	13,6	12,7	990,7	3,6	1,5	3,1	162,2	<2,8	2,2	66,6
16	1236,7	692,8	36,7	2,4	11,9	21,4	1787,1	3,1	1,8	2,9	138,0	<2,8	4,3	64,0
17	284,5	74,3	5,9	2,4	<5,0	33,4	1444,3	2,9	3,2	8,2	20,1	<2,8	5,1	88,5
18	274,9	91,6	4,0	<0,9	<5,0	20,0	1292,7	4,3	3,0	<2,2	71,9	<2,8	1,6	40,6
19	121,6	46,8	<0,8	<0,9	<5,0	9,5	723,2	<2,8	2,0	<2,2	7,4	<2,8	2,1	16,5
20	242,5	124,8	5,7	<0,9	<5,0	6,0	948,9	2,8	1,1	<2,2	22,5	<2,8	<1,4	19,8
21	100,5	36,9	1,6	<0,9	<5,0	2,5	651,5	4,1	1,2	<2,2	8,3	<2,8	<1,4	11,7
22	295,4	136,1	5,7	1,6	<5,0	40,2	1811,2	3,2	1,9	<2,2	19,0	<2,8	1,8	82,3
23	493,8	220,7	10,9	<0,9	<5,0	17,8	1205,1	4,0	2,4	6,1	51,9	<2,8	<1,4	52,2
24	888,6	532,6	25,6	<0,9	<5,0	17,9	1515,8	5,4	2,7	<2,2	82,6	<2,8	<1,4	62,2
25	582,6	268,5	11,8	1,7	<5,0	24,5	1698,8	<2,8	3,0	3,3	53,9	<2,8	3,3	63,5
26	473,2	298,0	12,1	1,4	<5,0	11,7	1364,6	<2,8	1,8	4,0	59,6	<2,8	1,8	29,7
27	334,5	251,3	16,8	<0,9	<5,0	3,3	595,4	<2,8	1,0	4,7	48,0	<2,8	<1,4	19,5
28	152,2	105,2	2,2	<0,9	<5,0	2,3	537,5	<2,8	1,3	<2,2	12,8	<2,8	1,5	21,5
29	752,1	407,1	16,3	<0,9	<5,0	10,5	979,8	4,7	2,5	<2,2	82,9	<2,8	2,0	47,6
30	336,7	225,0	9,6	<0,9	<5,0	7,4	703,2	<2,8	1,5	<2,2	46,5	<2,8	<1,4	26,1
31	113,4	79,2	2,9	<0,9	<5,0	4,4	421,4	<2,8	1,0	<2,2	7,9	<2,8	<1,4	12,0
32	411,6	548,8	12,0	<0,9	<5,0	8,6	902,2	3,2	2,9	4,5	39,5	<2,8	2,9	55,3
33	486,6	702,0	17,4	<0,9	24,1	5,7	1018,0	<2,8	2,1	<2,2	48,5	<2,8	<1,4	36,4
34	544,0	373,4	12,3	<0,9	<5,0	7,3	690,7	<2,8	1,5	4,0	54,9	<2,8	<1,4	32,8
35	1448,3	902,8	35,1	2,9	11,0	17,6	2112,6	2,8	3,5	<2,2	173,9	<2,8	<1,4	76,4
36	1123,2	613,5	23,8	2,0	16,2	15,9	1708,1	2,9	2,3	5,7	125,9	<2,8	2,1	51,7
37	935,1	534,5	22,1	2,5	49,0	20,9	2464,3	<2,8	2,7	<2,2	92,0	<2,8	6,1	58,4
38	4361,6	3358,3	119,1	7,9	383,8	169,7	6389,1	11,0	10,6	11,9	454,4	7,3	13,6	210,9
39	1005,3	681,0	27,0	2,4	53,1	49,0	1853,6	<2,8	2,7	5,2	110,7	2,3	3,1	85,1
40	668,7	525,4	16,7	1,6	41,1	19,7	1710,3	3,2	2,4	4,5	70,0	<2,8	2,6	42,3
41	580,8	535,6	16,8	<0,9	49,1	5,9	882,4	3,2	2,2	<2,2	63,4	<2,8	2,0	36,8
42	448,8	356,4	11,9	<0,9	5,0	8,0	820,8	<2,8	2,0	2,5	47,0	<2,8	<1,4	31,8
43	199,0	103,4	3,6	<0,9	<5,0	3,7	711,7	<2,8	1,6	<2,2	17,8	<2,8	1,4	19,6
44	165,9	50,0	2,4	<0,9	<5,0	8,1	166,5	<2,8	1,2	<2,2	10,3	<2,8	<1,4	22,8
45	145,4	22,8	<0,8	<0,9	<5,0	6,6	68,4	4,2	1,9	<2,2	6,9	<2,8	3,6	19,0
46	266,6	496,4	11,3	1,5	<5,0	13,1	118,9	<2,8	1,6	4,0	28,2	<2,8	3,8	30,9
47	527,3	359,1	15,1	<0,9	<5,0	19,8	112,0	4,6	2,1	5,6	56,6	<2,8	2,3	57,4
48	639,0	307,0	16,7	1,5	<5,0	18,1	155,4	<2,8	2,0	6,5	55,1	<2,8	1,4	54,1
49	107,4	28,9	<0,8	<0,9	<5,0	3,3	80,3	<2,8	1,4	<2,2	8,8	<2,8	<1,4	19,2
50	301,7	215,2	6,6	<0,9	<5,0	14,5	104,9	3,1	1,4	7,0	29,8	<2,8	2,3	37,2

Tab. A18: MVA-Proben vom 08.11.1995 (ohne AKF), Elementgehalte in [ng/Nm³]

Element	MVA 4 [ng/Nm ³]	MVA 5 [ng/Nm ³]	MVA 6 [ng/Nm ³]	MVA 7 [ng/Nm ³]	MVA 8 [ng/Nm ³]	MW [ng/Nm ³]	Min [ng/Nm ³]	Max [ng/Nm ³]
Al	2556	3515	3629	6646	5206	4310	2556	6646
S	115380	88378	106121	282977	285822	175736	88378	285822
Cl	243814	254439	239423	314319	282500	266899	239423	314319
Ca	8718	7835	9014	58388	36784	24148	7835	58388
Ti	529	449	493	1501	1070	808	449	1501
Cr	63	64	57	407	256	169	57	407
Mn	284	214	213	1430	960	620	213	1430
Fe	8502	8697	10496	136803	75129	47925	8502	136803
Co	125	101	87	216	158	137	87	216
Ni	107	99	94	315	226	168	94	315
Cu	3863	5033	4636	10083	7703	6264	3863	10083
Zn	108182	106841	100957	194341	158284	133721	100957	194341
As	2510	2862	2703	5676	4952	3741	2510	5676
Se	441	391	344	902	1179	651	344	1179
Br	4942	7766	7556	13369	9273	8581	4942	13369
Cd	1832	1689	1465	3478	2770	2247	1465	3478
Sn	4935	7610	6699	13639	13266	9230	4935	13639
Sb	2143	1591	1351	7770	8744	4320	1351	8744
Ba	422	269	354	1119	858	604	269	1119
Pb	33134	34475	28440	75141	72062	48650	28440	75141

Tab. A19: MVA-Proben vom 14.12.1995 (mit AKF), Elementgehalte in [ng/Nm³]

Element	MVA 9 [ng/Nm ³]	MVA 10 [ng/Nm ³]	MVA 11 [ng/Nm ³]	MVA 12 [ng/Nm ³]	MVA 13 [ng/Nm ³]	MW [ng/Nm ³]	Min [ng/Nm ³]	Max [ng/Nm ³]
Al	1605	1258	1460	964	1297	1317	964	1605
S	19016	19279	20061	14882	21087	18865	14882	21087
Cl	38374	33833	29739	24276	35933	32431	24276	38374
Ca	5842	3807	3898	3138	3739	4085	3138	5842
Ti	169	266	367	388	106	259	106	388
Cr	23	29	28	14	18	22	14	29
Mn	93	74	105	54	90	83	54	105
Fe	5447	3357	13741	3656	4722	6185	3357	13741
Co	27	18	36	32	24	27	18	36
Ni	18	17	20	13	18	17	13	20
Cu	728	734	707	787	667	725	667	787
Zn	17943	12643	11329	9052	16682	13530	9052	17943
As	774	656	711	565	666	674	565	774
Se	68	42	34	25	51	44	25	68
Br	2634	2026	1838	1905	2472	2175	1838	2634
Cd	288	285	237	229	285	265	229	288
Sn	1062	876	797	590	944	854	590	1062
Sb	447	414	233	258	247	320	233	447
Ba	99	143	118	174	97	126	97	174
Pb	6395	4636	5610	4049	5409	5220	4049	6395

Tab. A20: NA-Proben vom 22. - 24.05.1998, Elementgehalte in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Filter Nr.NA	Datum und Uhrzeit	Volumen [Nm^3]	X-LAB V	X-Dust V	X-LAB Cr	X-Dust Cr	X-LAB Mn	X-Dust Mn
96	22.05. 05:11	980	< BG	0,28	1,72	6,82	0,49	1,27
95	22.05. 05:42	980	< BG	< BG	1,10	4,72	0,39	1,17
94	22.05. 06:13	976	< BG	0,26	0,15	0,92	0,19	< BG
93	22.05. 06:44	995	< BG	< BG	< BG	0,16	< BG	< BG
92	22.05. 07:16	962	< BG	< BG	< BG	0,18	< BG	< BG
91	22.05. 07:47	690	< BG	< BG	< BG	0,18	< BG	< BG
90	22.05. 08:18	691	< BG	0,17	< BG	0,25	< BG	< BG
89	22.05. 08:49	681	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
88	22.05. 09:20	855	< BG	< BG	< BG	0,34	< BG	< BG
87	22.05. 09:51	992	< BG	< BG	0,19	0,81	0,16	0,47
86	22.05. 10:22	992	< BG	< BG	1,03	4,47	0,65	0,98
85	22.05. 10:53	923	< BG	0,31	0,29	1,32	0,22	0,93
84	22.05. 11:25	939	< BG	0,13	< BG	0,43	< BG	0,38
83	22.05. 11:56	886	< BG	< BG	< BG	0,16	< BG	0,25
82	22.05. 12:27	832	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,18
81	22.05. 12:58	815	< BG	0,19	< BG	0,13	< BG	0,22
80	22.05. 13:29	835	< BG	< BG	< BG	0,14	< BG	0,19
79	22.05. 14:00	888	< BG	0,19	< BG	0,22	< BG	0,34
78	22.05. 14:31	951	< BG	0,14	< BG	0,31	< BG	0,51
77	22.05. 15:02	959	< BG	0,29	< BG	0,49	< BG	0,73
76	22.05. 15:33	933	< BG	< BG	7,97	20,87	< BG	2,63
75	22.05. 16:05	914	k.F.	< BG	k.F.	21,82	k.F.	2,64
74	22.05. 16:36	911	k.F.	< BG	k.F.	21,91	k.F.	2,75
73	22.05. 17:07	926	< BG	< BG	5,62	18,28	0,85	4,42
72	22.05. 17:38	873	< BG	0,23	< BG	0,80	< BG	0,83
71	22.05. 18:09	917	< BG	< BG	< BG	0,60	< BG	0,65
70	22.05. 18:40	917	< BG	0,25	< BG	0,69	0,16	0,80
69	22.05. 19:11	908	< BG	0,13	< BG	0,49	< BG	0,70
68	22.05. 19:42	917	< BG	< BG	< BG	0,45	0,13	0,65
67	22.05. 20:14	920	< BG	0,19	< BG	0,47	0,14	0,72
66	22.05. 20:45	930	< BG	< BG	< BG	0,50	0,15	0,81
65	22.05. 21:16	917	< BG	< BG	< BG	0,70	0,23	0,96
64	22.05. 21:47	920	< BG	0,26	0,14	1,29	0,28	0,93
63	22.05. 22:18	921	< BG	< BG	0,18	1,04	0,17	0,86
62	22.05. 22:49	930	< BG	0,19	< BG	0,60	0,17	0,68
61	22.05. 23:20	939	< BG	0,22	0,17	0,96	0,24	0,86
60	22.05. 23:51	930	< BG	< BG	< BG	0,75	0,16	0,81
59	23.05. 00:23	939	< BG	< BG	< BG	0,83	0,22	0,79
58	23.05. 00:54	933	< BG	0,27	0,14	0,61	0,20	0,81
57	23.05. 01:25	933	< BG	0,17	0,23	1,27	0,17	0,82
56	23.05. 01:56	936	< BG	< BG	0,15	0,85	0,17	0,80
55	23.05. 02:27	940	< BG	0,13	0,18	1,13	0,12	0,79
54	23.05. 02:58	949	< BG	< BG	0,18	0,92	0,22	0,97
53	23.05. 03:29	949	< BG	0,18	< BG	0,95	0,24	1,21
52	23.05. 04:00	957	< BG	0,42	< BG	0,79	0,28	1,13
51	23.05. 04:31	963	< BG	0,15	< BG	0,92	0,21	1,16
50	23.05. 05:02	946	< BG	0,53	0,15	0,96	0,33	1,25
49	23.05. 05:34	949	< BG	< BG	< BG	0,88	0,33	1,21
48	23.05. 06:05	940	< BG	< BG	< BG	0,92	0,33	1,21
47	23.05. 06:36	952	< BG	< BG	< BG	0,82	0,22	0,99

k.F. = kein Filter vorhanden

Tab. A20: Fortsetzung, NA-Proben vom 22. - 24.05.1998, Elementgehalte in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Filter Nr.NA	Datum und Uhrzeit	Volumen [Nm^3]	X-LAB V	X-Dust V	X-LAB Cr	X-Dust Cr	X-LAB Mn	X-Dust Mn
46	23.05. 07:07	949	< BG	< BG	< BG	1,09	0,31	1,26
45	23.05. 07:38	954	< BG	< BG	< BG	0,74	0,26	1,11
44	23.05. 08:09	954	< BG	0,19	< BG	0,66	0,19	1,10
43	23.05. 08:40	960	< BG	0,17	< BG	0,55	0,26	1,01
42	23.05. 09:11	960	< BG	0,20	< BG	0,79	0,26	1,10
41	23.05. 09:43	948	< BG	0,44	< BG	0,77	0,32	1,26
40	23.05. 10:14	948	< BG	0,20	< BG	0,88	0,29	1,23
39	23.05. 10:45	947	k.F.	0,42	k.F.	0,69	k.F.	1,20
38	23.05. 11:16	953	k.F.	0,29	k.F.	0,88	k.F.	1,17
37	23.05. 11:47	961	k.F.	0,22	k.F.	0,66	k.F.	1,21
36	23.05. 12:18	967	k.F.	0,37	k.F.	0,76	k.F.	1,21
35	23.05. 12:49	967	k.F.	0,16	k.F.	0,67	k.F.	1,20
34	23.05. 13:20	963	k.F.	0,16	k.F.	0,78	k.F.	1,09
33	23.05. 13:52	937	k.F.	0,35	k.F.	0,93	k.F.	1,21
32	23.05. 14:23	717	k.F.	0,42	k.F.	1,06	k.F.	1,62
31	23.05. 14:54	649	k.F.	0,24	k.F.	1,28	k.F.	1,71
30	23.05. 15:25	649	k.F.	0,66	k.F.	0,94	k.F.	1,80
29	23.05. 15:56	877	< BG	11,80	2,63	9,59	2,20	286,82
28	23.05. 16:27	927	< BG	0,18	< BG	0,53	0,18	0,96
27	23.05. 16:58	871	< BG	0,12	< BG	0,67	0,21	1,08
26	23.05. 17:29	906	< BG	0,29	< BG	0,68	< BG	0,94
25	23.05. 18:31	897	< BG	0,30	< BG	0,56	0,13	0,99
24	23.05. 18:32	898	< BG	0,14	< BG	0,56	0,22	0,91
23	23.05. 19:03	909	< BG	< BG	< BG	0,56	0,20	0,90
22	23.05. 19:34	909	< BG	0,18	< BG	0,61	0,20	0,91
21	23.05. 20:05	926	< BG	0,14	< BG	0,61	0,25	1,12
20	23.05. 20:36	929	< BG	0,14	< BG	0,75	0,32	1,22
19	23.05. 21:07	920	< BG	< BG	< BG	0,80	0,36	1,50
18	23.05. 21:38	929	< BG	0,15	< BG	0,78	0,37	1,36
17	23.05. 22:09	919	< BG	< BG	< BG	0,79	0,31	1,38
16	23.05. 22:40	922	< BG	< BG	< BG	0,73	0,31	1,40
15	23.05. 23:12	931	< BG	0,14	< BG	0,67	0,25	1,23
14	23.05. 23:43	931	< BG	< BG	< NWG	0,66	0,25	1,14
13	24.05. 00:14	931	< BG	< BG	< NWG	0,62	0,25	0,99
12	24.05. 00:45	931	< BG	0,14	< NWG	0,55	0,22	0,96
11	24.05. 01:16	940	< BG	< BG	< NWG	0,73	0,24	1,10
10	24.05. 01:47	927	< BG	< BG	< NWG	0,67	0,17	0,96
9	24.05. 02:18	927	< BG	0,23	< NWG	0,58	0,15	0,88
8	24.05. 02:49	930	< BG	0,17	< NWG	0,65	0,19	0,96
7	24.05. 03:20	938	< BG	0,17	< NWG	0,67	0,30	1,11
6	24.05. 03:52	938	< BG	< BG	< NWG	0,57	0,14	0,96
5	24.05. 04:23	929	< BG	0,16	< NWG	0,72	0,27	1,24
4	24.05. 04:54	937	< BG	0,23	< NWG	0,70	0,23	1,20
3	24.05. 05:25	935	< BG	0,16	< NWG	0,69	0,25	1,08

Tab. A20: Fortsetzung, NA-Proben vom 22. - 24.05.1998, Elementgehalte in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Filter Nr.NA	Datum und Uhrzeit	X-LAB Co	X-Dust Co	X-LAB Ni	X-Dust Ni	X-LAB Cu	X-Dust Cu	X-LAB As	X-Dust As
96	22.05. 05:11	0,73	< BG	4,16	3,56	45,15	41,72	45,65	106,11
95	22.05. 05:42	0,53	< BG	2,47	2,70	37,63	34,28	41,03	103,88
94	22.05. 06:13	0,32	< BG	0,51	0,72	23,49	21,57	20,48	72,69
93	22.05. 06:44	< BG	< BG	< BG	0,21	10,81	9,56	7,13	11,26
92	22.05. 07:16	< BG	< BG	< BG	0,14	7,49	6,76	3,07	7,94
91	22.05. 07:47	< BG	< BG	< BG	< BG	2,92	2,77	2,61	4,54
90	22.05. 08:18	< BG	< BG	< BG	< BG	0,64	0,63	0,76	< BG
89	22.05. 08:49	< BG	< BG	< BG	< BG	0,58	0,43	0,81	< BG
88	22.05. 09:20	< BG	< BG	0,15	0,32	19,98	17,39	8,29	7,53
87	22.05. 09:51	0,31	< BG	0,66	0,68	34,00	30,00	16,01	47,68
86	22.05. 10:22	0,78	< BG	2,99	2,90	42,59	37,32	37,92	88,61
85	22.05. 10:53	0,47	< BG	1,01	1,27	33,73	29,77	32,25	102,20
84	22.05. 11:25	< BG	< BG	0,16	0,29	13,04	11,76	8,92	19,09
83	22.05. 11:56	< BG	< BG	< BG	0,21	8,06	7,14	4,25	13,35
82	22.05. 12:27	< BG	< BG	< BG	0,12	5,86	5,22	3,39	9,47
81	22.05. 12:58	< BG	< BG	< BG	0,12	5,03	4,44	3,40	7,71
80	22.05. 13:29	< BG	< BG	< BG	< BG	4,26	3,81	3,88	6,57
79	22.05. 14:00	< BG	< BG	0,17	0,31	12,39	10,05	6,41	6,16
78	22.05. 14:31	< BG	< BG	0,22	0,47	16,20	14,02	10,34	14,49
77	22.05. 15:02	0,24	< BG	0,40	0,75	24,94	21,24	20,57	54,80
76	22.05. 15:33	1,13	1,19	26,76	18,97	32,04	30,23	58,50	166,85
75	22.05. 16:05	k.F.	1,04	k.F.	18,90	k.F.	27,02	k.F.	169,54
74	22.05. 16:36	k.F.	0,72	k.F.	19,09	k.F.	27,18	k.F.	170,07
73	22.05. 17:07	2,25	5,43	22,65	17,54	137,98	140,01	113,13	407,53
72	22.05. 17:38	0,34	< BG	0,60	1,07	43,14	39,40	35,14	124,32
71	22.05. 18:09	0,26	< BG	0,47	0,69	37,98	33,78	30,48	94,31
70	22.05. 18:40	0,36	< BG	0,50	0,85	46,32	43,81	34,50	109,65
69	22.05. 19:11	0,28	< BG	0,39	0,70	37,59	33,26	31,98	100,73
68	22.05. 19:42	0,28	< BG	0,43	0,57	38,16	33,30	29,69	89,30
67	22.05. 20:14	0,31	< BG	0,39	0,61	45,64	43,03	28,03	86,72
66	22.05. 20:45	0,30	< BG	0,42	0,76	45,48	42,63	27,30	93,20
65	22.05. 21:16	0,53	0,19	0,65	0,94	67,32	62,46	33,54	112,97
64	22.05. 21:47	0,43	0,11	0,78	1,25	68,86	63,86	34,55	108,45
63	22.05. 22:18	0,38	< BG	0,81	1,10	64,91	62,67	32,05	96,25
62	22.05. 22:49	0,29	< BG	0,55	0,68	57,05	53,11	29,51	93,08
61	22.05. 23:20	0,38	< BG	0,85	0,93	63,29	57,95	32,02	95,62
60	22.05. 23:51	0,32	< BG	0,64	0,85	49,58	44,93	29,56	99,98
59	23.05. 00:23	0,35	< BG	0,73	0,81	60,25	54,51	29,96	91,65
58	23.05. 00:54	0,36	< BG	0,66	0,77	59,89	56,26	28,34	89,66
57	23.05. 01:25	0,38	< BG	0,90	1,01	60,80	56,36	33,21	95,39
56	23.05. 01:56	0,50	< BG	0,71	0,92	53,63	49,52	28,59	91,70
55	23.05. 02:27	0,32	< BG	0,82	0,96	53,54	50,57	32,72	99,11
54	23.05. 02:58	0,38	0,13	0,86	1,04	61,79	56,29	32,27	112,36
53	23.05. 03:29	0,53	0,61	0,76	1,20	63,98	57,07	35,81	143,97
52	23.05. 04:00	0,65	0,70	0,82	1,16	76,43	68,19	32,88	137,17
51	23.05. 04:31	0,61	1,13	1,25	1,56	72,03	63,76	32,41	148,05
50	23.05. 05:02	0,55	0,80	2,52	2,62	90,18	83,14	29,50	138,21
49	23.05. 05:34	0,58	0,74	2,36	2,29	93,69	90,54	34,70	138,38
48	23.05. 06:05	0,60	0,71	0,95	1,19	80,82	72,01	34,39	139,75
47	23.05. 06:36	0,57	0,65	0,89	1,19	70,55	66,61	38,10	149,67

Tab. A20: Fortsetzung, NA-Proben vom 22. - 24.05.1998, Elementgehalte in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Filter Nr.NA	Datum und Uhrzeit	X-LAB Co	X-Dust Co	X-LAB Ni	X-Dust Ni	X-LAB Cu	X-Dust Cu	X-LAB As	X-Dust As
46	23.05. 07:07	0,54	0,82	1,03	1,31	76,03	71,34	44,49	172,31
45	23.05. 07:38	0,50	0,67	0,88	1,17	67,70	63,62	39,47	161,29
44	23.05. 08:09	0,32	0,24	0,70	0,93	54,97	49,50	31,51	124,11
43	23.05. 08:40	0,43	0,22	0,78	0,96	58,01	53,08	33,51	132,23
42	23.05. 09:11	0,57	0,33	0,78	1,02	56,65	52,74	30,38	128,61
41	23.05. 09:43	0,38	0,29	1,08	1,25	51,65	47,30	35,67	124,01
40	23.05. 10:14	0,43	0,43	1,07	1,37	47,47	44,53	31,43	130,55
39	23.05. 10:45	k.F.	0,40	k.F.	1,38	k.F.	44,44	k.F.	132,68
38	23.05. 11:16	k.F.	0,44	k.F.	1,37	k.F.	44,50	k.F.	131,07
37	23.05. 11:47	k.F.	0,49	k.F.	1,36	k.F.	44,09	k.F.	129,82
36	23.05. 12:18	k.F.	0,26	k.F.	1,41	k.F.	43,27	k.F.	128,67
35	23.05. 12:49	k.F.	0,42	k.F.	1,33	k.F.	43,39	k.F.	129,01
34	23.05. 13:20	k.F.	0,47	k.F.	1,37	k.F.	43,34	k.F.	129,34
33	23.05. 13:52	k.F.	0,46	k.F.	1,42	k.F.	44,59	k.F.	132,38
32	23.05. 14:23	k.F.	0,44	k.F.	1,83	k.F.	58,12	k.F.	172,75
31	23.05. 14:54	k.F.	0,57	k.F.	2,02	k.F.	64,12	k.F.	191,35
30	23.05. 15:25	k.F.	0,37	k.F.	2,03	k.F.	65,06	k.F.	197,57
29	23.05. 15:56	5,69	< BG	24,13	453,55	552,19	4047,73	310,60	n.b.
28	23.05. 16:27	0,36	0,34	0,78	0,95	78,43	70,96	28,60	108,96
27	23.05. 16:58	0,60	0,12	0,86	1,03	82,75	74,38	34,08	119,55
26	23.05. 17:29	< BG	0,26	0,31	0,98	37,16	59,57	17,18	109,76
25	23.05. 18:31	0,21	0,24	0,39	0,98	41,96	62,93	20,42	117,97
24	23.05. 18:32	0,46	0,16	0,72	0,84	81,44	72,81	35,62	110,23
23	23.05. 19:03	0,37	< BG	0,70	0,88	66,83	58,71	30,36	108,17
22	23.05. 19:34	0,45	< BG	0,56	0,87	65,62	61,56	32,94	120,94
21	23.05. 20:05	0,44	< BG	0,64	0,95	54,02	47,86	36,72	141,49
20	23.05. 20:36	0,44	0,21	0,70	1,02	67,78	59,45	33,97	140,51
19	23.05. 21:07	0,59	0,74	0,93	1,21	80,92	71,40	38,48	108,74
18	23.05. 21:38	0,60	0,60	0,77	1,11	69,33	61,75	32,45	89,86
17	23.05. 22:09	0,63	0,96	0,84	1,29	73,41	64,58	30,48	85,75
16	23.05. 22:40	0,43	0,68	0,81	1,13	72,29	63,32	29,05	67,90
15	23.05. 23:12	0,59	0,48	0,78	1,07	67,17	56,37	30,54	60,98
14	23.05. 23:43	0,35	0,39	0,76	1,00	71,41	64,46	32,93	72,17
13	24.05. 00:14	0,42	< BG	0,62	0,87	63,07	50,50	24,70	58,77
12	24.05. 00:45	0,43	< BG	0,61	0,86	67,13	60,94	24,38	61,42
11	24.05. 01:16	0,49	0,21	0,74	0,99	66,26	59,37	25,21	61,89
10	24.05. 01:47	0,39	0,13	0,61	0,92	66,11	58,63	24,52	60,76
9	24.05. 02:18	0,49	0,13	0,67	0,86	61,28	52,51	25,48	52,89
8	24.05. 02:49	0,48	0,14	0,56	0,88	65,01	58,45	25,66	63,18
7	24.05. 03:20	0,65	0,25	0,58	0,86	67,47	60,04	26,16	61,62
6	24.05. 03:52	0,40	0,15	0,47	0,79	39,26	32,98	17,93	44,03
5	24.05. 04:23	0,52	0,78	0,76	1,12	74,50	66,82	24,07	62,41
4	24.05. 04:54	0,45	0,73	0,64	1,00	61,09	55,42	22,58	46,90
3	24.05. 05:25	0,64	0,63	0,74	0,92	69,87	61,70	24,83	54,06

n.b. = nicht bestimmbar, da der Wert zu weit über dem Kalibrierbereich lag

Tab. A20: Fortsetzung, NA-Proben vom 22. - 24.05.1998, Elementgehalte in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Filter Nr. NA	Datum und Uhrzeit	X-LAB	X-Dust	X-LAB	X-Dust	X-LAB	X-Dust	X-LAB	X-Dust
		Cd	Cd	Sn	Sn	Sb	Sb	Pb	Pb
96	22.05. 05:11	7,42	8,82	10,15	9,53	1,74	< BG	262,78	204,24
95	22.05. 05:42	7,85	9,35	8,85	10,25	1,31	< BG	276,12	210,10
94	22.05. 06:13	7,24	9,20	6,31	9,21	0,88	< BG	223,26	166,89
93	22.05. 06:44	5,07	6,07	2,92	3,50	< BG	< BG	100,36	77,28
92	22.05. 07:16	5,97	6,68	1,82	2,27	< BG	< BG	81,66	63,16
91	22.05. 07:47	0,62	1,52	0,87	< BG	< BG	< BG	17,17	15,74
90	22.05. 08:18	< BG	< BG	< BG	5,84	< BG	< BG	3,19	10,38
89	22.05. 08:49	< BG	< BG	0,51	< BG	< BG	< BG	3,39	9,70
88	22.05. 09:20	4,41	3,76	7,35	6,82	0,69	< BG	140,00	105,73
87	22.05. 09:51	4,67	3,98	7,64	9,43	0,98	< BG	139,47	114,17
86	22.05. 10:22	11,20	6,91	11,61	10,47	1,64	< BG	236,92	175,76
85	22.05. 10:53	12,54	0,00	12,57	2,72	1,52	< BG	319,90	242,72
84	22.05. 11:25	9,19	9,67	4,56	8,52	< BG	< BG	132,79	103,47
83	22.05. 11:56	11,53	14,78	3,10	7,17	0,46	< BG	112,02	85,46
82	22.05. 12:27	4,30	3,89	1,85	5,31	< BG	< BG	63,30	49,54
81	22.05. 12:58	3,39	3,27	1,67	6,11	< BG	< BG	62,76	49,40
80	22.05. 13:29	2,05	2,63	1,28	4,26	< BG	< BG	42,89	34,39
79	22.05. 14:00	3,62	4,34	5,11	8,05	0,51	< BG	128,90	93,83
78	22.05. 14:31	6,10	< BG	7,66	2,64	0,74	< BG	196,19	150,82
77	22.05. 15:02	6,28	7,42	7,57	8,52	0,86	< BG	373,24	282,03
76	22.05. 15:33	14,83	13,61	7,22	9,75	0,64	< BG	415,82	308,49
75	22.05. 16:05	k.F.	13,37	k.F.	12,01	k.F.	< BG	k.F.	313,86
74	22.05. 16:36	k.F.	17,06	k.F.	11,72	k.F.	< BG	k.F.	313,07
73	22.05. 17:07	40,22	59,19	35,54	41,51	5,61	< BG	1011,29	650,44
72	22.05. 17:38	9,06	13,47	11,79	15,49	1,93	< BG	369,64	277,13
71	22.05. 18:09	6,88	9,08	10,27	12,72	1,60	< BG	281,58	212,32
70	22.05. 18:40	7,95	11,16	11,86	15,51	2,23	< BG	312,87	241,62
69	22.05. 19:11	7,33	10,32	11,60	14,09	1,71	< BG	303,62	228,56
68	22.05. 19:42	6,53	8,86	10,24	12,81	1,44	< BG	264,86	198,47
67	22.05. 20:14	5,78	< BG	11,19	2,26	1,79	< BG	255,10	194,76
66	22.05. 20:45	5,64	8,10	12,77	14,29	1,60	< BG	289,14	220,44
65	22.05. 21:16	7,78	10,92	15,55	17,50	2,16	< BG	347,09	262,79
64	22.05. 21:47	7,78	0,85	19,56	5,10	2,45	< BG	321,24	242,32
63	22.05. 22:18	6,68	8,55	15,77	18,08	1,96	< BG	268,51	209,42
62	22.05. 22:49	6,83	1,57	14,61	5,21	1,55	< BG	275,68	210,53
61	22.05. 23:20	7,33	9,00	14,19	16,36	2,04	< BG	275,87	211,78
60	22.05. 23:51	7,82	10,55	15,39	16,72	1,86	< BG	298,26	230,57
59	23.05. 00:23	7,09	9,06	15,16	17,14	1,85	< BG	270,60	204,96
58	23.05. 00:54	7,02	9,71	15,61	16,64	2,30	< BG	265,25	206,09
57	23.05. 01:25	6,88	6,98	14,68	14,45	2,33	< BG	264,34	207,50
56	23.05. 01:56	6,95	4,95	14,44	12,49	2,14	< BG	276,25	209,80
55	23.05. 02:27	7,08	< BG	14,28	0,00	2,24	< BG	283,13	219,18
54	23.05. 02:58	7,61	9,00	16,02	16,78	2,59	< BG	344,54	266,04
53	23.05. 03:29	9,48	6,64	18,81	13,63	2,63	< BG	467,17	354,19
52	23.05. 04:00	7,86	9,71	18,10	20,43	3,07	< BG	452,10	343,45
51	23.05. 04:31	9,07	7,58	20,20	18,32	2,27	< BG	513,11	383,41
50	23.05. 05:02	18,51	24,10	17,08	21,03	2,20	< BG	463,60	332,95
49	23.05. 05:34	18,08	24,26	17,69	20,83	2,41	< BG	425,82	321,19
48	23.05. 06:05	13,57	< BG	20,92	2,61	3,44	< BG	462,59	342,95
47	23.05. 06:36	11,02	7,09	20,30	14,75	3,21	< BG	455,48	335,38

Tab. A20: Fortsetzung, NA-Proben vom 22. - 24.05.1998, Elementgehalte in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Filter Nr. NA	Datum und Uhrzeit	X-LAB Cd	X-Dust Cd	X-LAB Sn	X-Dust Sn	X-LAB Sb	X-Dust Sb	X-LAB Pb	X-Dust Pb
46	23.05. 07:07	13,08	4,24	22,94	10,19	3,80	< BG	534,52	397,44
45	23.05. 07:38	10,95	12,98	19,95	21,59	2,91	< BG	493,89	364,10
44	23.05. 08:09	7,83	8,60	18,93	19,75	2,81	< BG	406,87	300,57
43	23.05. 08:40	8,52	10,26	17,96	17,38	3,04	< BG	428,72	326,77
42	23.05. 09:11	8,55	9,83	18,06	19,78	3,08	< BG	429,46	329,03
41	23.05. 09:43	8,46	10,21	19,28	20,38	2,98	< BG	390,26	293,76
40	23.05. 10:14	13,29	16,81	20,37	21,41	2,89	< BG	425,32	316,16
39	23.05. 10:45	k.F.	17,61	k.F.	20,76	k.F.	< BG	k.F.	319,17
38	23.05. 11:16	k.F.	17,08	k.F.	22,46	k.F.	< BG	k.F.	317,03
37	23.05. 11:47	k.F.	17,48	k.F.	21,82	k.F.	< BG	k.F.	313,61
36	23.05. 12:18	k.F.	16,33	k.F.	20,63	k.F.	< BG	k.F.	310,61
35	23.05. 12:49	k.F.	18,33	k.F.	22,79	k.F.	< BG	k.F.	308,46
34	23.05. 13:20	k.F.	8,42	k.F.	14,99	k.F.	< BG	k.F.	309,96
33	23.05. 13:52	k.F.	16,96	k.F.	21,77	k.F.	< BG	k.F.	318,53
32	23.05. 14:23	k.F.	17,32	k.F.	22,33	k.F.	< BG	k.F.	415,68
31	23.05. 14:54	k.F.	26,34	k.F.	32,08	k.F.	< BG	k.F.	462,43
30	23.05. 15:25	k.F.	26,79	k.F.	32,24	k.F.	< BG	k.F.	480,43
29	23.05. 15:56	148,73	181,82	171,94	159,45	26,12	< BG	4021,86	n.b.
28	23.05. 16:27	9,90	12,39	16,85	20,25	2,62	< BG	371,16	285,53
27	23.05. 16:58	9,60	12,22	17,69	17,50	3,13	< BG	400,10	299,96
26	23.05. 17:29	4,37	9,50	9,83	18,02	2,01	< BG	202,40	276,46
25	23.05. 18:31	5,08	9,48	10,87	18,15	1,88	< BG	219,89	276,72
24	23.05. 18:32	7,67	10,12	16,50	15,99	2,78	< BG	340,44	252,03
23	23.05. 19:03	7,97	9,22	16,17	18,27	2,46	< BG	355,79	263,44
22	23.05. 19:34	7,80	9,77	16,80	19,88	2,66	< BG	377,03	293,22
21	23.05. 20:05	8,82	10,65	17,23	16,77	2,49	< BG	465,10	344,46
20	23.05. 20:36	9,13	11,60	18,97	20,39	2,81	< BG	491,84	360,34
19	23.05. 21:07	11,03	12,68	22,24	21,87	2,97	< BG	608,21	446,26
18	23.05. 21:38	8,92	11,01	20,93	21,51	2,72	< BG	560,55	422,06
17	23.05. 22:09	8,15	9,47	23,62	21,55	3,06	< BG	600,43	440,13
16	23.05. 22:40	8,19	9,71	20,52	17,55	3,16	< BG	559,04	411,74
15	23.05. 23:12	7,47	5,98	20,51	< BG	2,49	< BG	494,17	351,68
14	23.05. 23:43	8,32	7,17	20,35	< BG	2,98	< BG	489,46	374,94
13	24.05. 00:14	7,71	6,33	18,38	7,75	2,66	< BG	420,15	317,50
12	24.05. 00:45	7,58	5,87	18,71	< BG	2,94	< BG	408,84	313,44
11	24.05. 01:16	7,86	0,00	20,56	< BG	3,23	< BG	456,31	344,35
10	24.05. 01:47	7,34	5,89	21,28	< BG	3,10	< BG	400,80	300,43
9	24.05. 02:18	7,17	5,24	19,77	< BG	2,77	< BG	381,21	279,71
8	24.05. 02:49	7,60	6,35	21,70	10,05	3,02	< BG	402,10	304,74
7	24.05. 03:20	7,11	< BG	21,74	12,84	2,83	< BG	421,49	318,23
6	24.05. 03:52	5,76	4,07	18,01	< BG	1,76	< BG	391,73	292,29
5	24.05. 04:23	6,47	5,73	24,91	9,04	2,71	< BG	474,30	356,07
4	24.05. 04:54	6,14	4,71	21,28	6,56	2,06	< BG	441,90	337,54
3	24.05. 05:25	7,72	5,80	23,37	< BG	2,69	< BG	459,21	342,26

Tab. A21: NA-Proben vom 22. - 24.05.1998, Gehalte in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] ermittelt am X-LAB

Filter Nr.NA	Datum und Uhrzeit	Al [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	S [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Ti [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Fe [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Zn [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Se [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Br [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Tl [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]
96	22.05. 05:11	12,26	36,32	< BG	69,76	237,29	0,94	174,10	3,25
95	22.05. 05:42	8,63	39,96	< BG	45,34	278,98	0,96	116,84	2,64
94	22.05. 06:13	< NWG	37,21	< BG	14,29	224,03	0,55	20,71	2,02
93	22.05. 06:44	< NWG	28,06	< BG	5,68	114,12	0,26	2,29	1,21
92	22.05. 07:16	< NWG	23,80	< BG	3,25	73,40	0,23	1,22	1,22
91	22.05. 07:47	< NWG	8,59	0,50	3,44	19,64	0,14	0,89	0,29
90	22.05. 08:18	< NWG	4,22	< BG	1,97	5,54	0,11	0,73	0,14
89	22.05. 08:49	< NWG	4,77	< BG	2,10	4,92	0,12	1,11	0,13
88	22.05. 09:20	< NWG	50,76	< BG	11,14	199,24	0,54	2,19	1,21
87	22.05. 09:51	< NWG	70,57	< BG	15,18	235,39	0,42	22,53	1,51
86	22.05. 10:22	10,56	91,03	2,85	93,26	313,66	0,70	128,81	2,73
85	22.05. 10:53	5,74	96,80	< BG	16,23	471,42	0,63	56,03	3,12
84	22.05. 11:25	< NWG	58,83	< BG	5,78	165,59	0,28	4,63	1,57
83	22.05. 11:56	< NWG	56,03	< BG	3,09	109,44	0,17	1,34	1,67
82	22.05. 12:27	< NWG	30,83	< BG	3,84	57,86	0,24	1,35	1,00
81	22.05. 12:58	< NWG	31,03	< BG	3,24	49,92	0,26	1,24	1,00
80	22.05. 13:29	< NWG	22,33	< BG	3,09	38,57	0,26	1,17	0,58
79	22.05. 14:00	< NWG	40,10	< BG	7,68	169,08	0,63	1,97	1,12
78	22.05. 14:31	< NWG	68,71	< BG	5,64	289,41	0,38	3,99	1,52
77	22.05. 15:02	< NWG	45,57	< BG	5,26	448,80	1,06	17,40	2,76
76	22.05. 15:33	< NWG	211,46	0,53	193,67	411,55	3,48	56,61	4,69
75	22.05. 16:05	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
74	22.05. 16:36	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
73	22.05. 17:07	10,81	189,47	2,01	142,39	1164,70	4,17	116,65	9,23
72	22.05. 17:38	6,58	62,85	0,53	13,12	439,32	1,58	46,59	3,01
71	22.05. 18:09	< NWG	48,03	< BG	9,26	329,03	1,47	42,47	2,38
70	22.05. 18:40	7,03	59,32	< BG	10,57	354,38	1,11	42,80	2,70
69	22.05. 19:11	< NWG	50,51	0,70	8,66	318,52	1,53	37,96	2,62
68	22.05. 19:42	6,10	46,72	< BG	7,51	270,45	1,30	45,10	2,54
67	22.05. 20:14	7,34	44,36	< BG	9,56	314,68	1,03	41,31	2,03
66	22.05. 20:45	5,75	38,66	< BG	11,25	407,62	1,48	33,21	2,41
65	22.05. 21:16	7,33	52,79	< BG	18,70	413,58	1,21	32,19	2,87
64	22.05. 21:47	8,60	91,73	< BG	21,31	371,84	0,59	35,04	2,90
63	22.05. 22:18	6,00	76,41	< BG	17,57	326,73	0,49	33,19	2,70
62	22.05. 22:49	< NWG	72,27	< BG	11,65	327,12	0,49	25,03	2,73
61	22.05. 23:20	6,42	64,63	< BG	14,74	301,81	0,52	29,13	2,60
60	22.05. 23:51	< NWG	54,32	< BG	12,08	324,99	0,78	21,92	2,63
59	23.05. 00:23	< NWG	57,24	< BG	12,53	290,67	0,52	24,24	2,43
58	23.05. 00:54	< NWG	54,66	< BG	12,99	324,70	0,58	20,11	2,40
57	23.05. 01:25	< NWG	51,88	< BG	15,57	273,78	0,55	34,46	2,49
56	23.05. 01:56	< NWG	46,24	< BG	12,27	344,65	0,72	28,87	2,39
55	23.05. 02:27	5,39	43,44	< BG	10,86	328,76	1,10	33,49	2,73
54	23.05. 02:58	8,08	40,22	< BG	14,48	403,51	1,52	38,33	3,00
53	23.05. 03:29	8,42	50,21	< BG	24,47	508,64	1,66	35,07	3,90
52	23.05. 04:00	9,88	51,01	< BG	25,67	522,62	1,39	33,23	3,61
51	23.05. 04:31	5,79	201,72	0,49	28,80	635,05	1,71	33,89	3,84
50	23.05. 05:02	< NWG	244,79	0,54	34,49	540,11	1,05	13,18	3,57
49	23.05. 05:34	< NWG	215,54	< BG	34,04	473,77	0,82	13,37	3,87
48	23.05. 06:05	< NWG	190,14	0,52	29,81	458,05	0,92	14,12	3,57
47	23.05. 06:36	7,51	113,77	< BG	23,79	450,32	1,56	28,46	3,59

Tab. A21: Fortsetzung, NA vom 22. - 24.05.1998, Gehalte in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] ermittelt am X-LAB

Filter Nr. NA	Datum und Uhrzeit	Al [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	S [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Ti [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Fe [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Zn [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Se [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Br [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Tl [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]
46	23.05. 07:07	10,63	66,75	< BG	25,38	478,01	1,93	41,57	4,19
45	23.05. 07:38	8,73	65,72	< BG	21,63	444,57	1,99	36,78	3,63
44	23.05. 08:09	7,55	41,99	0,59	16,47	442,94	1,62	24,47	3,33
43	23.05. 08:40	9,30	47,77	< BG	17,93	413,22	1,70	24,19	3,14
42	23.05. 09:11	6,79	43,61	< BG	18,39	430,90	1,58	20,73	3,23
41	23.05. 09:43	10,82	166,50	15,34	15,31	407,24	0,98	27,87	3,01
40	23.05. 10:14	6,44	167,32	< BG	13,42	498,25	1,13	23,73	3,28
39	23.05. 10:45	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
38	23.05. 11:16	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
37	23.05. 11:47	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
36	23.05. 12:18	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
35	23.05. 12:49	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
34	23.05. 13:20	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
33	23.05. 13:52	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
32	23.05. 14:23	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
31	23.05. 14:54	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
30	23.05. 15:25	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.	k.F.
29	23.05. 15:56	34,36	262,10	1,47	249,06	4016,19	9,02	444,59	30,70
28	23.05. 16:27	7,36	54,63	1,16	18,28	428,47	1,21	24,32	3,16
27	23.05. 16:58	9,19	67,46	0,77	17,30	469,95	1,13	31,15	3,30
26	23.05. 17:29	< NWG	37,45	< BG	11,82	241,78	0,61	16,05	1,73
25	23.05. 18:31	7,64	124,90	0,49	7,53	282,27	0,45	19,16	2,07
24	23.05. 18:32	9,48	99,90	0,51	12,52	378,66	0,68	42,06	3,48
23	23.05. 19:03	5,80	86,82	0,78	10,06	431,46	0,80	32,06	3,30
22	23.05. 19:34	8,99	82,93	0,74	10,33	383,85	0,72	35,34	3,20
21	23.05. 20:05	13,36	71,50	0,71	10,99	444,76	1,30	45,45	3,35
20	23.05. 20:36	11,29	69,35	0,70	14,47	463,36	1,14	32,15	3,37
19	23.05. 21:07	10,67	< NWG	0,58	20,84	533,75	1,25	31,87	4,27
18	23.05. 21:38	9,06	< NWG	0,58	18,36	530,62	1,18	23,40	3,82
17	23.05. 22:09	9,40	< NWG	0,84	23,00	614,77	1,48	20,84	3,94
16	23.05. 22:40	6,73	< NWG	< BG	18,62	574,56	1,54	16,14	3,64
15	23.05. 23:12	< NWG	< NWG	0,60	15,53	570,21	1,42	13,13	3,57
14	23.05. 23:43	< NWG	< NWG	0,57	14,95	463,77	1,55	13,72	3,61
13	24.05. 00:14	< NWG	< NWG	0,65	12,50	414,12	1,25	13,36	2,88
12	24.05. 00:45	< NWG	< NWG	0,55	12,46	381,33	1,04	13,58	3,03
11	24.05. 01:16	< NWG	< NWG	0,56	14,66	439,58	1,40	12,99	3,25
10	24.05. 01:47	< NWG	< NWG	0,50	14,67	443,30	1,23	12,63	3,03
9	24.05. 02:18	< NWG	< NWG	0,67	10,48	450,93	1,15	11,15	2,87
8	24.05. 02:49	< NWG	< NWG	< BG	12,25	416,51	1,08	13,47	2,90
7	24.05. 03:20	< NWG	< NWG	0,52	14,46	428,17	0,92	12,72	3,03
6	24.05. 03:52	< NWG	< NWG	0,71	10,51	447,84	0,96	7,48	2,60
5	24.05. 04:23	< NWG	< NWG	0,77	19,24	614,23	1,28	9,17	3,26
4	24.05. 04:54	< NWG	< NWG	0,48	16,56	580,50	1,38	8,09	2,69
3	24.05. 05:25	< NWG	< NWG	0,51	18,51	539,46	1,12	8,82	3,22

Tab. A22: NA-Proben vom 22. - 24.05.1998, Gehalte ermittelt an der AAS in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Filter	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Nr. NA	[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]								
90	43,48	0,03	0,12	0,91	-	0,15	2,47	-	1,07
89	36,80	0,03	0,18	0,72	-	0,12	2,16	-	0,82
81	45,16	0,04	0,17	2,36	-	3,12	27,04	4,4	35,50
80	44,06	0,04	0,17	1,95	-	2,87	21,50	3,7	24,08
78	42,19	0,05	0,14	3,84	-	9,00	189,04	9,3	110,42
77	44,38	0,04	0,16	2,74	-	14,18	275,14	18,0	217,92
56	41,20	0,55	0,29	8,31	-	30,46	224,17	36,4	164,42
55	40,68	0,71	0,30	8,42	0,32	31,51	223,54	49,1	178,82
54	42,55	0,51	0,36	9,67	0,21	36,61	216,00	34,2	211,07
53	42,44	0,33	0,78	12,68	-	36,48	316,11	38,7	277,15
52	47,54	0,16	0,42	24,81	-	48,21	328,54	33,9	273,26
51	44,22	0,13	0,34	17,14	0,19	45,19	399,38	26,3	310,20
50	49,12	0,18	0,48	19,09	1,14	58,81	346,06	30,1	276,83
49	47,41	0,15	0,42	31,44	0,97	60,52	313,78	34,1	262,15
48	46,98	0,14	0,47	25,38	0,16	52,17	301,10	45,7	284,11
47	45,94	0,09	0,36	19,70	0,15	45,34	298,99	37,9	281,93
46	46,29	0,35	0,42	0,51	0,21	50,07	315,79	51,3	323,08

Tab. A23: Median-Box-Daten der NA-Proben vom Mai 1998, Gehalte ermittelt am X-LAB und am X-DUST in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

	Minimum		unteres Quartil		Median		oberes Quartil		Maximum	
	XLAB	XDust	XLAB	XDust	XLAB	XDust	XLAB	XDust	XLAB	XDust
Al	0,00	n.b.	0,00	n.b.	0,00	n.b.	7,57	n.b.	13,36	n.b.
S	0,00	n.b.	18,90	n.b.	47,90	n.b.	68,87	n.b.	244,79	n.b.
Ti	0,00	n.b.	0,00	n.b.	0,00	n.b.	0,55	n.b.	15,34	n.b.
V	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,19	0,00	0,53
Cr	0,00	0,00	0,00	0,55	0,00	0,69	0,00	0,84	0,00	20,87
Mn	0,00	0,00	0,13	0,73	0,20	0,96	0,26	1,13	0,65	2,63
Fe	1,97	n.b.	10,44	n.b.	14,38	n.b.	18,42	n.b.	193,67	n.b.
Co	0,00	0,00	0,30	0,00	0,40	0,00	0,53	0,35	1,13	1,19
Ni	0,00	0,00	0,46	0,74	0,70	0,94	0,83	1,12	26,76	18,97
Cu	0,58	0,43	37,62	33,29	57,53	53,10	67,53	61,93	93,69	90,54
Zn	4,92	n.b.	287,63	n.b.	407,43	n.b.	452,71	n.b.	635,05	n.b.
As	0,76	0,00	23,70	60,26	30,16	93,76	33,52	118,37	58,50	172,31
Se	0,11	n.b.	0,57	n.b.	1,05	n.b.	1,38	n.b.	3,48	n.b.
Br	0,73	n.b.	12,92	n.b.	23,57	n.b.	34,03	n.b.	174,10	n.b.
Cd	0,00	0,00	6,52	4,62	7,64	8,33	8,85	9,90	18,51	24,26
Sn	0,00	0,00	10,22	5,29	15,90	12,61	19,61	17,51	24,91	21,87
Sb	0,00	0,00	1,54	0,00	2,24	0,00	2,81	0,00	3,80	0,00
Tl	0,13	n.b.	2,40	n.b.	2,89	n.b.	3,31	n.b.	4,69	n.b.
Pb	3,19	9,70	263,95	205,81	351,44	276,59	432,57	330,01	608,21	446,26

n.b. = nicht bestimmt

Tab. A24: MVA-Proben vom 12. - 16.10.1998, Gehalte in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Datum/ Uhrzeit	X-Dust Ca	X-LAB Ca	X-Dust Fe	X-LAB Fe	X-Dust Cu	X-LAB Cu	X-Dust Zn	X-LAB Zn	X-Dust Pb	X-LAB Pb
12.10. 12:54	4,50	10,77	23,58	19,46	0,23	0,32	6,71	8,09	3,74	4,76
12.10. 13:55	2,87	7,98	12,65	7,92	0,24	0,30	7,39	5,74	3,46	2,95
12.10. 14:57	1,02	6,96	5,94	5,59	0,06	< BG	2,65	2,96	1,19	1,22
12.10. 15:58	0,60	7,17	3,73	3,55	< BG	< BG	3,13	3,49	1,14	1,03
12.10. 16:59	0,61	6,85	6,94	5,69	0,09	0,17	3,87	4,44	1,53	1,61
12.10. 18:00	25,36	26,39	85,30	65,40	0,47	0,54	13,62	14,03	6,13	6,89
12.10. 19:01	3,88	8,70	20,19	13,09	0,15	0,25	4,97	5,31	2,04	2,26
12.10. 20:02	2,55	8,35	17,16	12,31	0,10	0,18	3,86	4,29	1,36	1,68
12.10. 21:03	1,90	7,60	11,13	8,84	0,10	0,17	3,26	3,67	1,28	1,51
12.10. 22:04	2,63	7,92	15,52	11,47	0,17	0,24	7,10	7,66	2,83	3,38
12.10. 23:06	1,04	6,89	6,62	5,89	0,08	0,17	6,34	7,08	2,04	2,39
13.10. 00:07	0,99	7,09	6,58	4,45	0,10	0,18	6,01	6,45	2,09	2,26
13.10. 01:08	1,17	6,78	7,00	3,44	< BG	< BG	5,48	5,55	1,35	1,14
13.10. 02:09	0,67	6,66	4,98	4,37	< BG	< BG	2,81	3,29	0,95	1,09
13.10. 03:10	< BG	6,73	4,95	4,47	< BG	< BG	2,54	3,15	1,10	1,21
13.10. 04:11	< BG	6,64	3,93	3,66	< BG	< BG	2,78	3,40	0,94	1,24
13.10. 05:12	0,61	5,18	3,83	2,75	< BG	< BG	3,28	3,78	0,98	1,00
13.10. 06:14	3,58	8,75	17,52	10,42	0,07	0,16	4,77	5,35	1,49	1,74
13.10. 07:15	5,11	8,54	26,30	10,87	0,09	0,16	5,02	5,24	1,71	1,83
13.10. 08:16	1,02	6,94	6,02	4,37	< EG	< BG	2,84	3,49	0,95	1,02
13.10. 09:17	0,91	6,75	6,10	4,63	< BG	< BG	2,85	3,52	0,97	1,06
13.10. 10:18	0,93	6,61	4,47	3,52	< BG	< BG	2,82	3,32	0,82	0,83
13.10. 11:19	0,90	6,80	8,35	6,11	< BG	< BG	1,81	2,03	0,71	0,72
13.10. 12:20	0,53	6,73	8,05	7,28	< BG	< BG	2,40	3,10	0,91	0,97
13.10. 13:21	0,80	6,54	5,66	4,88	< BG	< BG	3,58	4,31	0,96	1,27
13.10. 14:23	0,65	6,58	6,97	5,38	< BG	0,16	3,19	3,52	0,95	0,99
13.10. 15:24	0,72	6,82	5,41	4,74	< BG	< BG	3,79	4,71	1,06	1,45
13.10. 16:25	< BG	6,52	5,96	5,44	< BG	< BG	1,69	2,29	0,69	0,90
13.10. 17:26	< BG	6,64	3,96	3,79	< BG	0,16	2,04	2,81	1,04	1,15
13.10. 18:27	9,70	13,29	40,22	27,98	0,17	0,24	4,84	5,27	2,15	2,50
13.10. 19:28	8,40	12,39	32,88	24,90	0,17	0,24	5,65	6,48	2,27	2,61
13.10. 20:29	1,66	7,27	8,07	6,77	0,08	0,17	2,88	3,70	0,93	1,13
13.10. 21:30	0,96	7,01	5,66	5,18	< BG	< BG	2,45	3,29	0,76	0,88
13.10. 22:32	0,80	6,89	3,81	3,85	< BG	< BG	2,87	3,74	0,65	1,05
13.10. 23:33	0,64	6,75	4,38	4,21	< BG	< BG	1,83	2,66	0,54	0,75
14.10. 00:34	0,70	6,92	5,55	5,59	< BG	0,16	3,65	4,84	1,09	1,42
14.10. 01:35	0,87	6,75	2,92	3,04	< BG	< BG	3,51	4,48	1,48	1,42
14.10. 02:36	0,83	6,67	4,13	4,46	< BG	< BG	3,70	4,67	1,15	1,53
14.10. 03:37	0,58	6,92	4,07	4,16	< BG	< BG	3,72	4,72	1,01	1,36
14.10. 04:38	0,62	6,43	4,80	4,18	< BG	0,16	5,12	6,34	1,48	2,00
14.10. 05:39	0,58	6,69	2,34	3,31	0,07	< BG	4,86	6,09	1,42	1,40
14.10. 06:40	0,55	7,38	2,09	4,05	< BG	< BG	4,26	5,69	1,45	1,36
14.10. 07:42	2,45	9,49	10,79	13,89	0,06	0,18	3,53	4,70	1,01	1,64
14.10. 08:43	75,14	53,84	227,83	143,47	0,83	1,00	24,99	27,47	8,43	10,59

Filterbandwechsel

Tab. A24: Fortsetzung, MVA-Proben vom 12. - 16.10.1998, Gehalte in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Datum/ Uhrzeit	X-Dust Ca	X-LAB Ca	X-Dust Fe	X-LAB Fe	X-Dust Cu	X-LAB Cu	X-Dust Zn	X-LAB Zn	X-Dust Pb	X-LAB Pb
14.10. 11:10	4,22	8,41	19,31	11,52	0,08	0,17	4,52	5,37	1,41	1,50
14.10. 11:43	3,19	14,70	14,63	11,11	< NWG	0,17	3,09	4,47	1,06	1,32
14.10. 12:14	2,30	14,21	10,28	8,71	< NWG	0,19	2,59	3,96	0,91	1,05
14.10. 12:45	1,56	14,07	7,11	5,98	< EG	0,16	2,89	4,07	1,17	1,07
14.10. 13:17	1,24	13,83	4,94	4,53	< EG	0,16	2,02	3,33	1,48	1,08
14.10. 13:49	1,00	13,78	4,82	5,10	< EG	0,19	2,96	4,54	1,88	1,43
14.10. 14:20	1,02	13,08	3,89	5,22	< BG	< BG	2,33	3,84	1,27	0,89
14.10. 14:52	1,19	13,38	6,71	5,74	< EG	< BG	2,13	3,31	1,35	0,85
14.10. 15:24	1,88	15,82	10,81	10,50	< BG	0,28	3,57	5,10	1,40	1,87
14.10. 15:55	1,81	15,41	5,89	6,18	< BG	0,22	3,75	5,22	1,93	1,21
14.10. 16:27	1,06	15,73	4,63	5,59	< BG	0,21	4,51	6,44	2,27	1,64
14.10. 16:59	0,97	15,61	3,95	5,59	< BG	0,26	1,90	3,56	2,08	1,53
14.10. 17:30	1,05	15,44	5,50	6,63	< BG	0,25	2,97	5,17	2,27	1,97
14.10. 18:02	1,34	12,45	8,37	5,49	< NWG	0,18	6,61	7,25	1,38	1,55
14.10. 18:34	1,81	15,37	8,58	11,08	< BG	0,25	4,74	6,33	2,49	1,50
14.10. 19:05	1,34	16,08	7,28	8,77	< BG	0,19	1,68	3,22	1,32	1,02
14.10. 19:37	13,66	23,13	65,00	39,02	0,17	0,32	6,98	8,38	2,87	2,84
14.10. 20:09	3,85	17,14	19,19	14,35	0,13	0,32	6,15	7,71	2,01	2,17
14.10. 20:40	2,38	16,15	10,13	9,56	0,14	0,37	7,97	10,17	2,16	2,20
14.10. 21:12	1,02	15,53	9,44	9,05	0,08	0,32	6,54	8,53	1,26	1,61
14.10. 21:44	3,67	15,20	15,96	9,46	< BG	0,28	9,61	12,07	1,42	2,22
14.10. 22:16	0,89	15,41	7,23	7,96	0,07	0,29	4,64	6,90	2,12	1,97
14.10. 22:47	1,47	13,77	10,90	8,43	0,07	0,22	4,73	5,56	1,43	1,23
14.10. 23:19	1,77	16,64	10,89	12,66	< EG	0,26	3,11	5,16	< NWG	1,37
14.10. 23:51	1,87	15,56	15,87	12,87	0,07	0,24	3,87	5,37	1,56	1,72
15.10. 00:22	1,05	15,55	8,84	11,23	< BG	0,22	4,75	8,05	< BG	2,16
15.10. 00:54	1,02	11,38	9,38	5,72	0,07	0,21	7,64	6,54	0,89	2,04
15.10. 01:26	1,46	15,84	12,24	13,07	0,10	0,30	9,45	12,36	2,72	3,49
15.10. 01:57	0,63	15,21	8,52	11,14	< BG	0,28	5,92	9,93	1,77	3,02
15.10. 02:29	0,92	11,49	6,15	5,11	< BG	0,22	7,99	7,65	3,15	1,66
15.10. 03:01	0,71	16,29	13,22	12,04	< BG	0,25	6,45	8,21	2,20	2,32
15.10. 03:33	0,71	16,18	8,82	10,70	0,08	0,36	11,28	13,79	3,30	3,16
15.10. 04:04	0,70	16,09	6,72	9,42	< BG	0,26	4,70	8,14	2,20	2,00
15.10. 04:36	< BG	12,33	6,73	5,13	0,09	0,20	8,24	7,44	3,16	1,98
15.10. 05:08	1,33	15,50	9,85	11,50	0,18	0,28	8,77	11,51	2,72	2,04
15.10. 05:39	< BG	15,47	5,76	10,22	< EG	0,25	3,27	7,07	1,17	1,65
15.10. 06:11	0,96	9,49	7,26	4,60	0,11	0,21	13,14	10,17	3,84	2,32
15.10. 06:43	0,67	16,53	8,03	10,77	< BG	0,23	4,04	6,19	2,01	1,69
15.10. 07:14	1,42	16,55	12,22	11,36	< BG	0,26	5,31	7,57	1,85	2,53
15.10. 07:46	0,96	15,53	11,01	11,02	0,09	0,30	5,36	7,84	2,01	2,61
15.10. 08:18	2,20	16,79	15,54	18,34	0,17	0,39	3,75	7,02	1,33	2,82
15.10. 08:49	1,32	10,65	12,34	7,36	0,10	0,25	3,68	3,90	1,79	1,44
15.10. 09:21	1,98	16,62	13,20	12,84	0,13	0,34	5,33	7,17	1,83	2,28
15.10. 09:53	1,10	16,55	5,43	7,13	0,14	0,34	6,34	9,06	2,89	2,73
15.10. 10:25	0,62	15,34	6,12	6,67	0,08	0,23	5,51	7,29	2,28	1,91
15.10. 10:56	1,02	15,67	5,16	8,33	0,06	0,26	4,05	7,58	1,52	1,70
15.10. 11:28	0,55	11,03	7,31	4,63	< BG	< BG	3,14	3,74	1,15	0,82

Tab. A24: Fortsetzung, MVA-Proben vom 12. - 16.10.1998, Gehalte in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Datum/ Uhrzeit	X-Dust Ca	X-LAB Ca	X-Dust Fe	X-LAB Fe	X-Dust Cu	X-LAB Cu	X-Dust Zn	X-LAB Zn	X-Dust Pb	X-LAB Pb
15.10. 12:00	0,59	15,65	9,95	10,67	< BG	0,26	2,74	4,71	0,43	1,12
15.10. 12:31	1,26	14,92	9,58	9,16	0,07	0,22	3,29	4,41	1,56	1,12
15.10. 13:03	0,76	17,19	5,90	7,88	< BG	0,22	2,52	3,95	1,06	0,97
15.10. 13:35	< NWG	16,32	4,45	5,96	0,10	0,25	5,61	7,06	2,03	1,59
15.10. 14:06	< NWG	17,44	3,16	5,30	0,07	0,32	4,47	7,04	2,53	2,63
15.10. 14:38	< NWG	16,49	3,65	5,18	< BG	0,17	2,52	4,47	2,02	1,88
15.10. 15:10	43,89	49,50	127,74	93,53	0,42	0,66	15,21	17,53	4,89	6,08
15.10. 15:41	13,95	25,21	67,50	51,89	0,29	0,54	12,85	14,78	3,83	4,37
15.10. 16:13	1,60	17,47	12,10	11,53	< BG	0,23	4,09	6,07	1,22	1,68
15.10. 16:45	1,27	16,81	20,58	8,77	< BG	0,25	4,27	6,22	1,41	1,95
15.10. 17:16	0,57	16,38	7,94	9,08	< BG	0,23	5,17	7,41	1,87	2,06
15.10. 17:48	1,39	15,96	11,65	9,56	0,13	0,40	10,27	12,47	1,73	3,30
15.10. 18:20	2,09	16,16	10,35	10,66	0,13	0,36	7,65	9,66	2,21	2,74
15.10. 18:52	1,47	15,94	9,28	8,39	0,13	0,32	7,26	9,56	2,50	2,49
15.10. 19:23	1,12	15,65	8,47	8,94	0,16	0,37	12,80	15,61	2,70	2,70
15.10. 19:55	< NWG	15,85	6,57	7,65	0,13	0,32	8,71	11,55	2,30	2,12
15.10. 20:27	1,29	15,47	8,39	8,33	0,11	0,30	7,76	9,53	2,58	2,36
15.10. 20:58	1,29	16,21	7,94	8,98	0,09	0,31	5,03	7,04	2,13	1,92
15.10. 21:30	1,06	16,39	9,13	8,20	< BG	0,30	7,93	9,67	2,37	2,00
15.10. 22:02	1,07	17,36	4,95	6,03	0,13	0,38	9,06	12,43	2,96	2,69
15.10. 22:33	5,12	18,97	17,37	12,07	0,09	0,31	5,47	8,74	1,32	1,99
15.10. 23:05	6,40	20,28	26,66	22,16	0,12	0,33	5,56	7,89	2,09	2,41
15.10. 23:37	3,12	17,00	15,85	16,66	0,07	0,28	5,21	6,77	1,81	2,12
16.10. 00:08	1,31	16,07	7,21	9,75	0,07	0,31	6,71	11,32	1,43	2,45
16.10. 00:40	< BG	11,01	5,15	3,68	0,07	0,22	8,00	6,96	2,69	1,51
16.10. 01:12	0,72	16,85	7,03	7,46	< BG	0,26	4,35	6,20	2,11	1,52
16.10. 01:43	< EG	16,80	4,37	6,40	< BG	0,24	4,86	7,07	2,54	2,07
16.10. 02:15	< BG	15,78	5,99	6,88	0,06	0,20	4,16	6,61	2,01	1,97
16.10. 02:47	11,30	17,92	34,45	21,22	0,07	0,26	8,57	8,77	2,05	2,22
16.10. 03:18	11,76	20,87	43,94	14,60	0,07	0,27	7,80	10,44	2,00	2,23
16.10. 03:50	3,35	16,38	17,16	11,66	0,08	0,29	4,90	6,58	1,05	1,77
16.10. 04:22	1,83	15,79	14,31	12,85	0,16	0,38	5,54	7,10	1,57	2,29
16.10. 04:54	1,39	15,66	8,17	9,88	0,12	0,35	7,80	12,14	1,79	2,92
16.10. 05:25	< BG	12,26	3,58	3,66	0,09	0,21	4,69	5,07	2,50	1,61
16.10. 05:57	0,63	16,02	6,03	7,16	0,09	0,26	4,58	6,41	2,47	1,80
16.10. 06:28	1,15	15,74	6,27	7,94	0,12	0,29	4,86	6,90	2,77	2,07
16.10. 07:00	1,05	15,31	6,33	6,88	0,08	0,26	5,31	7,26	2,13	1,62
16.10. 07:32	0,99	15,71	6,67	8,08	0,07	0,24	4,40	6,09	1,79	1,36
16.10. 08:03	1,27	15,71	6,04	7,35	< BG	0,24	2,49	4,17	1,76	1,34
16.10. 08:35	0,72	15,46	6,38	8,63	< BG	0,27	2,53	4,88	0,69	1,30
16.10. 09:07	0,82	11,36	8,78	5,70	< BG	0,20	3,10	3,43	0,65	0,93
16.10. 09:38	1,96	15,17	16,15	12,79	0,07	0,26	4,24	5,56	2,06	1,84
16.10. 10:10	1,09	15,86	8,68	9,70	0,14	0,22	5,13	7,18	2,27	2,15
16.10. 10:42	1,68	15,75	6,75	8,56	0,08	0,27	4,71	6,86	2,05	1,51

Tab. A25: MVA-Proben vom 12. - 16.10.1998, Elementgehalte ermittelt am X-LAB

Datum/ Uhrzeit	Probenvolumen [Nm ³]	S [µg/Nm ³]	Cl [µg/Nm ³]	K [µg/Nm ³]	Ni [µg/Nm ³]	As [µg/Nm ³]	Br [µg/Nm ³]
12.10. 12:54	1,957	10,13	10,03	7,29	0,15	0,31	0,25
12.10. 13:55	1,995	8,69	5,68	6,91	<BG	0,35	<BG
12.10. 14:57	2,032	3,64	4,73	3,81	<BG	0,20	<BG
12.10. 15:58	1,959	3,77	4,99	3,64	<BG	0,16	<BG
12.10. 16:59	2,064	5,52	6,98	5,19	<BG	0,22	<BG
12.10. 18:00	2,094	25,43	23,25	14,86	0,15	0,59	0,36
12.10. 19:01	2,126	7,53	10,00	6,90	<BG	0,31	<BG
12.10. 20:02	2,166	7,18	8,56	6,80	<BG	0,24	<BG
12.10. 21:03	2,131	6,25	6,96	6,06	<BG	0,20	<BG
12.10. 22:04	2,201	8,12	12,37	8,06	<BG	0,40	0,24
12.10. 23:06	2,135	5,83	10,51	6,23	<BG	0,32	<BG
13.10. 00:07	2,050	5,64	9,13	6,19	<BG	0,32	<BG
13.10. 01:08	2,005	3,77	7,43	3,96	<BG	0,16	<BG
13.10. 02:09	2,054	3,64	5,25	3,46	<BG	<BG	<BG
13.10. 03:10	2,056	4,41	5,35	4,08	<BG	<BG	<BG
13.10. 04:11	2,040	3,81	5,23	3,71	<BG	0,18	<BG
13.10. 05:12	2,634	3,01	5,46	3,40	<BG	<BG	<BG
13.10. 06:14	2,042	6,30	7,72	4,82	<BG	0,27	<BG
13.10. 07:15	2,034	5,81	7,31	5,02	<BG	0,26	<BG
13.10. 08:16	2,017	3,75	4,95	3,69	<BG	0,16	<BG
13.10. 09:17	2,065	3,19	5,59	3,64	<BG	0,17	<BG
13.10. 10:18	2,029	3,32	5,11	3,45	<BG	<BG	<BG
13.10. 11:19	2,107	3,76	4,30	3,49	<BG	<BG	<BG
13.10. 12:20	2,116	4,31	6,23	4,55	<BG	<BG	<BG
13.10. 13:21	2,057	4,44	7,54	4,48	<BG	0,22	<BG
13.10. 14:23	2,069	3,86	6,36	3,98	<BG	0,18	<BG
13.10. 15:24	2,038	5,00	7,05	4,64	<BG	0,18	<BG
13.10. 16:25	2,067	3,81	5,31	3,95	<BG	<BG	<BG
13.10. 17:26	2,048	3,97	5,64	4,04	<BG	0,17	<BG
13.10. 18:27	2,088	10,05	10,37	7,11	<BG	0,33	0,24
13.10. 19:28	2,105	9,79	13,45	8,73	<BG	0,37	0,26
13.10. 20:29	2,086	5,16	9,18	6,90	<BG	0,16	0,24
13.10. 21:30	2,044	4,32	6,50	5,46	<BG	<BG	<BG
13.10. 22:32	2,055	5,30	6,73	5,68	<BG	0,17	<BG
13.10. 23:33	2,070	3,95	5,63	4,52	<BG	<BG	<BG
14.10. 00:34	2,117	5,11	8,45	6,18	<BG	0,21	0,25
14.10. 01:35	2,049	4,12	7,96	5,31	<BG	0,22	0,22
14.10. 02:36	2,104	4,83	8,60	5,50	<BG	0,24	0,24
14.10. 03:37	2,111	4,36	8,68	5,61	<BG	0,19	0,26
14.10. 04:38	2,102	4,22	10,69	6,00	<BG	0,27	0,26
14.10. 05:39	2,071	4,38	9,29	5,54	<BG	0,27	0,22
14.10. 06:40	1,994	3,93	8,71	5,02	<BG	0,20	<BG
14.10. 07:42	2,043	6,09	8,76	5,54	<BG	0,28	0,22
14.10. 08:43	2,408	45,42	44,51	25,77	0,22	0,83	0,59

Filterbandwechsel

Tab. A25: Fortsetzung, MVA-Proben vom 12. - 16.10.1998, Gehalte ermittelt am X-LAB

Datum/ Uhrzeit	Probenvolumen [Nm ³]	S [µg/Nm ³]	Cl [µg/Nm ³]	K [µg/Nm ³]	Ni [µg/Nm ³]	As [µg/Nm ³]	Br [µg/Nm ³]
14.10. 11:10	2,175	5,15	7,58	4,65	<BG	0,20	<BG
14.10. 11:43	1,026	5,96	7,75	5,80	0,24	0,19	0,24
14.10. 12:14	1,026	5,48	6,78	5,23	0,22	<BG	0,21
14.10. 12:45	1,006	4,90	6,62	5,01	0,23	<BG	0,23
14.10. 13:17	0,988	4,42	5,17	5,01	0,22	<BG	0,22
14.10. 13:49	0,996	4,85	6,86	6,43	0,25	0,21	0,25
14.10. 14:20	0,996	4,93	6,32	5,41	0,24	0,14	0,23
14.10. 14:52	1,024	4,89	5,87	5,00	0,21	<BG	0,23
14.10. 15:24	0,914	6,80	10,11	7,34	0,27	0,26	0,28
14.10. 15:55	0,880	5,65	8,07	6,53	0,28	0,16	0,24
14.10. 16:27	0,852	6,79	8,06	7,03	0,26	0,18	0,33
14.10. 16:59	0,848	5,82	4,65	5,83	0,28	0,28	0,29
14.10. 17:30	0,888	6,92	8,01	7,14	0,27	0,32	0,31
14.10. 18:02	1,085	7,00	10,84	6,80	0,21	0,20	0,28
14.10. 18:34	0,912	7,09	9,11	7,46	0,26	0,31	0,27
14.10. 19:05	0,878	5,84	5,79	6,24	0,25	<BG	0,25
14.10. 19:37	0,911	13,93	14,20	10,94	0,28	0,40	0,37
14.10. 20:09	0,911	10,65	15,31	11,62	0,29	0,31	0,42
14.10. 20:40	0,895	9,45	19,15	14,02	0,25	0,33	0,46
14.10. 21:12	0,894	10,34	15,89	11,55	0,24	0,30	0,38
14.10. 21:44	0,911	9,84	17,86	12,05	0,23	0,35	0,37
14.10. 22:16	0,894	8,71	12,39	10,97	0,24	0,25	0,32
14.10. 22:47	1,025	7,72	10,97	9,80	0,19	0,19	0,32
14.10. 23:19	0,853	7,64	10,26	9,63	0,28	0,21	0,32
14.10. 23:51	0,902	7,89	11,38	9,79	0,27	0,32	0,32
15.10. 00:22	0,885	8,12	13,61	9,95	0,25	0,33	0,34
15.10. 00:54	1,196	7,21	11,29	8,25	0,19	0,32	0,30
15.10. 01:26	0,860	10,95	16,68	12,31	0,24	0,48	0,42
15.10. 01:57	0,893	9,06	14,59	10,35	0,24	0,40	0,38
15.10. 02:29	1,163	5,79	10,71	7,05	0,19	0,26	0,25
15.10. 03:01	0,869	8,21	12,88	9,12	0,26	0,36	0,34
15.10. 03:33	0,855	9,63	19,02	11,07	0,28	0,50	0,35
15.10. 04:04	0,845	6,82	11,16	8,33	0,26	0,35	0,30
15.10. 04:36	1,099	5,58	10,17	7,11	0,20	0,30	0,26
15.10. 05:08	0,852	7,52	16,55	10,67	0,29	0,34	0,37
15.10. 05:39	0,876	6,58	11,14	7,66	0,25	0,24	0,29
15.10. 06:11	1,408	6,07	14,39	6,98	<BG	0,17	<BG
15.10. 06:43	0,827	7,13	8,83	6,42	0,25	0,24	0,25
15.10. 07:14	0,870	8,59	9,81	7,47	0,28	0,37	0,25
15.10. 07:46	0,887	7,76	12,28	8,50	0,24	0,37	0,32
15.10. 08:18	0,935	10,41	15,07	11,54	0,22	0,41	0,39
15.10. 08:49	1,310	5,66	8,71	6,47	0,17	0,27	0,25
15.10. 09:21	0,868	8,65	13,64	9,78	0,29	0,40	0,34
15.10. 09:53	0,852	7,73	10,69	7,94	0,25	0,44	0,28
15.10. 10:25	0,894	7,24	8,60	6,56	0,23	0,31	0,25
15.10. 10:56	0,895	7,46	10,85	8,00	0,24	0,24	0,23
15.10. 11:28	1,239	4,94	6,66	5,52	0,17	<BG	<BG

Tab. A25: Fortsetzung, MVA-Proben vom 12. - 16.10.1998, Gehalte ermittelt am X-LAB

Datum/ Uhrzeit	Probenvolumen [Nm ³]	S [µg/Nm ³]	Cl [µg/Nm ³]	K [µg/Nm ³]	Ni [µg/Nm ³]	As [µg/Nm ³]	Br [µg/Nm ³]
15.10. 12:00	0,894	6,77	7,84	6,57	0,25	<BG	0,30
15.10. 12:31	0,894	5,82	7,57	6,99	0,23	<BG	0,30
15.10. 13:03	0,795	5,40	5,66	5,54	0,26	0,16	0,26
15.10. 13:35	0,812	5,20	8,63	5,98	0,24	0,25	0,24
15.10. 14:06	0,762	6,00	7,51	5,91	0,28	0,24	<BG
15.10. 14:38	0,812	6,95	4,78	5,31	0,28	0,26	0,22
15.10. 15:10	0,837	34,08	30,45	18,37	0,31	0,86	0,48
15.10. 15:41	0,871	16,69	19,51	12,39	0,27	0,57	0,34
15.10. 16:13	0,821	7,17	8,50	6,86	0,27	0,23	0,23
15.10. 16:45	0,837	7,58	10,09	6,89	0,23	0,32	0,25
15.10. 17:16	0,853	8,12	10,44	7,19	0,25	0,33	0,22
15.10. 17:48	0,869	12,84	22,13	14,47	0,24	0,51	0,43
15.10. 18:20	0,884	11,94	20,54	14,51	0,24	0,44	0,36
15.10. 18:52	0,853	10,62	17,61	12,82	0,26	0,38	0,38
15.10. 19:23	0,870	10,89	25,27	14,94	0,24	0,43	0,44
15.10. 19:55	0,871	10,24	20,24	12,89	0,24	0,29	0,37
15.10. 20:27	0,885	9,35	17,46	12,15	0,24	0,39	0,38
15.10. 20:58	0,853	8,54	12,95	10,09	0,26	0,31	0,31
15.10. 21:30	0,844	8,85	15,04	9,66	0,24	0,38	0,26
15.10. 22:02	0,786	9,57	17,23	10,44	0,28	0,44	0,32
15.10. 22:33	0,827	9,77	12,74	9,14	0,26	0,36	0,30
15.10. 23:05	0,875	12,72	15,40	11,25	0,26	0,38	0,33
15.10. 23:37	0,901	9,66	12,44	10,16	0,25	0,37	0,28
16.10. 00:08	0,870	9,16	18,23	11,42	0,27	0,39	0,28
16.10. 00:40	1,182	5,79	12,00	7,00	0,21	0,21	0,22
16.10. 01:12	0,827	7,05	10,35	7,32	0,30	0,26	0,28
16.10. 01:43	0,826	7,48	8,17	6,58	0,29	0,33	<BG
16.10. 02:15	0,875	6,41	8,15	6,00	0,25	0,31	0,21
16.10. 02:47	0,958	10,03	12,22	7,33	0,27	0,34	0,23
16.10. 03:18	0,836	10,90	16,63	9,00	0,26	0,35	0,26
16.10. 03:50	0,878	7,81	10,51	7,12	0,29	0,32	0,32
16.10. 04:22	0,901	9,01	13,88	9,70	0,26	0,37	0,39
16.10. 04:54	0,875	10,87	23,68	14,00	0,29	0,47	0,50
16.10. 05:25	1,104	5,46	9,64	6,65	0,20	0,25	0,31
16.10. 05:57	0,861	6,02	10,38	7,69	0,26	0,37	0,35
16.10. 06:28	0,870	7,21	11,11	8,50	0,27	0,31	0,41
16.10. 07:00	0,884	7,27	11,89	8,88	0,27	0,26	0,40
16.10. 07:32	0,883	6,96	9,96	7,73	0,27	0,21	0,33
16.10. 08:03	0,867	7,38	9,71	6,91	0,29	<BG	0,31
16.10. 08:35	0,918	9,55	17,89	7,56	0,28	0,21	0,35
16.10. 09:07	1,206	5,87	10,53	5,57	0,20	<BG	0,22
16.10. 09:38	0,942	8,20	11,37	7,08	0,25	0,29	0,30
16.10. 10:10	0,883	7,71	11,64	7,05	0,27	0,30	0,28
16.10. 10:42	0,916	7,49	11,44	7,06	0,25	0,26	0,29
16.10. 11:13	0,943	8,04	9,97	7,97	0,23	0,22	0,31
16.10. 11:45	0,927	8,00	8,11	7,43	0,24	0,18	0,27
16.10. 12:17	0,935	8,87	10,84	8,60	0,25	0,27	0,35
16.10. 12:48	0,925	14,01	22,01	14,64	0,24	0,52	0,71

Tab. A26: MVA-Proben vom 12. - 16.10.1998, Gehalte ermittelt an der AAS, in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Datum/ Uhrzeit	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Pb
12.10. 12:54	34,54	0,11	0,19	13,84	0,15	0,28	5,67	0,03	0,06	0,34	0,27	3,13
12.10. 15:58	32,05	0,10	0,13	6,02	0,11	0,13	4,54	0,03	0,06	0,22	0,18	1,53
12.10. 18:00	46,41	0,17	0,58	56,13	0,15	0,58	12,75	0,04	0,23	0,84	0,66	5,84
12.10. 21:03	14,88	0,09	0,15	8,15	0,10	0,31	3,61	< BG	0,08	0,21	0,06	1,30
12.10. 22:04	29,35	0,10	0,19	10,13	0,09	0,34	6,91	< BG	0,13	0,40	0,17	3,04
13.10. 07:15	30,04	0,11	0,14	9,26	0,10	0,13	4,77	< BG	0,05	0,21	0,15	1,56
13.10. 19:28	33,55	0,10	0,26	19,83	0,12	0,19	5,84	< BG	0,13	0,34	0,17	2,24
14.10. 08:43	69,11	0,18	1,21	112,43	0,11	0,82	22,01	0,04	0,37	0,99	0,50	7,89
14.10. 13:17	45,47	0,13	0,27	4,36	0,09	0,08	2,53	< BG	0,04	0,13	0,07	0,88
14.10. 19:37	72,78	0,22	0,39	32,96	0,27	0,26	7,68	< BG	0,15	0,36	0,19	2,28
14.10. 21:44	68,28	0,20	0,22	9,68	0,25	0,24	11,20	< BG	0,15	0,45	0,12	1,83
15.10. 01:26	50,59	0,13	0,37	10,76	0,13	0,67	9,30	< BG	0,10	0,51	0,20	2,92
15.10. 06:11	31,81	0,09	0,22	4,28	0,08	0,14	6,67	< BG	0,07	0,24	0,25	1,68
15.10. 14:38	63,95	0,17	0,23	5,13	0,21	0,28	4,93	< BG	0,03	0,18	< BG	1,68
15.10. 15:10	95,68	0,25	0,87	76,06	0,28	0,68	15,65	< BG	0,32	0,76	0,49	5,16
15.10. 15:41	73,71	0,22	0,61	41,41	0,20	0,42	13,55	< BG	0,15	0,51	0,31	3,56
16.10. 04:53	66,16	0,19	0,15	9,05	0,19	0,48	11,54	< BG	0,21	0,48	0,20	2,57

Tab. A27: Median-Box-Daten der MVA-Proben vom Oktober 1998, Gehalte ermittelt am X-LAB und am X-DUST, in [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Element	Minimum		unteres Quartil		Median		oberes Quartil		Maximum	
	X-LAB	X-Dust	X-LAB	X-Dust	X-LAB	X-Dust	X-LAB	X-Dust	X-LAB	X-Dust
S	3,01	n.b.	5,23	n.b.	7,02	n.b.	8,71	n.b.	45,42	n.b.
Cl	4,30	n.b.	7,52	n.b.	10,02	n.b.	12,67	n.b.	44,51	n.b.
K	3,40	n.b.	5,54	n.b.	7,01	n.b.	9,14	n.b.	25,77	n.b.
Ca	5,18	0,07	8,37	0,71	15,41	1,06	16,14	1,88	53,84	75,14
Fe	2,75	2,09	5,45	5,76	8,26	7,94	11,20	12,10	143,47	227,83
Ni	0,02	n.b.	0,02	n.b.	0,24	n.b.	0,26	n.b.	0,31	n.b.
Cu	0,02	0,01	0,17	0,01	0,23	0,06	0,28	0,10	1,00	0,83
Zn	2,03	1,68	4,44	3,14	6,20	4,64	7,66	6,34	27,47	24,99
As	0,02	n.b.	0,18	n.b.	0,26	n.b.	0,34	n.b.	0,86	n.b.
Br	0,03	n.b.	0,07	n.b.	0,26	n.b.	0,32	n.b.	0,59	n.b.
Pb	0,72	0,03	1,32	1,15	1,69	1,73	2,23	2,20	10,59	8,43

n.b. = nicht bestimmt