

Untersuchungen der Elementgehalte
luftgetragener Stäube mittels
energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Clemens Schäfer
aus Tübingen

Hamburg 1999

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker

2. Gutachter Prof. Dr. D. Rehder

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 21.12.1999

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1992 bis Februar 1997 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Dannecker danke ich herzlich für die stets wohlwollende und anregende Förderung dieser Arbeit und die gewährte Freiheit in der Gestaltung derselben.

Den Herren Dr. Olaf Haupt und Rüdiger Harmel danke ich für eine ausgesprochen kreative und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Frau Dr. M. Hamester und Frau S. Strauß danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der massenspektrometrischen Messungen.

Allen nicht namentlich genannten Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für zahlreiche Diskussionen und Anregungen sowie für das sehr gute Arbeitsklima.

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

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau und Familie für die stetige Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Instrumente und theoretische Grundlagen	3
2.1	Röntgenfluoreszenzspektrometrie	3
2.1.1	Grundlagen der Röntgenfluoreszenzspektrometrie	3
2.1.1.1	Röntgenstrahlung	3
2.1.1.2	Wechselwirkungen von Röntgenstrahlen mit Materie	7
2.1.1.3	Detektion von Röntgenstrahlung	9
2.1.2	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie	10
2.1.3	SPECTRO X-Lab Röntgenspektrometer	10
2.1.3.1	Probenhalter	13
2.1.3.2	Auswahl der Anregungsbedingungen	13
2.1.3.3	Auswertung der Spektren	15
2.1.3.4	Kalibrierung des Spektrometers	19
2.1.3.5	Fundamentalparameter zur Kalibration der EDRFA	21
2.1.3.6	Grenzen der Kalibration für dünne Schichten	25
2.2	Aerosolgenerator	29
2.2.1	Partikelgrößenverteilungen	31
2.2.2	Herstellung der Standardfilter	31
2.3	Vergleichende Untersuchungen	34
2.3.1	Aufschlussverfahren	34
2.3.2	Atommassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	35
2.3.3	Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	36
2.3.4	Atomabsorptionsspektrometrie	36
2.3.5	Ionenchromatographie	37
2.3.6	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse	37
2.4	Probenahmeneinrichtungen	38
2.5	Statistische Verfahren	38
2.5.1	Zeitreihenanalyse	38
2.5.2	Korrelationsanalyse	39
3.	Ergebnisse	40
3.1	Kalibrierung der Röntgenfluoreszenz für Membranfilter	40
3.2	Reproduzierbarkeit der Messungen	49
3.2.1	Messwertstabilität	50
3.2.2	Blindwertvariationen	51
3.2.3	Stabilität der Kalibrierungsstandards	57
3.3	Vergleich verschiedener Filtermaterialien	59
3.4	Auswertung von Messkampagnen	65
3.4.1	Elementgehalte	68
3.4.1.1	Probenahmeort Halberstadt	68
3.4.1.2	Probenahmeort Stralsund	70
3.4.1.3	Probenahmeort Eilsund	71
3.4.2	Statistische Auswertung	72
3.4.2.1	Korrelationsrechnungen	72
3.5	Methodenvergleiche	89
3.5.1	Atommassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	89
3.5.2	Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	90

3.5.3	Atomabsorptionsspektrometrie	90
3.5.4	Ionenchromatographie	91
3.5.5	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse	92
4.	Zusammenfassung der Ergebnisse	94
5.	Literatur	101
6.	Anhang	108

1. Einleitung und Problemstellung

Der Stellenwert der Umwelt und des Umweltschutzes hat sich in den letzten Jahrzehnten drastisch geändert. Die Natur ist von einer kostenfrei zu nutzenden Ressource zu einem zu schützenden Gut geworden. Diese Veränderung der Gesellschaft wurde auch durch die Umweltanalytik bewirkt, die mit immer leistungsstärkeren Analysemethoden die Ursachen der schädigenden Einflüsse der Industrie aufdeckte.

Mit der zunehmenden Industrialisierung in diesem Jahrhundert kam es zu mehreren Umweltkatastrophen, die der Öffentlichkeit jeweils die Auswirkungen drastisch vor Augen führte. Weltweites Interesse erregten die Quecksilberemissionen in Minamata, Japan, nachdem es dort zu akuten Vergiftungen kam, und weiterhin wurde nach dem Zwischenfall von Seveso, Italien, die Dioxinproblematik zu einem weltweiten Thema.

Die Analytik kann die Umwelt nicht wieder "säubern", aber mit dem Nachweis des Zusammenhanges zwischen Umweltverschmutzung und Schädigung von Natur und Mensch setzt auch die Bereitschaft ein, an den Ursachen etwas zu ändern. Dies bedeutet immer eine Reduzierung der Emissionen von Schadstoffen aus den jeweiligen Quellen und damit dann auch, teilweise erst mit deutlichem Zeitversatz, die Reduzierung der lokalen Immissionen.

Die Verringerung der Emission erreicht der Gesetzgeber durch die Festlegung von Grenzwerten. Grenzwerte machen aber nur dann Sinn, wenn es auch Messverfahren gibt, um diese zu überwachen. So ist der zulässige Grenzwert für Dioxine weniger durch die Toxizität als vielmehr durch die Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens definiert.

Da im Laufe der Jahre immer mehr Elemente und Verbindungen als toxisch oder ökotoxisch identifiziert wurden, ist der analytische Aufwand, all diese Elemente und Verbindungen zu überwachen, immer weiter gestiegen. Dies macht den Einsatz von variablen Multielementverfahren sinnvoll, die in der Lage sind, mehrere oder viele dieser zu überwachenden Parameter gleichzeitig und kostengünstig zu messen. Die energie-dispersive Röntgenfluoreszenz stellt ein solches Multielementverfahren für die Elementanalytik dar. Die Bereiche der Verbindungen bleiben der Röntgenfluoreszenz verwehrt, da das Anregungsprinzip auf der Fluoreszenz von inneren Elektronen beruht, die ihrerseits kaum von den Valenzelektronen beeinflusst werden.

Die Bedeutung der Aerosole auf die Umweltverschmutzung zu reduzieren ist jedoch eine nicht zulässige Vereinfachung. Die anthropogenen Emissionen sind vom Massenanteil her ohnehin unbedeutend, wenngleich eine Vielzahl von Elementen lediglich aus diesen Quellen stammt. Weltweit stammen etwa 90% der partikulären Emissionen aus natürlichen Quellen wie der Erdkruste (Aufwirbelung von Bodenpartikeln und Gesteinserosion), des biologischen Materials (Pollen und Sporen) sowie der Ozeane (Seaspray). Diese natürlichen Aerosole sind immer präsent und stellen einen natürlichen Untergrund dar, der bei jeder Beprobung von natürlichen Aerosolen berücksichtigt werden muß.

Neben dem möglichen Transport von Schadstoffen in die Umwelt gibt es auch einen Einfluss der Aerosole auf das Weltklima. Durch Streuung und Reflektion an Partikeln wird weniger Sonnenstrahlung bis zur Erdoberfläche gelangen, so dass es einen sogenannten "Whitehouse"-Effekt gibt, der dem bekannteren "Greenhouse"- oder "Treibhaus"-Effekt, der verstärkten Aufheizung der Erdatmosphäre durch sogenannte Treibhausgase, entgegenwirkt.

Auch für die Untersuchung dieser Problematiken bietet sich die Röntgenfluoreszenzanalyse als Verfahren an, da neben den toxischen Elementen auch eine Vielzahl von geogenen Elementen mit gemessen werden können. Da die Messzeit bei der energie-dispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie nicht von der Anzahl der zu bestimmenden Elemente beeinflusst ist, können neben den anthropogenen Elementen auch die von der toxikologischen Seite her unwichtigen Elemente mit gemessen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Verfahren für die Analyse einer Vielzahl von toxischen und ökotoxischen Elementen in den partikulären Bestandteilen der Luft erarbeitet werden. Daneben sollten auch die anderen, der Röntgenfluoreszenzanalytik zugänglichen Bestandteile der Aerosole mitbestimmt werden.

Da die Elementgehalte selbst an den Emissionsquellen zu niedrig für eine direkte Analyse sind, muss eine Anreicherung vorgenommen werden. Diese geschieht für Aerosole entweder durch Impaktion oder durch Filtration. Die Impaktion führt im Allgemeinen zu einer punktförmigen Abscheidung, da das Gas durch eine Düse hindurch beschleunigt und dann umgelenkt wird. Die so entstehenden Abscheidungen sind für die Röntgenfluoreszenzspektrometrie ohne Fokussierung der anregenden Strahlung ungeeignet. In dieser Arbeit wurde daher nur die Filtration der Luft als Sammelverfahren eingesetzt, damit hinreichend große, homogen belegte Filter beaufschlagt werden konnten.

2. Instrumente und theoretische Grundlagen

2.1 Röntgenfluoreszenzspektrometrie

2.1.1 Grundlagen der Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Zur Erläuterung der wesentlichen Bestandteile eines Röntgenfluoreszenzspektrometers und der verschiedenen Einflüsse, die bei der Bewertung der Spektren eine Rolle spielen, folgen wir dem Weg der Röntgenstrahlen durch das Gerät.

2.1.1.1 Röntgenstrahlung

Mit Röntgenstrahlung wird der Abschnitt des elektromagnetischen Spektrums bezeichnet, der zwischen ca. 50 eV und 100 keV (das entspricht Wellenlängen von 0.01 bis 25 nm) liegt. Die Übergänge zu den angrenzenden Spektralbereichen mit niedrigerer (Ultraviolette Licht) und höherer Energie (Gammastrahlung) sind fließend. Die Energiebereiche sind in Abbildung 1 dargestellt.

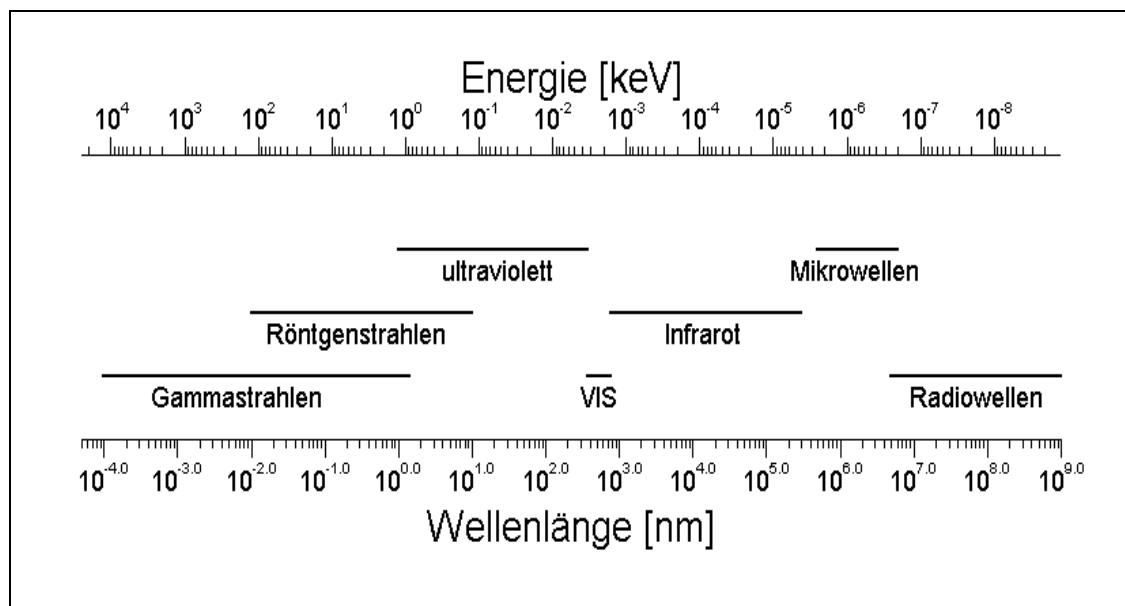


Abb. 2: Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung

Die charakteristische Röntgenstrahlung tritt auf, wenn durch energiereiche Strahlung oder Teilchen Elektronen aus inneren Schalen herausgeschlagen werden und diese Lücken von Elektronen äußerer Schalen besetzt werden. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Schalen wird in Form von Röntgenquanten emittiert. Die Strahlung wird entsprechend der Schale, aus der das Elektron entfernt wurde, als K-, L-, M-, ... -Strahlung bezeichnet. Da die Lücke aus verschiedenen äußeren Orbitalen aufgefüllt werden kann, gibt es für jede Schale verschiedene Übergänge und somit mehrere Linien. In Abbildung 3 ist eine schematische Übersicht dieser Prozesse zu sehen.

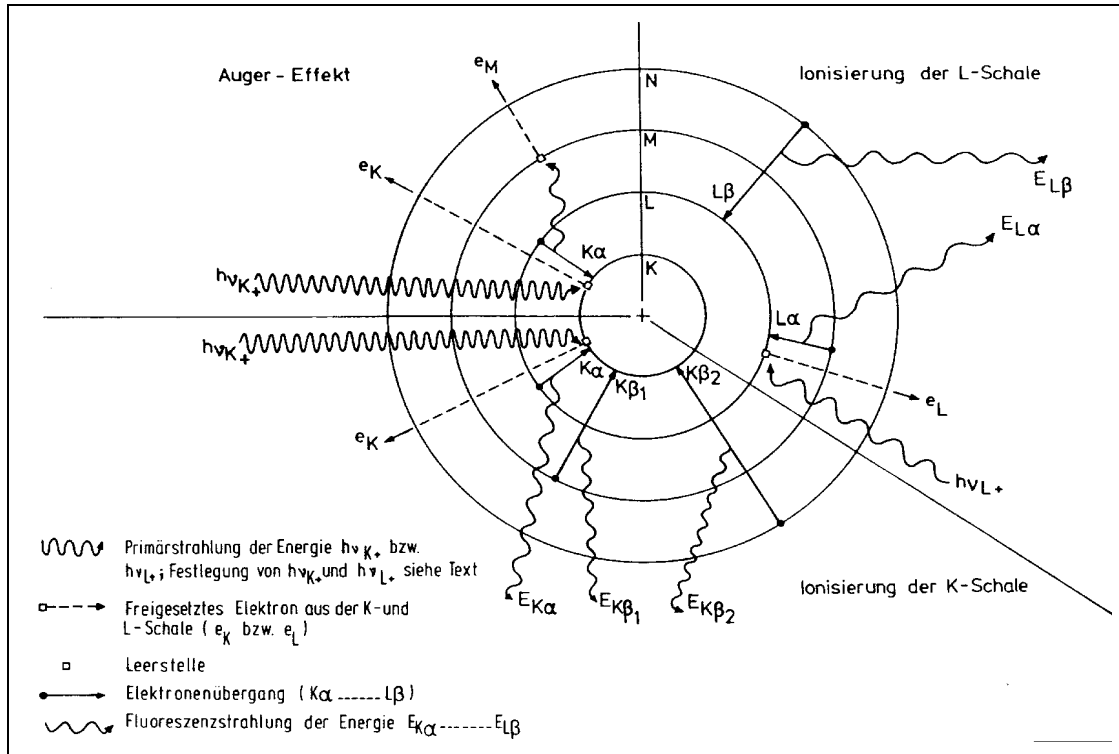


Abb. 3: Schematische Übersicht der Prozesse bei der Röntgenfluoreszenz (aus: HAHN-WEINHEIMER et al.(1995))

Die Wellenlänge der emittierten Strahlung ist von dem jeweiligen Elektronenübergang abhängig. Die Energieniveaus der beteiligten Orbitale werden von der Kernladungszahl des Atoms bestimmt, so dass die emittierte Strahlung der Ordnungszahl proportional ist. Dies wurde von MOSELEY für die K_{α} -Linien gezeigt und kann als MOSELEY-Gerade formuliert werden:

$$\frac{1}{\lambda} = \text{const.} (Z - \sigma^*)^2 \quad (1)$$

wobei σ^* die Abschirmkonstante darstellt. Die bei MOSELEY noch als eine Konstante aufgeführte Größe kann genauer beschrieben werden, so dass sich die Formel wie folgt ergibt:

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

Hierbei bezeichnet R_H die RYDBERG-Konstante und n_1 bzw. n_2 die Hauptquantenzahl der am Elektronenübergang beteiligten Orbitale.

Nach den Dipol-Auswahlregeln sind nicht alle theoretisch möglichen Elektronenübergänge erlaubt. Zulässig sind nur die Übergänge, bei denen sich die Hauptquantenzahl n um mindestens 1 und zusätzlich die Drehimpuls-Quantenzahl l um ± 1 ändert. Die erlaubten Übergänge und die daraus resultierenden emittierten Energien sind in Abbildung 4 zu sehen.

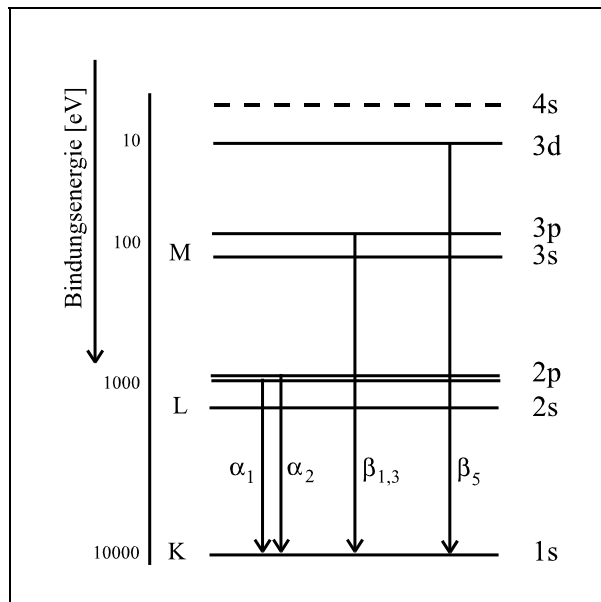


Abb. 4: Einige der erlaubten Elektronenübergänge und die Nomenklatur der resultierenden Linien

Üblicherweise wird die SIEGBAHN-Notation zur Bezeichnung der Linien verwandt. Die Linien werden dabei nach dem Element und der Schale, in der die Elektronenlücke erzeugt wurde, bezeichnet. Zusätzlich gibt es noch Indizes für die Unterteilung der Linien. In der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz sind $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$, sowie $K\beta_{1,3}$ und $K\beta_5$ für eine Vielzahl von Elementen nicht unterscheidbar und werden daher zusammengefasst. Historisch wird mit α jeweils die intensitätsstärkste Linie und mit β die nächstschwächere bezeichnet.

In einem Röntgenfluoreszenzspektrometer können mehrere Quellen der Anregung zum Einsatz kommen. Die Proben können mit Partikeln oder Röntgenstrahlen angeregt werden. Bei den Partikeln gibt es zum einen die Particle Induced X-ray Emission (PIXE) und zum anderen die Anregung mit Elektronenstrahlen (Microsonde, ESA). Bei Röntgenstrahlen gibt es neben den weit verbreiteten Röntgenröhren radioaktive Isotopenquellen und die Synchrotronstrahlung als mögliche Varianten.

Wenn man eine Röntgenröhre zur Anregung nutzt, kann man neben der charakteristischen Strahlung des Anodenmaterials (üblich sind Rh, Ag, Cu, Mo, W) auch die Bremsstrahlung ausnutzen. Bremsstrahlung tritt auf, wenn Ladungen in einem elektrischen Feld beschleunigt werden. Das Bremsstrahlungsspektrum hängt von der Geschwindigkeit der Elektronen (und damit von der Beschleunigungsspannung in der Röhre) ab. Die Bremsstrahlung ist zusätzlich von den charakteristischen Linien überlagert, wie die Spektren in Abbildung 5 zeigen. Die hochenergetische Kante des Bremsstrahlungsspektrums läßt sich nach

$$\lambda_{\min} = \frac{h \nu}{V_o} = \frac{1239.6}{V_o} \quad (3)$$

berechnen. Die spektrale Häufigkeitsverteilung wird durch die KRAMERSche Formel beschrieben:

$$I(\lambda)d\lambda = \text{const } i Z \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right) \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (4)$$

$I(\lambda)$ stellt dabei die Intensitätsdichte und $I(\lambda)d\lambda$ die spektrale Intensität dar, die vom Röhrenstrom i , der Ordnungszahl Z des Anodenmaterials und der Beschleunigungsspannung V_0 abhängt. Die gesamte Intensität ergibt sich aus dem Integral über alle Wellenlängen. Die Einheit der Intensitätsdichte ist $\text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$, kann aber leicht in $\text{s}^{-1} \text{eV}^{-1}$ umgerechnet werden.

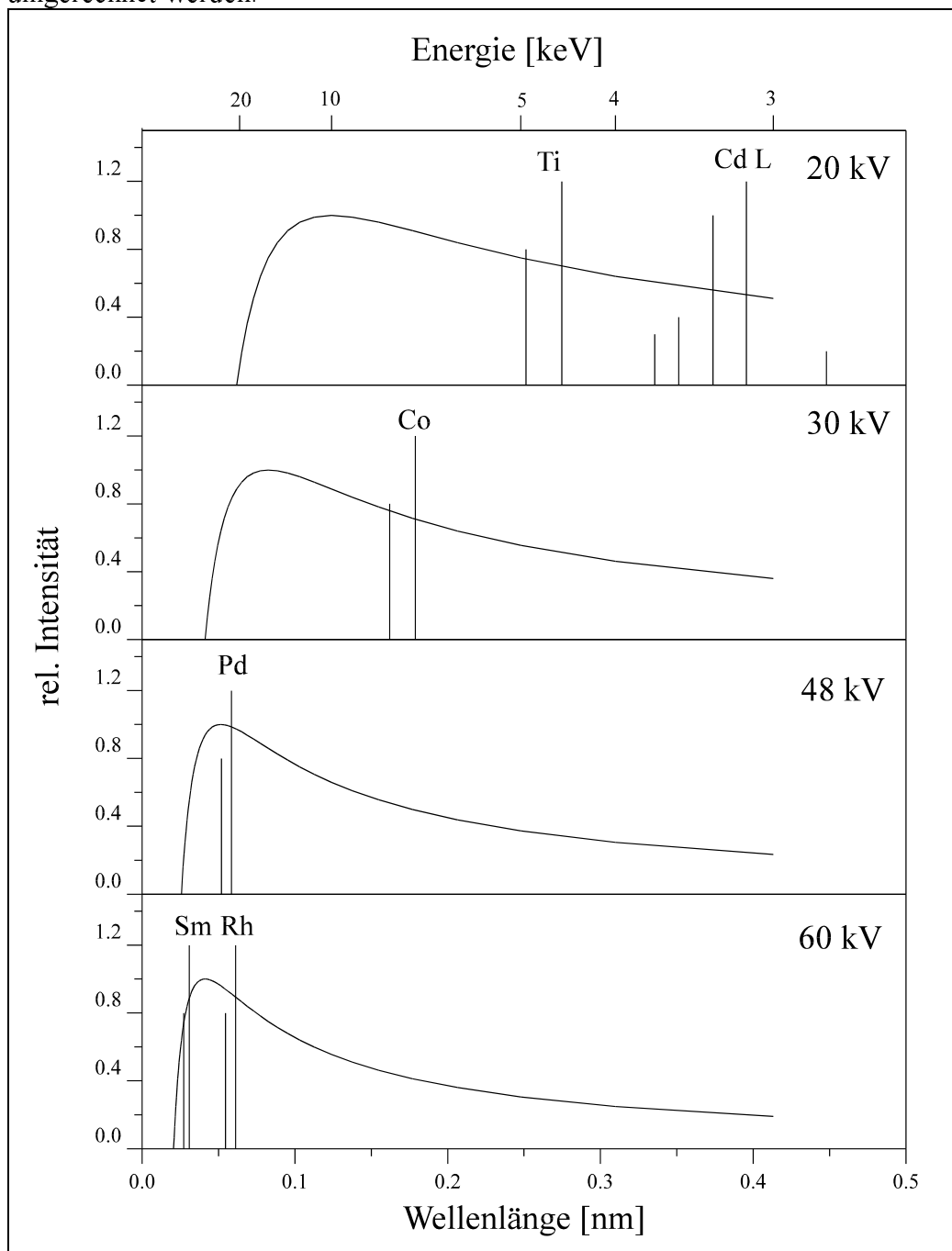


Abb. 5: Bremsstrahlungsspektren für verschiedene Röntgenröhren

Dargestellt sind die Bremsstrahlungsspektren für verschiedene Beschleunigungsspannungen, die beim SPECTRO X-Lab zum Einsatz kommen (siehe auch Kapitel 2.1.3). Zusätzlich sind die charakteristischen Linien einiger Elemente eingetragen, die als Sekundärtargets eingesetzt werden. Es wird deutlich, dass man mit der charakteristischen Strahlung einer Rhodiumröhre Samarium nicht anregen könnte, dies aber über die hochenergetische Bremsstrahlung gelingt. Entsprechend ist für die leichteren Elemente eine so niedrige Beschleunigungsspannung zu wählen, dass die Rhodium-K-Linien nicht mehr angeregt werden und somit nur ein "weiches" Bremsstrahlungsspektrum und die Rhodium-L-Linien zur Anregung zur Verfügung stehen.

2.1.1.2 Wechselwirkungen von Röntgenstrahlen mit Materie

Röntgenstrahlung kann auf verschiedene Arten mit Materie in Wechselwirkungen treten. Zum einen gibt es die erwünschte Anregung innerer Elektronen, die zur Röntgenfluoreszenz führt, zum anderen eine Reihe von Prozessen, die in Konkurrenz dazu stehen. Die Photonen können gestreut werden, wobei man die kohärente (RAYLEIGH) und die inkohärente (COMPTON) Streuung unterscheidet. Bei der kohärenten Streuung wird die Energie der Strahlung nicht geändert. Bei der COMPTON-Streuung wird ein Teil der Energie auf ein Elektron übertragen, womit sich neben dem Vektor der Strahlung auch die Energie verändert. Dieser Prozeß entspricht den Regeln des elastischen Stoßes, so dass die Energieänderung der Photonen vom Winkel der Streuung abhängt. Da für die Fluoreszenzspektrometrie nur die Photonen von Interesse sind, die im Detektor nachgewiesen werden können, und der Winkel der Streuung durch die Geometrie des Gerätes vorgegeben ist (beim SPECTRO X-Lab: 90°), kann die Energieverschiebung für die COMPTON-Streuung nach Formel 5 berechnet werden.

$$\Delta E = E_0 \left(1 - \frac{1}{1 - 0.001957E_0 (1 - \cos 90^\circ)} \right) \quad (5)$$

Die Röntgenquanten können neben den inneren auch äußere Elektronen anregen oder aus dem Atom entfernen (Photoeffekt). Kommt es zu der erwünschten Entfernung eines inneren Elektrons, so kann diese Lücke durch Elektronen aus verschiedenen Schalen wieder aufgefüllt werden, was verschiedene Energien der emittierten Photonen zur Folge hat.

Die Energie, die beim Besetzen der Leerstelle in der inneren Schale frei wird, kann auch in Form eines Elektrons abgegeben werden (AUGER-Effekt), wobei ein zweifach ionisiertes Atom zurückbleibt. Das emittierte Elektron wird als AUGER-Elektron bezeichnet. Dieser Effekt tritt vor allem bei leichten Elementen auf und führt zu einer Verringerung der Fluoreszenzausbeute. Die Fluoreszenzausbeute ist als das Verhältnis der emittierten Fluoreszenzquanten zu der Anzahl erzeugter Lücken definiert.

Insgesamt wird die anregende Strahlung somit abgeschwächt. Da die Einzelprozesse schwer zu trennen sind, werden sie im allgemeinen in dem Massenschwächungskoeffizienten (MSK, μ/ρ) zusammengefaßt. Dieser beschreibt die Abschwächung der Röntgenstrahlung durch eine Schicht einer Dicke x nach dem BEERSchen Gesetz:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho x} \quad (6)$$

Der MSK ist sowohl von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung als auch von dem untersuchten Element abhängig. Der Hauptanteil der Abschwächung erfolgt aufgrund von Photoeffekten und der Anregung zur Fluoreszenz. Daher hat der Verlauf des MSK in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung keinen stetigen Verlauf, sondern einige Kanten. Diese treten immer dann auf, wenn die anregende Strahlung nicht mehr ausreicht, um das zu untersuchende Element zur Fluoreszenz anzuregen. Der MSK nimmt dann ab und die Durchlässigkeit für Strahlung dieser Wellenlänge nimmt zu. Der Verlauf des MSK in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist für Eisen in Abbildung 6 dargestellt.

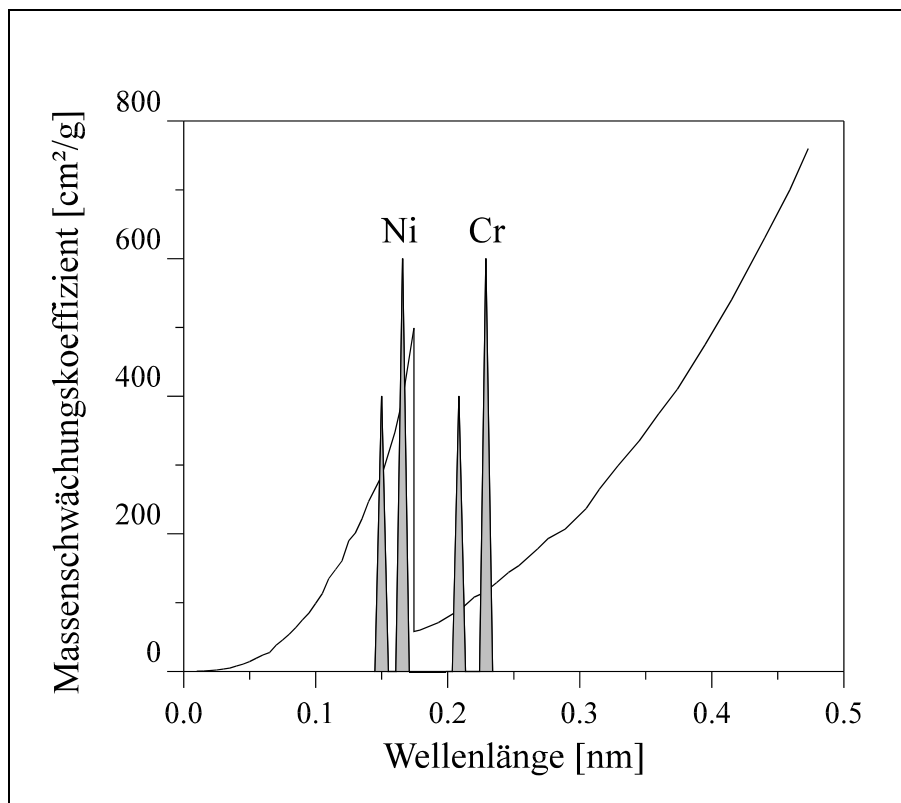


Abb. 6: Abhängigkeit des Massenschwächungskoeffizienten (μ/ρ) von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, Dargestellt ist der MSK für Eisen sowie die Fluoreszenzlinien von Nickel und Chrom.

Zur Anregung eines Elementes kann nur der Anteil der Fluoreszenzstrahlung genutzt werden, der von der Probe absorbiert wird. Dies wird mit dem Überlappungsintegral von MSK und anregender Strahlung beschrieben (siehe Abbildung 7). Man kann erkennen, dass die Anregung um so effektiver wird, je dichter die anregende Strahlung an der Absorptionskante des Elementes liegt.

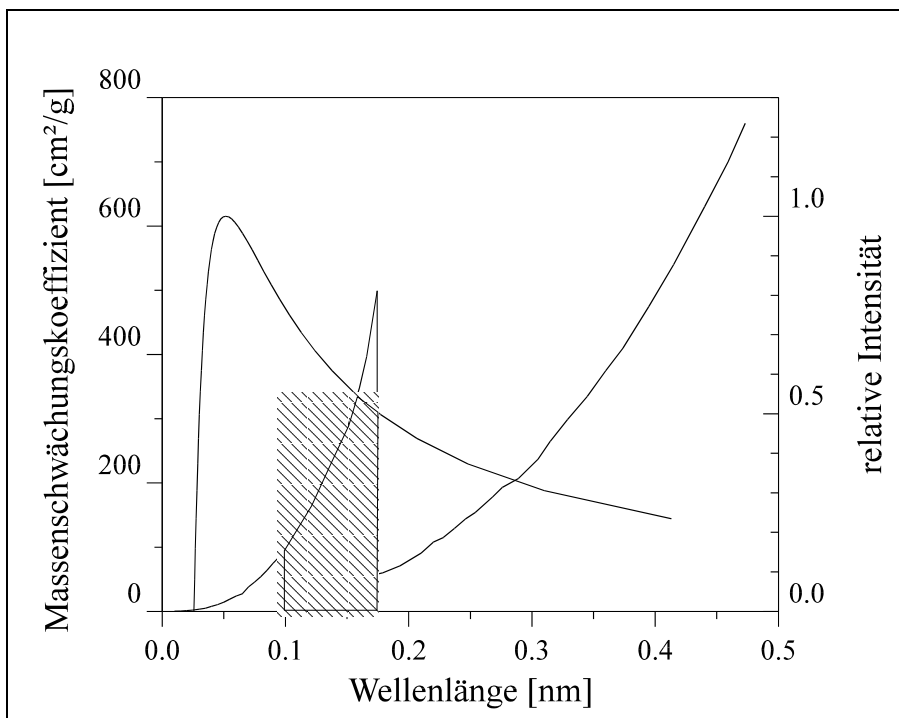


Abb. 7: Überlappungsintegral der anregenden Strahlung und des Massenschwächungskoeffizienten für Eisen

Ist die anregende Strahlung zu kurzwellig (hochenergetisch), so gibt es kaum noch Wechselwirkungen mit dem Analyten und damit auch eine sehr schlechte Anregung. Liegt die Wellenlänge der anregenden Strahlung jedoch oberhalb der Absorptionskante, so wird der Analyt überhaupt nicht mehr angeregt, da die Energie nicht mehr ausreicht, ein Elektron aus der K-Schale zu entfernen.

2.1.1.3 Detektion von Röntgenstrahlung

Für die Detektion der Röntgenstrahlung sind verschiedene Verfahren geeignet. Die Photoplatte, die zusammen mit dem Leuchtschirm als erster Detektor eingesetzt wurde, ist zwar in der Lage Röntgenstrahlung zu detektieren, eine Quantifizierung ist aber schwer möglich. Moderne Detektoren liefern ein elektrisches Signal, welches in einer Beziehung zur Zahl und Wellenlänge der einfallenden Röntgenquanten steht. Hierfür stehen drei verschiedene Systeme zur Auswahl:

- Durchflußzähler
- Szintillationszähler
- Halbleiterdetektor

Im Durchflußzähler werden die Ladungsimpulse durch Ionisation des Zählrohrgases, im Szintillator durch Umwandlung der im Kristall erzeugten Lichtblitze in einem Photomultiplier und im Halbleiterdetektor durch die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren im Halbleiter erzeugt. Die drei Detektoren unterscheiden sich in ihrer Energie- und Zeitauflösung.

Für die energiedispersive Röntgenfluoreszenz (EDRFA) benötigt man einen Detektor, bei dem zwischen den Energien der einfallenden Photonen unterschieden werden kann. Dies ist hauptsächlich bei den Halbleiterdetektoren gegeben. Am gebräuchlichsten sind Lithium-gedriftete Siliciumdetektoren (Si(Li)-Detektoren). In Abb. 8 ist der Aufbau eines solchen Detektors skizziert.

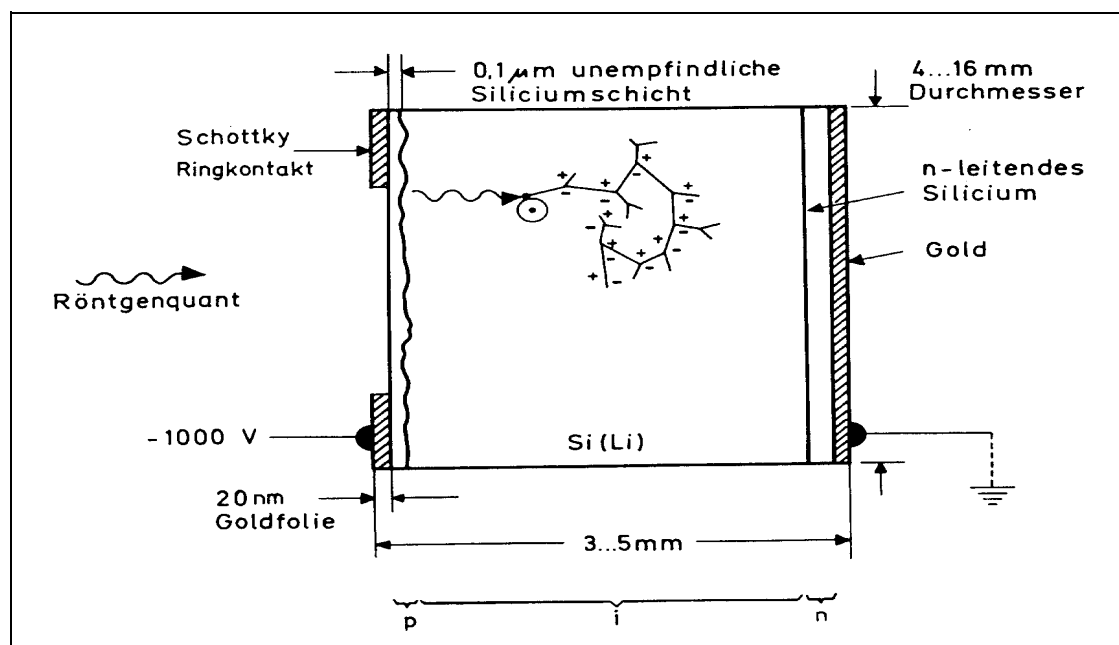


Abb. 8: Si(Li)-Detektor (aus: HAHN-WEINHEIMER et al. (1995))

Durch die einfallenden Röntgenquanten werden Elektron-Loch-Paare im Halbleitermaterial erzeugt, die von einer angelegten Spannung von ca. 1000 V schnell abgezogen werden. Der fließende Strom ist proportional zur Anzahl der erzeugten Paare und somit auch proportional zur Energie der einfallenden Photonen. Durch die anliegende hohe Spannung wird eine kurze Totzeit bewirkt und somit die Zählrate des Detektors mitbestimmt.

2.1.2 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Bei den Röntgenfluoreszenzspektrometern unterscheidet man wellenlängendispersive und energiedispersive Geräte. Bei den wellenlängendispersiven Spektrometern wird die Fluoreszenzstrahlung an Kristallen (Analysatorkristalle) gemäß der BRAGGSchen Gleichung gebeugt und die Intensität der unterschiedlichen Energien dann bei unterschiedlichen Winkeln gemessen. Die energiedispersive Röntgenfluoreszenz nutzt dagegen einen energieempfindlichen Detektor, der die Energie der einfallenden Quanten bestimmt und diese dann an einen Vielkanalanalysator weitergibt.

2.1.3 SPECTRO X-Lab Röntgenspektrometer

In der vorliegenden Arbeit wurden die Messungen mit einem energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer Spectro X-Lab der Firma SPECTRO A. I. durchgeführt. Die gerätespezifischen Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Geräteparameter des Spectro X-Lab

Röntgeneratore	SEIFERT ID 3000		
Spannung	8-60 kV	Strom	1-80 mA
Absolutgenauigkeit	$\pm 2 \%$	Absolutgenauigkeit	$\pm 1 \%$
Stabilität	$\pm 0.01 \%$	Stabilität	$\pm 0.01 \%$
Röntgenröhre			
Anode	Titan-beschichtetes Rhodium		
Dauernennleistung	2 kW		
Austrittsfenster	0.5 mm Be		
Si (Li)-Detektor			
Aktive Fläche	20 mm ²		
Effektive Dicke	3 mm		
Be-Fenster	10 μ m		
Energieauflösung	<150 eV		

Das eingesetzte Röntgenfluoreszenzspektrometer regt die Proben nicht direkt mit der Strahlung der Rhodium-Röhre an, sondern nutzt Sekundärtargets und Polarisatoren, um für verschiedene Fragestellungen und Elemente optimale Messbedingungen zu erhalten. Die verschiedenen Sekundärtargets und die Grundeinstellungen des Gerätes für diese Targets sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Targets und Messbedingungen des Spectro X-Lab

Target	Filter	Spannung [kV]	Strom [mA]	Auszuwertende Elemente	Probenart	Beschreibung
Al ₂ O ₃	Ta	60	30	39-71	Pellets	Polarisator
B ₄ C	Pd	45	30	26-38 (K-Serie) 72-92 (L-Serie)	Pellets	Polarisator
Cd-L		20	30	11-17	Filter, Pellets	Sekundärtarget
Co	Fe	30	30	19-25	Filter, Pellets	Sekundärtarget
Pd	-	45	20	-	Pellets	Bestimmung der COMPTON-Streuung
Pd	Pd	48	30	26-38 (K-Serie) 72-92 (L-Serie)	Filter	Sekundärtarget
Si	-	20	20	11-13	Optional für Filter, Pellets	Sekundärtarget
Sm	Sm	60	30	39-71	Filter	Sekundärtarget

Es werden nicht alle Targets bei jeder Messroutine genutzt. Eine Messroutine besteht üblicherweise aus 4-5 Einzelmessungen. Die Polarisatoren werden für Proben benutzt, bei denen eine Absenkung des Untergrundes eine Verbesserung der Nachweisgrenzen bewirkt. Dies ist bei Pellets (Pulverpresslingen) von Boden und Gesteinen der Fall.

Die angegebenen Ströme geben die Startwerte der Messungen an. Die für die Messung wirklich genutzten Einstellungen werden von der Steuersoftware so festgelegt, dass die Totzeit des Detektors, also die Zeit in der die Nachweiselektronik mit der Verarbeitung von Signalen beschäftigt ist und somit keine weiteren Photonen detektiert werden können, ca. 55% beträgt. Für die Messungen von Filtermaterialien ist diese Totzeit meist nicht zu erreichen, so dass der maximal mögliche Strom gewählt wird.

Die Geometrie der Strahlengänge, die für die Polarisation mittels BARKLA-Streuung wichtig ist, ist in Abbildung 9 skizziert.

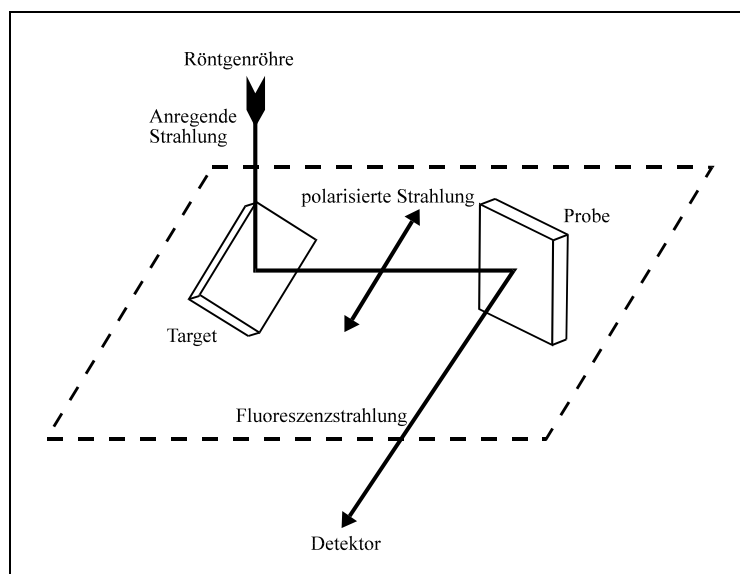


Abb. 9: Kartesische Geometrie des Strahlengangs

Die Polarisation wird durch BARKLA-Streuung an amorphen Targets erreicht. Der höchste Grad der Polarisierung tritt dabei in einem Winkel von 90° zur einfallenden Strahlung auf. Durch die Öffnungswinkel der Blenden von Röhre und Detektor sind maximale Polarisationsgrade von ca. 90% zu erreichen (BRUMME 1990). Linear polarisierte Strahlung kann nicht in Richtung ihres Schwingungsvektors hin gestreut werden, so dass die linear polarisierte, anregende

Strahlung an der Probe nicht in den Detektor gestreut werden kann (was aus der kartesischen Geometrie folgt, siehe Abbildung 9). Dies hat eine deutliche Verringerung des Untergrundes zur Folge, was wiederum die Nachweisgrenzen deutlich verbessert (BRUMME et al. 1990). In Abbildung 10 sind Spektren der Standardreferenzprobe BCR-186 (Pig Kidney) bei Anregung mittels Polarisator und direkter Anregung im Vergleich dargestellt.

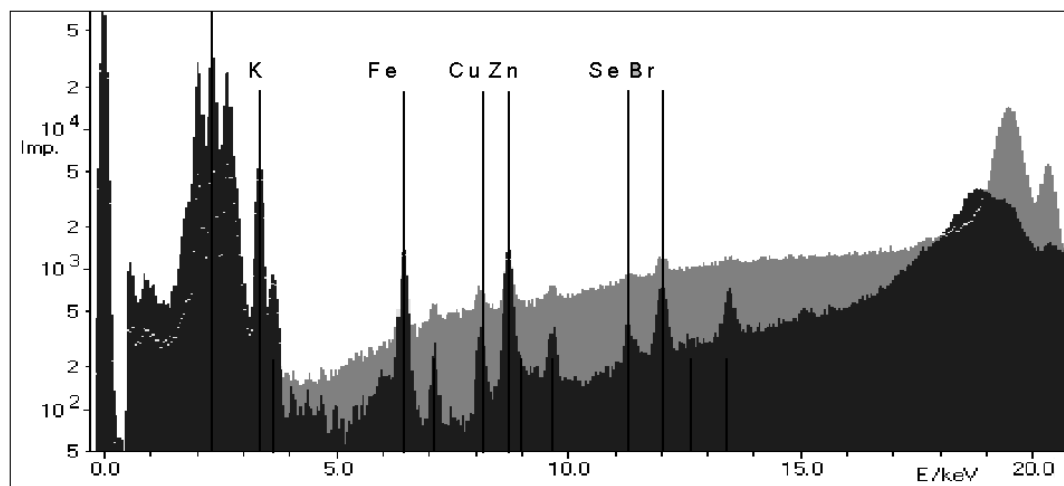


Abb. 10: Vergleich von Spektren einer Gesteinsprobe bei Anregung mit Borcarbid-Target als Polarisator (dunkel) und mit Direktanregung (hell)

Während der Untergrund abgesenkt wurde (die Zählrate ist logarithmisch aufgetragen), verändern sich die Peakhöhen der Signale kaum. Die Folge ist ein besseres Signal zu Untergrund-Verhältnis und damit die verbesserte Nachweisstärke des Gerätes.

2.1.3.1 Probenhalter

Das EDRFA-Spektrometer X-Lab der Firma SPECTRO A. I. ist mit einem Probenhalter für 18 Proben ausgestattet, bei dem jede einzelne Position zusätzlich noch rotieren kann, um Inhomogenitäten der Proben auszugleichen.

In diesen Probenhalter werden die Proben mit einem Durchmesser von 32 mm in Aluminiumbechern eingesetzt. Für die Messung von aerosolbeladenen Filtermaterialien ist es notwendig, diese dünnen und leichten Filme in ihrer Position zu fixieren. Zum einen, um die Meßgeometrie festzulegen und einzuhalten, zum anderen, um zu vermeiden, dass die Proben beim Belüften der Probenkammer herumfliegen.

Zur Fixierung wurden Polypropylen Spannringe in diese Aluminiumbecher eingesetzt und die Filter damit festgeklemmt. Die Probenhalter, Filter und Klemmringe sind in Abbildung 11 schematisch dargestellt.

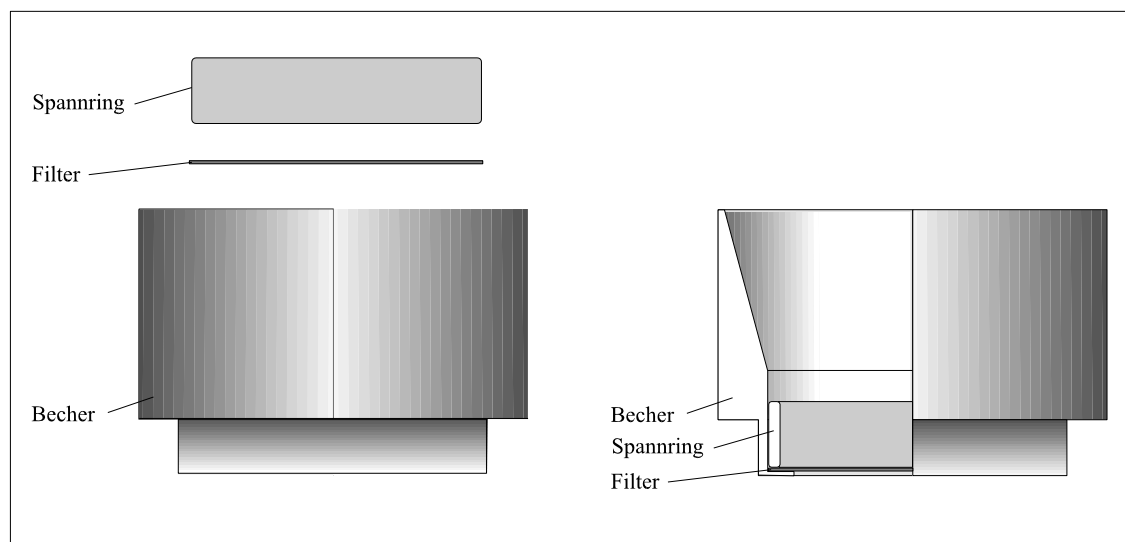


Abb. 11: Schema des Probenhalters und des Spannrings für die Messung von Filtermaterialien

2.1.3.2 Auswahl der Anregungsbedingungen

Für die Bestimmung von Aerosolen auf Filtern spielt die Absenkung des Untergrundes nur eine untergeordnete Rolle. Die dünnen Membranfilter mit einem Flächengewicht von ca. 10 mg/cm^2 führen ohnehin kaum zu einer Streuung der anregenden Strahlung. Hier haben die Zählraten der Elementpeaks einen entscheidenderen Einfluss auf die Nachweisgrenzen als die Höhe des Untergrundes. In Abbildung 12 ist sowohl ein Spektrum mit einem Korund-Polarisationstarget (Vordergrund), als auch ein Spektrum mit Samarium-Sekundärtarget (Hintergrund) abgebildet. Als Probe diente ein mit urbanem Aerosol

belegter Cellulosemischesterfilter der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL ME 25. In den Spektren sind jeweils die Zählraten gegen die Kanäle bzw die Energien aufgetragen.

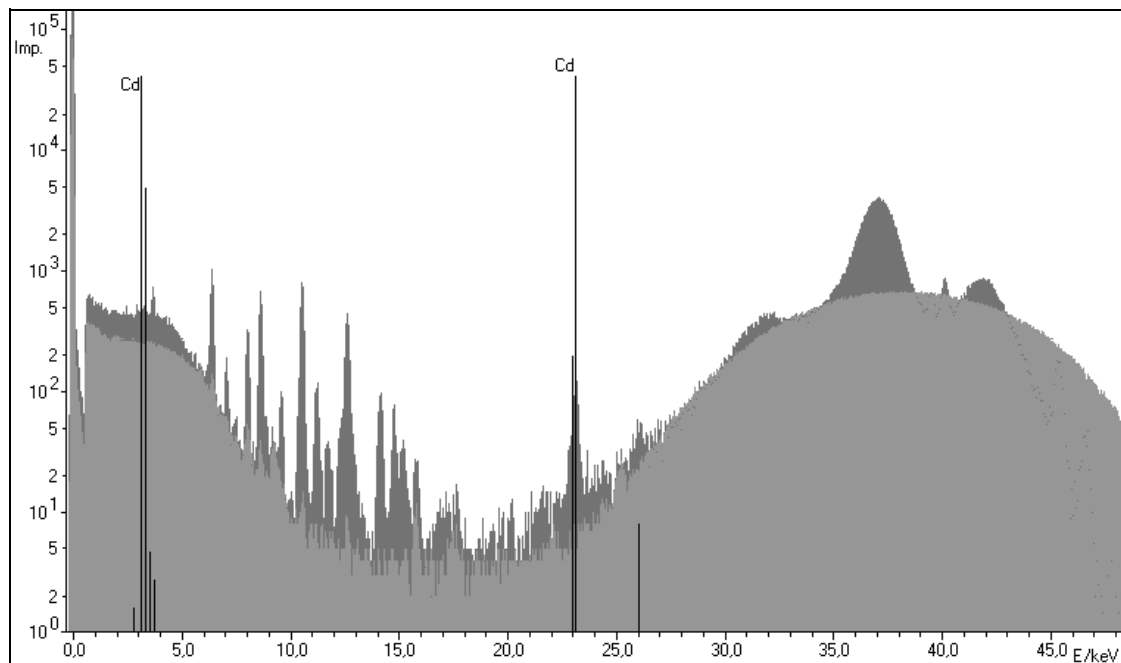


Abb. 12: Vergleich von Spektren einer Filterprobe mit Korund-Polarisator (dunkel) und mit Sm-Sekundärtarget (hell)

Es wird deutlich, dass für die meisten Elemente, die in diesem Messbereich (15-35 keV) ausgewertet werden, der Untergrund der Spektren keine Rolle spielt. Die Peakfläche ist aber bei der Anregung mit Sekundärtargets wesentlich größer. Lediglich bei Barium ($K\alpha = 32.19$ keV) überwiegt der Einfluss des hohen Untergrundes, was sich in einer hohen Nachweisgrenze ausdrückt.

Aus den Peakflächen, der bekannten Konzentration C_i und der Höhe des Untergrundes kann für kleine Gehalte nach der Formel

$$NWG_i = \frac{C_i \cdot 3 \cdot \sqrt{\text{Impulse}_{\text{Untergrund}}}}{\text{Impulse}_i} \quad (7)$$

eine Nachweisgrenze (NWG) berechnet werden. Diese sind für die verschiedenen Messbedingungen und Proben in Tabelle 3 exemplarisch für einige Elemente aufgelistet.

Tabelle 3: Nachweisgrenzen für unterschiedliche Anregungsbedingungen

Element	Pellet		Filter	
	Sm-Target [$\mu\text{g/g}$]	Al_2O_3 - Polarisator [$\mu\text{g/g}$]	Sm-Target [ng/cm^2]	Al_2O_3 - Polarisator [ng/cm^2]
Rb	5,10	3,21		
Sr			7,45	17,4
Mo	1,60	0,96		
Cd			3,69	9,84
Sn	1,67	0,99		
Ba	1,38	1,17		

Wie zu erwarten, ist das Polarisationsziel Korund (Al_2O_3) immer dann überlegen, wenn durch die polarisierte Röntgenstrahlung der Untergrund reduziert werden kann. Für die Filter ergeben sich mit dem Sekundärziel zwar auch höhere Untergründe, die aber durch eine verbesserte Anregung mehr als kompensiert werden.

2.1.3.3 Auswertung der Spektren

Da bei einem energiedispersiven Spektrometer das gesamte Spektrum auf einmal aufgenommen wird und somit die Linien aller in der Probe enthaltenen Elemente zusammen mit den Störungen des Detektors anfallen, ist der Auswertung der Spektren besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Sie wird durch den komplexen Untergrund, die gestreute anregende Strahlung und diverse Verfälschungen der Signale im Detektor erschwert. In den Abbildungen 13, 14, 15 und 16 sind exemplarisch Spektren von urbanen Aerosolen zu sehen, wobei die Messbedingungen in Tabelle 4 aufgelistet sind. Zum Vergleich wurde jeweils ein Spektrum eines Blindfilters mit dargestellt. Die Blindfilterspektren wurden jeweils an der niederenergetischen Schulter des anregenden Peaks an das Aerosolspektrum angepasst. In Abbildung 13 ist die Anregung mit dem Palladium-Target, in Abbildung 14 mit dem Samarium-Target, in Abbildung 15 mit dem Cobalt-Target und in Abbildung 16 mit dem Palladium-L-Target aufgetragen.

Tabelle 4: Messbedingungen der Spektren

Target	Messzeit [s]	Strom [mA]	Spannung [kV]	Totzeit [%]
Pd (Compton)	50	39.2	45	4.0
Pd	700	32.1	48	59.0
Sm	300	29.2	60	9.1
Co	300	50.1	30	14.6
Cd-L	400	30.1	20	26.3

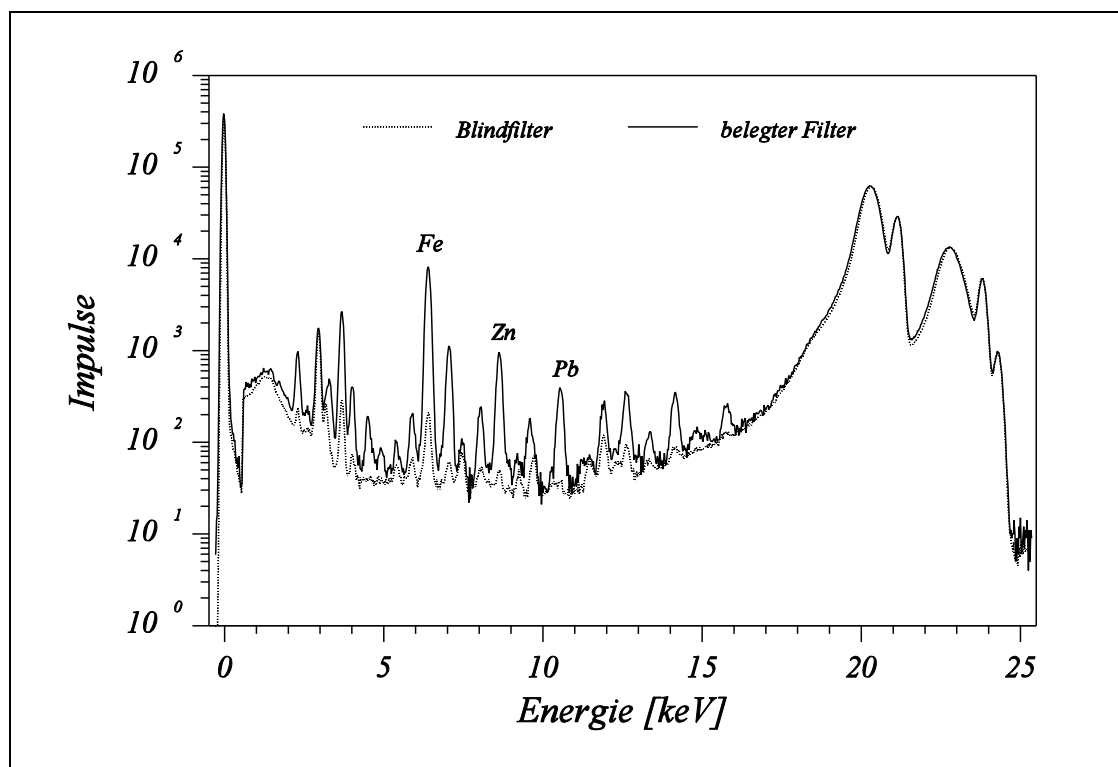


Abb. 13: Spektren einer urbanen Aerosolprobe auf einem Filter und eines Blindfilters bei Anregung mit Palladium-K α -Sekundärtarget

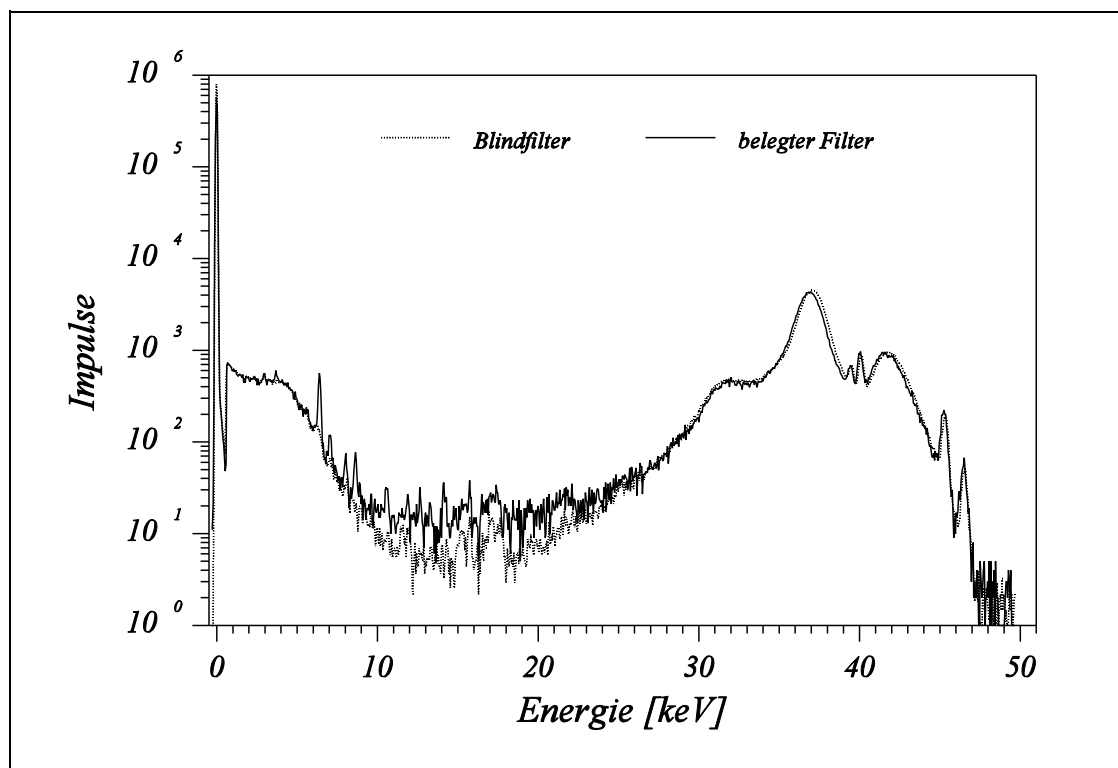


Abb. 14: Spektren einer urbanen Aerosolprobe auf einem Filter und eines Blindfilters bei Anregung mit Samarium-K α -Sekundärtarget

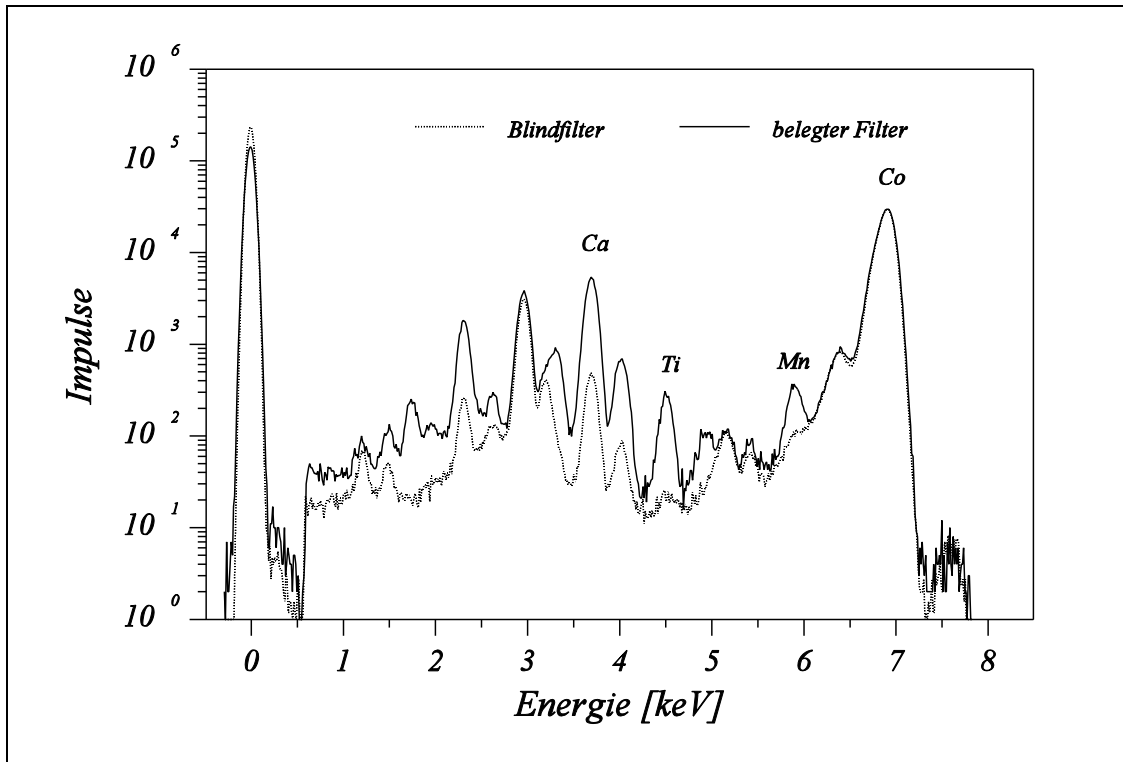


Abb. 15: Spektren einer urbanen Aerosolprobe auf einem Filter und eines Blindfilters bei Anregung mit Cobalt-K α -Sekundärtarget

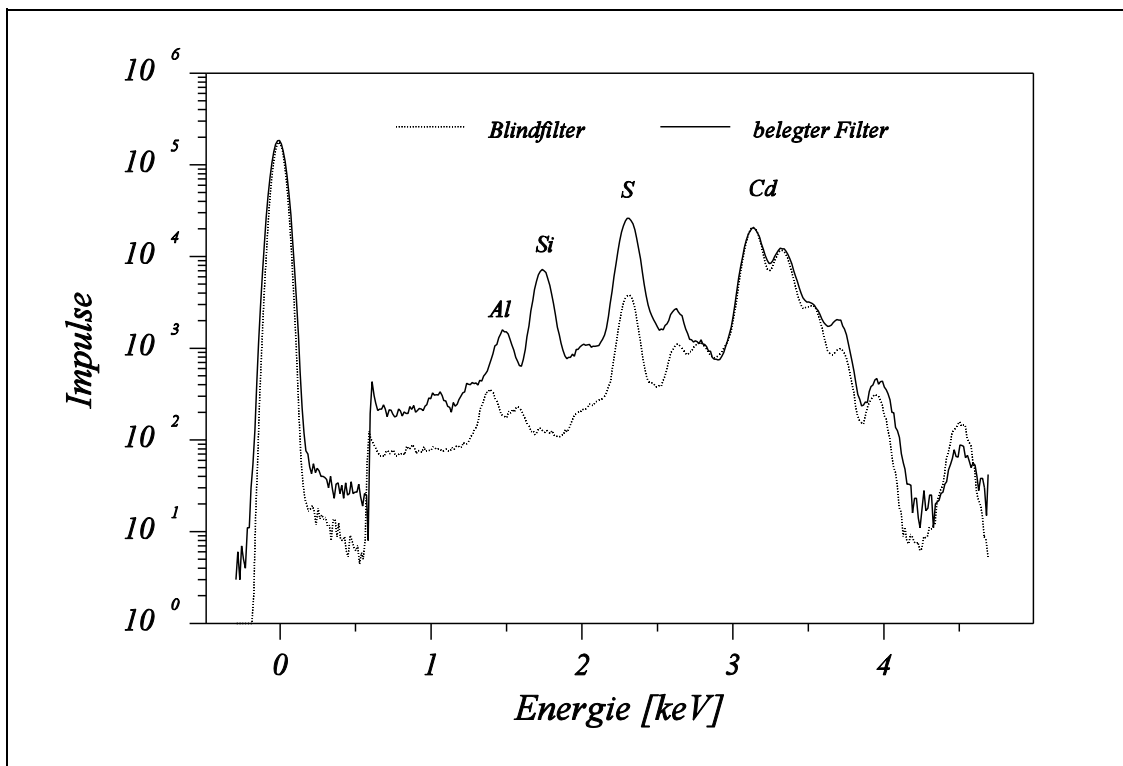


Abb. 16: Spektren einer urbanen Aerosolprobe auf einem Filter und eines Blindfilters bei Anregung mit Cadmium-L-Sekundärtarget

Die Blindspektren zeigen die gleiche Peakform im Bereich der anregenden Strahlung, so dass hier eine Anpassung der Intensität gut erfolgen kann. In den auszuwertenden Bereichen (in jedem Spektrum wird nur ein Teil der Elemente ausgewertet) ist der Untergrund meist niedrig, so dass gute Nachweisgrenzen erzielt werden können.

Bei der Detektion der Fluoreszenzstrahlung im Si(Li)-Detektor treten einige Störungen auf, die das emittierte Spektrum der Probe verfälschen. Im Wesentlichen sind dies

- Pile-up
- Escape
- Shelf
- Tailing.

Diese Fehlerquellen, ihre Ursachen und ihre Korrektur sollen im Folgenden abgehandelt werden und sind in Abbildung 17 an einem Spektrum des Radioisotops Fe^{55} zu sehen.

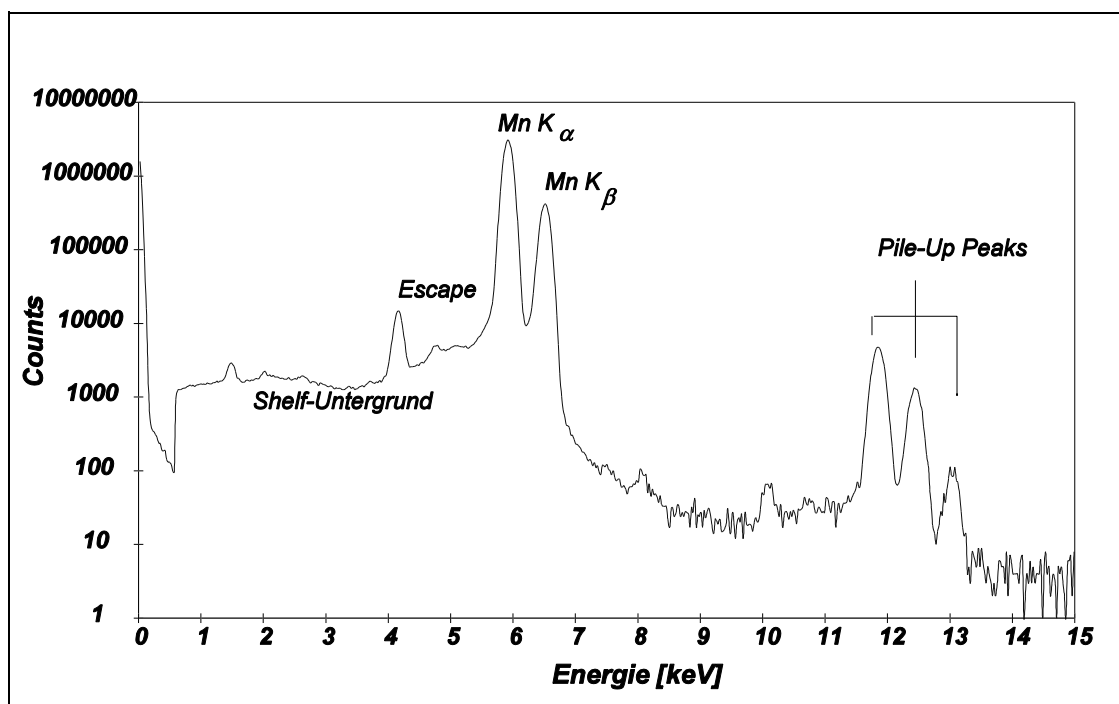


Abb. 17: Spektrum einer Fe^{55} -Radioisotopenquelle (5000s Messzeit)

Pile-Up

Obwohl die zeitliche Auflösung moderner Halbleiterdetektoren und der dazugehörigen Verstärker gut ist, kann es passieren, dass zwei Photonen den Detektor gleichzeitig oder sehr schnell nacheinander treffen. Der Detektor und die Verstärkungselektronik sind dann nicht mehr in der Lage, diese beiden Quanten voneinander zu unterscheiden. Detektiert wird ein Summenimpuls. Dieser kann, je nach Energie der beiden Photonen, entweder mit einer anderen Elementlinie überlagern und somit dort höhere Gehalte vortäuschen, oder in Untergrundbereichen einen erhöhten Untergrund verursachen. Diese sogenannten Pile-Up-Peaks können einfach korrigiert werden, da die Wahrscheinlichkeit eines solchen Ereignisses eine Funktion der Zählrate des Detektors ist. Die Energie eines solchen Pile-Ups kann ebenfalls statistisch berücksichtigt werden, indem man die Wahrscheinlichkeiten des Zusammentreffens aller möglichen Kombinationen berechnet und dementsprechend die Spektren korrigiert.

Escape

Die zu detektierenden Röntgenquanten können auch das Silicium des Halbleiters anregen. Die Energie der Photonen ist damit um die Energie, die notwendig ist, um Si-K-Elektronen aus der Schale zu entfernen, verringert. Man spricht von Escape-Peaks, denn im Spektrum treten diese Peaks bei einer um 1,74 keV niedrigeren Energie auf. Auch hier ist eine mathematische Korrektur möglich, da die Wahrscheinlichkeit eines Escape-Ereignisses von der Energie der Röntgenquanten abhängt.

Shelf und Tailing

Durch unvollständige Ladungssammlung im Detektor kann es zu einem erhöhten Untergrund und zu einer Verfälschung der Peakform kommen. Man unterscheidet das Tailing, d. h. eine Deformation der niederenergetischen Flanke des Signals und den Shelf-Untergrund. Das Phänomen des Tailings findet überwiegend als Rekombination von Ladungsträgern (Elektron-Loch-Paaren) in den Randzonen des Detektorkristalls statt und hängt somit von der Oberflächenbehandlung (Passivierung) des Kristalls ab. Das Shelf beschreibt eine Vielzahl von unterschiedlichen Einzelprozessen die alle zu einer Verschiebung des gemessenen Stromes im Detektor führen und damit zu einem erhöhten Untergrund.

Diese Störungen sind detektorspezifische Störungen, die von der Spannung und der Güte des Feldes im Kristall und damit der Qualität des Si(Li)-Kristalls abhängt. Das Ausmass dieser beiden Phänomene kann anhand von Einzelementproben bestimmt und für alle Energiebereiche korrigiert werden.

2.1.3.4 Kalibrierung des Spektrometers

Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist keine Absolutmethode und bedarf daher einer Kalibration mit Standards, um eine Beziehung zwischen der Intensität einer Linie und dem korrespondierenden Elementgehalt herzustellen.

In der Literatur sind zahlreiche Präparationsmethoden für Filterkalibrationsstandards beschrieben. So schlagen GIAUQUE et al. (1978) das Aufdampfen hochreiner Elemente auf eine Trägersubstanz vor. Als Alternative wird in der gleichen Veröffentlichung die Nutzung eines einfachen Pumpzerstäubers vorgeschlagen, um Standardlösungen auf einen Filter zu sprühen. Hierbei wird das Aerosol feucht auf dem Filter abgeschieden, wobei chromatographische Effekte auftreten können.

DZUBAY et al. (1977) und BILLIET et al. (1980) stellen die Kalibrationsproben her, indem sie Multielementstandardlösungen zusammen mit Polymeren (Celluloseacetatpropionat oder Methylcellulose) zu dünnen Filmen eintrocknen lassen.

Für Standardreferenzmaterialien wurden vom NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST) dünne Glasfilme mit verschiedenen Elementgehalten auf Polycarbonatfiltern präpariert. Diese beiden Standardfilter (SRM 1832 und SRM 1833) stellen die gebräuchlichsten, kommerziell erwerblichen Standards dar. Die Präparation dieser Standardreferenzmaterialien ist bei PELLA et al. (1986) beschrieben.

Ein weiterer Ansatz zur Herstellung von Standardfiltern ist die Aufbringung von zertifizierten Referenzmaterialien auf Filtermaterialien (z. B.: Flugaschestaub BCR 38, der auf Filtermaterial aufgebracht als BCR 128 erhältlich ist). Dabei werden dann über die aufgebrachte Masse die Elementgehalte der Proben berechnet (siehe u. a. LANDSBERGER

et al. (1997), KLOUDA et al. (1996), STANKIEWICZ et al. (1995)). In einer neueren Arbeit haben HELLER-ZEISLER et al. (1998) Filter durch Auftragen von gesammelten Luftstäuben auf Filtermaterialien hergestellt. Dazu wurden größere Mengen Luftstaub gesammelt, homogenisiert und fein aufgemahlen (mittlerer Partikeldurchmesser $3.2 \mu\text{m}$). Dieser vorbereitete Luftstaub wurde dann in Wasser suspendiert und auf Polycarbonatfilter (NUCLEPORE) abgeschieden.

PÖTZL und KANTER (1980) beschreiben einen Aerosolgenerator, der zur Trocknung des Aerosols eine Heizstrecke benutzt, ansonsten aber mit der in dieser Arbeit eingesetzten Anlage vergleichbar ist. KELLOGG et al. (1981) verwendeten einen Kollisionszerstäuber zur Erzeugung eines nassen Aerosols und trockneten dieses durch Verdünnung mit Pressluft. Ziel der Arbeit war aber nicht die Herstellung von Standards für die Aerosolanalytik, sondern die Vermessung von Lösungen mittels Röntgenfluoreszenz. Die nicht genau quantifizierbaren Aerosolverluste auf der Trocknungsstrecke machen den Einsatz für die Lösungsanalytik ungeeignet. Als Probenpräparation für Kalibrationsstandards entspricht die Anlage aber schon weitgehend dem Aerosolgenerator in dieser Arbeit.

In einer Kooperation unseres Arbeitskreises mit dem Forschungszentrum Geel (Belgien) wurden Referenzfilter durch Sammlung realer Aerosole auf großflächigen Filtern (High Volume Sampler mit 253 mm Durchmesser) hergestellt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in mehreren Publikationen dargestellt und zeigen vor allem Probleme bei der homogenen Beaufschlagung von Filtern auf (KRIEWS et al. (1988), WÄTJEN et al. (1990 und 1993)).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kalibrationsstandards mit zwei verschiedenen Methoden hergestellt. Zum einen wurde ein von unserer Arbeitsgruppe konstruierter Aerosolgenerator zum Beaufschlagen von Filtermaterialien benutzt (Beschreibung siehe Kapitel 2.2), zum anderen wurden Filtermaterialien in Anlehnung an die Arbeiten von EBERSPÄCHER und SCHREIBER (1976) und an den Entwurf der VDI-Richtlinie 2267, Blatt 11 (1986) und 12 (1989) mit Standardlösungen bekannter Konzentration betropft.

Die mit diesen beiden Methoden hergestellten Filter wurden mit der EDRFA vermessen. Während bei den betropften Filtern die Elementgehalte der Standards bekannt waren (Volumen und Gehalt der Lösungen bestimmen die Belegung), mußten die beaufschlagten Filter mit Referenzmethoden untersucht werden. Diese sind in den Kapiteln 2.3 - 2.3.6 beschrieben.

Eines der Kernprobleme der Kalibration der EDRFA ist das Auftreten von Matrixeffekten. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung eines Elementes i ist nicht unbedingt nur von der Konzentration des Elementes C_i abhängig, sondern auch von den Konzentrationen anderer Matrixelemente C_j , C_k , ... in der Probe. Zum einen können diese die Fluoreszenzstrahlung des Elementes i abschwächen, wenn die Fluoreszenzstrahlung zur Anregung der Matrixelemente ausreicht. Zum anderen kann die Fluoreszenzstrahlung von Matrixelementen j und k das zu untersuchende Element i besonders gut anregen, wenn die Fluoreszenzstrahlung I_j , I_k knapp oberhalb der Absorptionskante des Elementes i liegt. Das führt dann zu einer Verstärkung der Signale des Analyten i . Um also die Konzentration eines Elementes zu berechnen, müssen auch die Konzentrationen aller Matrixelemente bekannt sein, damit die Quereinflüsse korrigiert werden können.

Man kann diese Probleme umgehen, wenn man Standards mit sehr ähnlichen Elementgehalten nutzt. Dieses Verfahren ist sinnvoll, wenn man Untersuchungen von Proben mit weitgehend stabiler Zusammensetzung durchführt (z.B. in der Zementindustrie). Für die

stark schwankenden Zusammensetzungen eines Aerosols ist solch ein Verfahren nicht geeignet. Hier bietet sich die folgende Kalibration auf der Basis grundlegender physikalischer Prinzipien an.

2.1.3.5 Fundamentalparameter zur Kalibration der EDRA

Die Zusammenhänge bei der Erzeugung von Röntgenstrahlung und die Wechselwirkungen mit der Materie sind weitgehend bekannt, so dass diese Vorgänge auch in Formeln gefasst werden können. Nach BERTIN (1975) kann man den Gesamtprozess in die folgenden 5 Teilschritte gliedern:

1. die Intensität der anregenden Strahlung I_p bei einer bestimmten Wellenlänge λ ;
2. die Abschwächung der anregenden Strahlung beim Eindringen bis zur Tiefe x in die Probe;
3. die Emission von Fluoreszenzstrahlung in einer Tiefe x ;
4. die Bestimmung des Anteils der Fluoreszenzstrahlung, der in Richtung des Detektors emittiert wird;
5. die Abschwächung der Fluoreszenzstrahlung I_f beim Ausdringen aus der Probe.

In Abbildung 21 ist der Strahlengang bei der Anregung einer Probe endlicher Dicke mit Röntgenstrahlung skizziert. Hier kann man gut die in den Formeln verwendeten Größen erkennen.

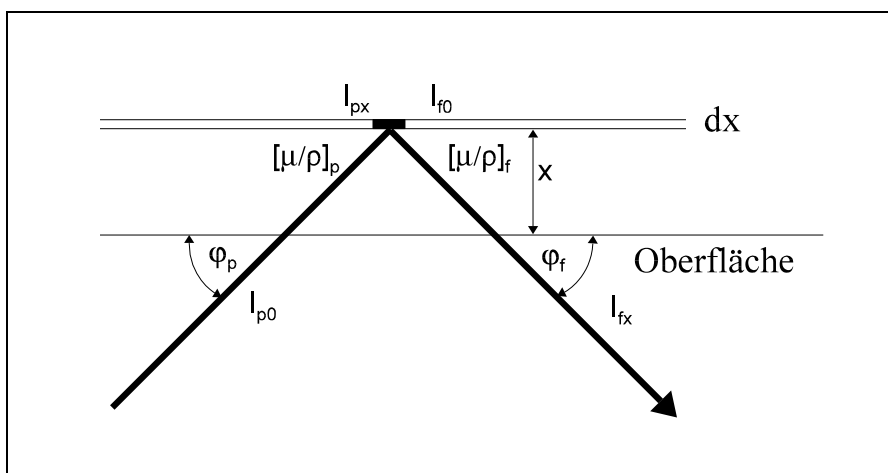


Abb. 18: Skizze des Strahlengangs bei der Anregung mit Röntgenstrahlung

Beim Durchdringen von Materie wird Röntgenstrahlung abgeschwächt. Diese Abschwächung kann durch das BEERSche Gesetz beschrieben werden:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho x} \quad (8)$$

Hierbei wird die Intensität I nach dem Durchdringen einer Schicht der Dicke x durch die Intensität der eingestrahnten Strahlung I_0 sowie einen Schwächungskoeffizienten

beschrieben. In der Röntgenfluoreszenzanalyse werden üblicherweise Massenschwächungskoeffizienten (MSK) (μ/ρ) verwendet, die sich ergeben, wenn man den linearen Schwächungskoeffizienten μ durch die Dichte ρ teilt. Dieser MSK ist dann unabhängig von der Dichte der Probe. Werte für die MSK sind für jedes Element und jede Wellenlänge tabelliert (z.B.: JENKINS und DE VRIES (1970)). Für eine Probe, die sich aus mehreren Elementen zusammensetzt, berechnet sich der MSK für eine bestimmte Wellenlänge λ aus der Summe der Massenschwächungskoeffizienten der Elemente, gewichtet mit ihrem Massenanteil C_i :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\Sigma\lambda} = \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{i\lambda} C_i \quad (9)$$

Da die anregende Strahlung nicht senkrecht auf die Oberfläche der Probe auftritt, sondern in einem Winkel φ_p , muss für die Länge des Strahlenganges der Faktor $1/\sin \varphi_p$ eingefügt werden. Für eine Probe beliebiger Zusammensetzung berechnet sich die Intensität der anregenden Strahlung in einer Tiefe x also zu:

$$I_{px} = I_{p0} e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_p \rho \frac{1}{\sin\phi_p} x} \quad (10)$$

Von dieser in der Tiefe x ankommenden Strahlung kann nun ein Teil das Element zur Fluoreszenz anregen. Hierbei muss der Teil der Strahlung bestimmt werden, der in der Schicht dx absorbiert wird. Er berechnet sich nach:

$$\text{Absorbierter Anteil} = C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ip} \rho dx \frac{1}{\sin\phi_p} \quad (11)$$

Von diesem absorbierten Anteil führt nur ein Bruchteil zu einer Emission einer bestimmten Linie. Dieser Anteil lässt sich durch drei Teilwahrscheinlichkeiten beschreiben: der Wahrscheinlichkeit, dass eine Lücke in einer bestimmten Schale erzeugt wird, ein bestimmter Übergang stattfindet und ein Photon emittiert wird (Fluoreszenzausbeute). Diese Einzelwahrscheinlichkeiten werden in einen Faktor $w_{i\lambda}$ zusammengefasst. Die Intensität der emittierten charakteristischen Strahlung I_{f0} berechnet sich demnach zu:

$$I_{f0} = I_{px} C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ip} \rho w_{i\lambda} dx \frac{1}{\sin\phi_p} \quad (12)$$

Die Fluoreszenzstrahlung muss nun nur noch aus der Probe ausdringen, wobei sie erneut entsprechend der anregenden Strahlung abgeschwächt wird. Die Massenschwächungskoeffizienten beziehen sich nun auf die Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung I_f :

$$I_{fx} = I_{f0} e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\Sigma_f} \rho \frac{1}{\sin\phi_f} x} \quad (13)$$

Der Anteil der Fluoreszenzstrahlung, der in Richtung des Detektors emittiert wird, ergibt sich aus dem Öffnungswinkel der Blende Ω oder eines eventuellen Kollimators vor dem Detektor zu $\Omega/4\pi$.

Zur Vereinfachung der Formeln kann man folgende Zusammenfassungen formulieren:

$$\begin{aligned} \mu' &= \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\Sigma_p} \frac{1}{\sin\phi_p} \\ \mu'' &= \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\Sigma_f} \frac{1}{\sin\phi_f} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\mu_{eff} = \mu' + \mu''$$

Kombiniert man nun die fünf Einzelprozesse miteinander und verwendet die oben angegebene Vereinfachung, so kommt man zur folgenden Formel, die die Intensität $I_{f\lambda}$ für eine bestimmte Linie λ bei der Anregung mit der Strahlung I_p aus einer Schicht dx der Probe beschreibt:

$$dI_{f\lambda} = I_{p0} C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ip} \rho w_{i\lambda} \frac{1}{\sin\phi_p} \frac{\Omega}{4\pi} e^{-(\mu_{eff} \rho x)} dx \quad (15)$$

Integriert man nun über die Dicke der Probe von $x = 0$ bis zur unendlichen Dicke, so erhält man für eine monochromatische Anregung die Intensität $I_{f\lambda}$ einer bestimmten Linie:

$$I_{f\lambda} = I_{p0} w_{i\lambda} \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin\phi_p} \frac{C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ip}}{\mu_{eff}} \quad (16)$$

Da die Wahrscheinlichkeit $w_{i\lambda}$ für jede Linie eines Elementes bei einer gegebenen Anregung eine Konstante ist und der Öffnungswinkel des Detektors und die Geometrie der Messung ebenfalls konstant sind, kann man eine Proportionalitätskonstante G_i formulieren:

$$G_i = w_{i\lambda} \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin\phi_p} \quad (17)$$

Damit vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$I_{if} = G_i I_p \frac{C_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{ip}}{\mu_{eff}} \quad (18)$$

Für eine polychromatische Anregung muss noch von der minimalen Wellenlänge λ_{\min} bis zur Absorptionskante des zu untersuchenden Elementes λ_{Kante} integriert werden.

Für dünne Schichten können Absorptions- und Verstärkungseffekte vernachlässigt werden, so dass eine Erweiterung für Sekundäranregungen in der Probe nicht notwendig ist.

$$I_{if} = G_i C_i \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{kante}}} \frac{I_p \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{ip}}{\mu_{eff}} d\lambda \quad (19)$$

Die Formel 19 liefert bei einem bekannten Anregungsspektrum und bekannter Elementzusammensetzung die Intensitäten für diese Elemente. Für analytische Fragestellungen will man jedoch den umgekehrten Weg gehen, nämlich aus den Intensitäten die Konzentrationen berechnen. Dies ist so nicht lösbar, denn die oben genannte Formel ist bei einer Umstellung zu den Konzentrationen nicht mehr eindeutig, d.h. die gemessenen Intensitäten können mehreren Konzentrationen entsprechen.

CRISS und BIRKS (1968) lösten die beiden Probleme der rechnerischen Auswertung über Fundamentalparameter: die komplexen Integrale werden dabei durch einfachere Summenfunktionen ersetzt und die Elementgehalte werden über einen iterativen Prozeß ermittelt. Das Integral über die Wellenlängen kann bei genügend kleinen Schrittweiten durch eine Summenfunktion über kleine Bereiche $\Delta\lambda$ ersetzt werden:

$$I_{if} = G_i C_i \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{kante}}} \frac{I_p \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{ip}}{\mu_{eff}} \Delta\lambda \quad (20)$$

Der iterative Prozeß, der zu den Elementgehalten führt, läßt sich in mehrere Teilschritte untergliedern:

- anhand der Intensitäten wird eine erste Abschätzung der Konzentrationen gemacht;

- nach obiger Formel werden die Intensitäten der angenommenen Zusammensetzung berechnet;
- die gemessenen und die berechneten Intensitäten werden verglichen;
- basierend auf den Abweichungen werden neue Konzentrationen berechnet, und der Gehalt der Probe wird wieder auf 1 normiert;
- diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis die gemessenen Spektren und die berechneten übereinstimmen.

Da bei dünnen Schichten die Matrixeffekte wie Sekundäranregung und Absorption von Fluoreszenzstrahlung weitgehend fehlen, entfällt dieser iterative Prozeß bei der Filterauswertung im Allgemeinen.

2.1.3.6 Grenzen der Kalibration für dünne Schichten

Mittels Gleichung 19 wurde die Intensität für eine Probe mit unendlicher Dicke berechnet. Integriert man eben diese Gleichung nicht bis zu unendlicher Dicke, sondern wählt eine endliche Dicke als Grenze der Integration, so kann man den Anteil der Fluoreszenzstrahlung bestimmen, der aus einer Probe endlicher Dicke kommt, indem man Gleichung 19 mit der Schichtdicke als Grenze der Integration durch Gleichung 20 teilt. Die Gleichungen vereinfachen sich dann zu:

$$\frac{I_x}{I_\infty} = 1 - e^{-k} \quad (21)$$

wobei

$$k = \frac{\mu_{eff}}{\rho} \rho x \quad (22)$$

Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses I_x/I_∞ vom k -Wert ist in Abbildung 19 dargestellt. Man kann drei Bereiche erkennen. Für sehr große k -Werte ist die Intensität keine Funktion der Schichtdicke mehr. Man spricht dann von einer unendlich dicken Schicht. Für sehr dünne Schichten besteht ein fast linearer Zusammenhang zwischen

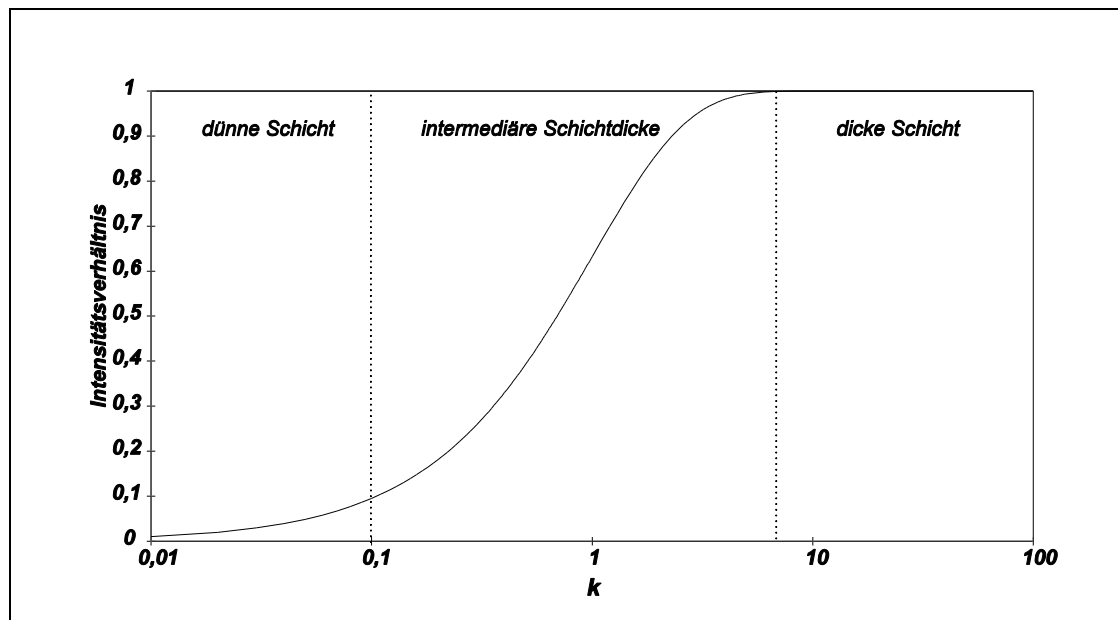


Abb. 19: Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses I_x/I_∞ von den k -Werten

Schichtdicke und Intensität. Dazwischen befindet sich der Bereich der intermediären Schichtdicken, in dem der Anteil der Transmission der anregenden Strahlung bei der Berechnung der Intensitäten berücksichtigt werden muss.

Von einer unendlich dicken Schicht spricht man, wenn das Intensitätsverhältnis I_x/I_∞ größer 0.999 ist, was einem k -Wert von 6.91 entspricht. Bei sehr kleinen k -Werten kann man in Gleichung 21 folgende Näherung ansetzen:

$$1 - e^{-k} \cong k \quad (23)$$

Damit wird dann

$$\frac{I_x}{I_\infty} = k \quad (24)$$

Dieser Näherungsansatz weicht bei steigenden k -Werten von Gleichung 21 ab. Das berechnete Intensitätsverhältnis I_x/I_∞ nach Gleichung 21 und nach dem Näherungsansatz 24 ist in Abbildung 20 dargestellt. Zusätzlich wurde die relative Abweichung der beiden Kurven voneinander eingezeichnet. Bei einem k -Wert von 0.01 beträgt sie 1%, bei einem

k-Wert von 0.1 liegt dieser Fehler der linearen Näherung bei 5%. Daher spricht man in der Röntgenfluoreszenz bis zu einem k-Wert von 0.1 von dünnen Schichten.

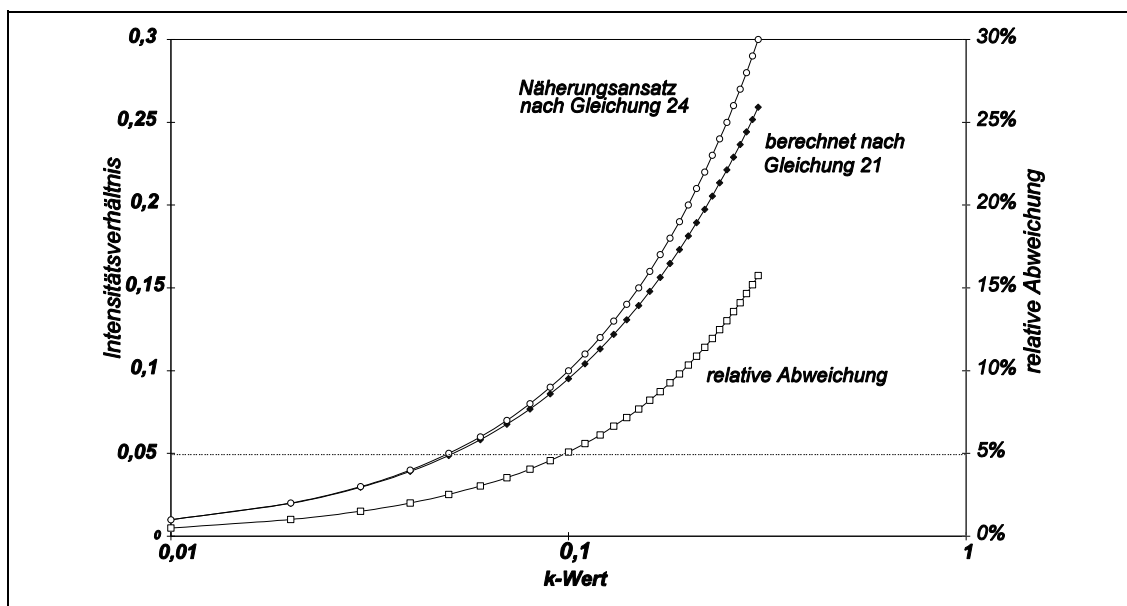


Abb. 20: Berechnete Intensitätsverhältnisse I_x/I_∞ nach verschiedenen Berechnungsansätzen und die relative Abweichung der beiden Kalkulationen.

Trägt man das Intensitätsverhältnis I_x/I_∞ gegen die Schichtdicke auf, so erhält man für jedes Element (bzw. für jede Energie) eine Kurve. Dies ist exemplarisch für eine Auswahl von Elementen in Abbildung 21 dargestellt. Daraus folgert, dass eine gegebene Probe für einige Elemente eine dünne Schicht, für andere eine intermediäre Probe und für einige andere schon eine unendlich dicke Probe sein kann.

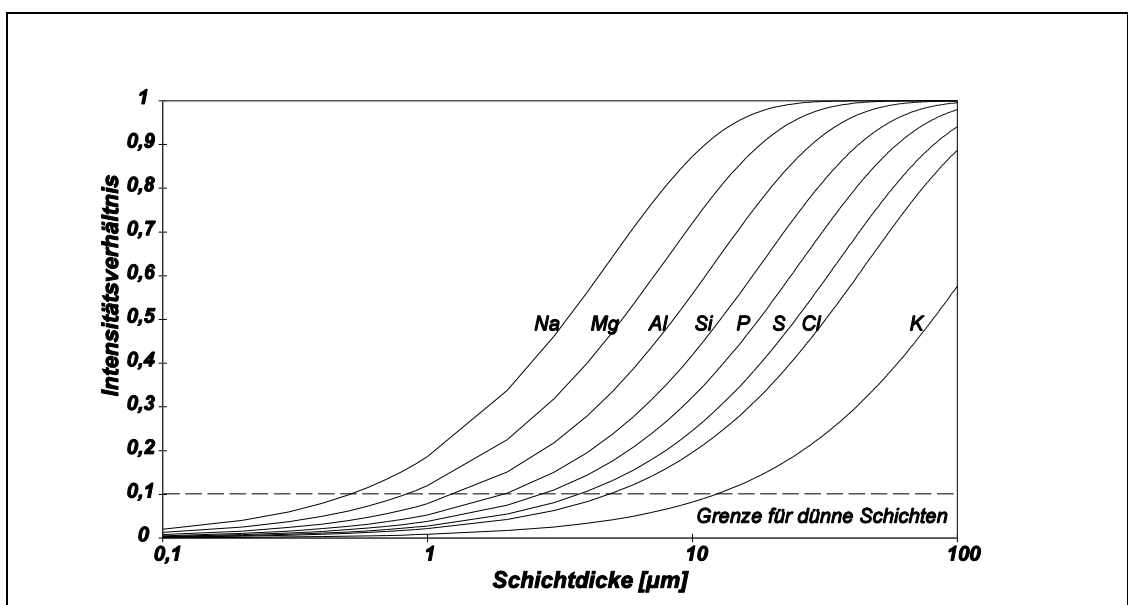


Abb. 21: Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses I_x/I_∞ von der Schichtdicke, berechnet für eine Cellulosenitratmatrix und verschiedene Elemente.

Die Abhängigkeit der k -Werte sowohl von der Fluoreszenzenergie des Analyten als auch von der Schichtdicke ist in Abbildung 22 dargestellt. Hier kann man gut den Einfluss der unterschiedlichen Anregungen sehen, denn es sind unterschiedliche Bereiche zu erkennen, in denen jeweils eine Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Elementes vorliegt. Zwischen diesen Bereichen sind jeweils drastische Sprünge erkennbar, die an der unterschiedlichen Energie der anregenden Strahlung liegen. Die 3 Bereiche sind Natrium bis Chlor (mit Cadmium-L-Sekundärtarget), Kalium bis Mangan (mit Cobalt-Sekundärtarget) und Eisen bis Zink (mit Palladium-Sekundärtarget).

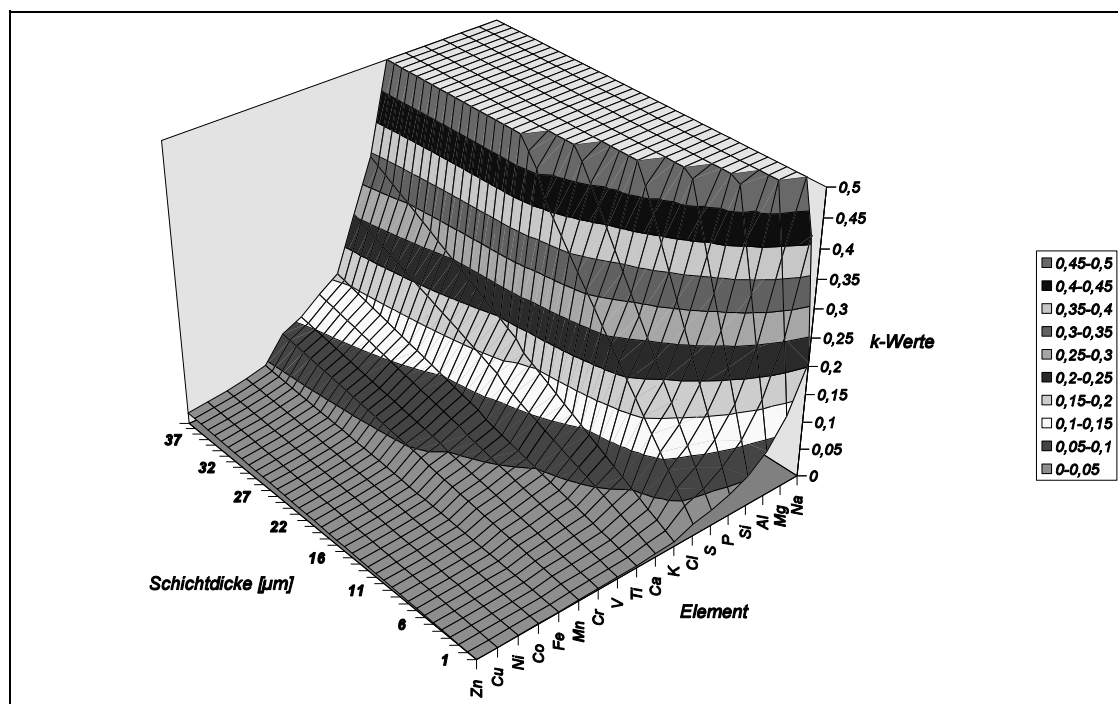


Abb. 22: 3D-Plot der k -Werte in Abhängigkeit von dem Analyten (Element) und der Schichtdicke. k -Werte unter 0,1 kennzeichnen bei der Röntgenfluoreszenzanalyse dünne Schichten.

Aus der Gleichung 24 kann durch Umstellung auch die Schichtdicke ermittelt werden, die gerade noch eine Auswertung als dünne Schicht zulässt, bzw. schon die Grenzdicke für eine dicke Probe darstellt. Diese Werte sind für eine Cellulosenitratmatrix in Tabelle 5 exemplarisch aufgelistet.

Bei einer Dicke des Filters von ca. 120 µm kann man für die leichteren Elemente (Na bis Si) von einer unendlich dicken Schicht sprechen, während ab Eisen der Filter wirklich die Kriterien der dünnen Schicht erfüllt. Die belegte Schicht ist bei einem Oberflächenfilter aber wesentlich dünner als die Filterdicke und nur diese Belegungsdicke ist für die Auswertung von Bedeutung. Für Tiefbettfilter (Faserfilter wie Quarz- oder Glasfaser, oder auch Papierfilter) wurde eine Vielzahl von Korrekturmodellen dieser Absorptionseffekte vorgeschlagen. Im Wesentlichen sind dies die sogenannte Transmission-Emission-Methode (LEROUX und MAHMUD (1966), MARKOWICZ et al. (1991), MARKOWICZ et al. (1992)) oder das vergleichende Messen der Probe von beiden Seiten (DE JESUS et al. (1983), ADAMS und VAN GRIEKEN (1975)). Allen Methoden gemein ist, dass sie mindestens zwei Messungen pro Probe erfordern.

Tabelle 5: Grenzdicken der Auswertung als dünne bzw. dicke Schicht für eine Cellulosenitratmatrix

Element	Schichtdicke, dünn [μm]	Schichtdicke, dick [μm]
Natrium	0.484	33.5
Magnesium	0.783	54.1
Aluminium	1.222	84.5
Silicium	1.84	127
Phosphor	2.57	177
Schwefel	3.54	245
Chlor	4.59	317
Kalium	11.6	805
Calcium	15.8	1093
Titan	25.5	1762
Vanadium	30.1	2083
Chrom	38.1	2630
Mangan	45.3	3128
Eisen	91.0	6286

2.2 Aerosolgenerator

Zur Herstellung der Standardfilter für die Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers wurde ein in unserem Arbeitskreis konstruierter Aerosolgenerator eingesetzt, der bei HAUPT et al. (1995), HAUPT et al. (1996) und SCHÄFER et al. (1996) beschrieben ist. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 23 zu sehen. Es wird ein Cross-Flow-Zerstäuber der Firma SPECTRO A. I. verwendet, der eine Lösung mit bekannten Elementgehalten zerstäubt. Der Zerstäubergasstrom wird in einer Waschflasche angefeuchtet, um das Verstopfen der Zerstäuberdüse durch auskristallisierende Salze zu verhindern. In einer Sprühkammer nach SCOTT werden größere Tröpfchen abgeschieden und das feine Aerosol dann mit dem Zerstäubergasstrom in ein Trockenrohr getrieben. Dort erfolgte eine Vermischung des feuchten Aerosols (100 % Luftfeuchte + Tröpfchen) im Verhältnis 15:1 mit trockener, partikelfreier Luft. Die Tröpfchen trocknen bei der resultierenden Luftfeuchte von ca 10 % innerhalb von 1-2 Sekunden völlig ein. Das trockene Aerosol wird auf Filtern am Ende des Trockenrohres gesammelt. Aus dem Volumen des Trockenrohres und der Volumenströme kann eine mittlere Verweilzeit berechnet werden.

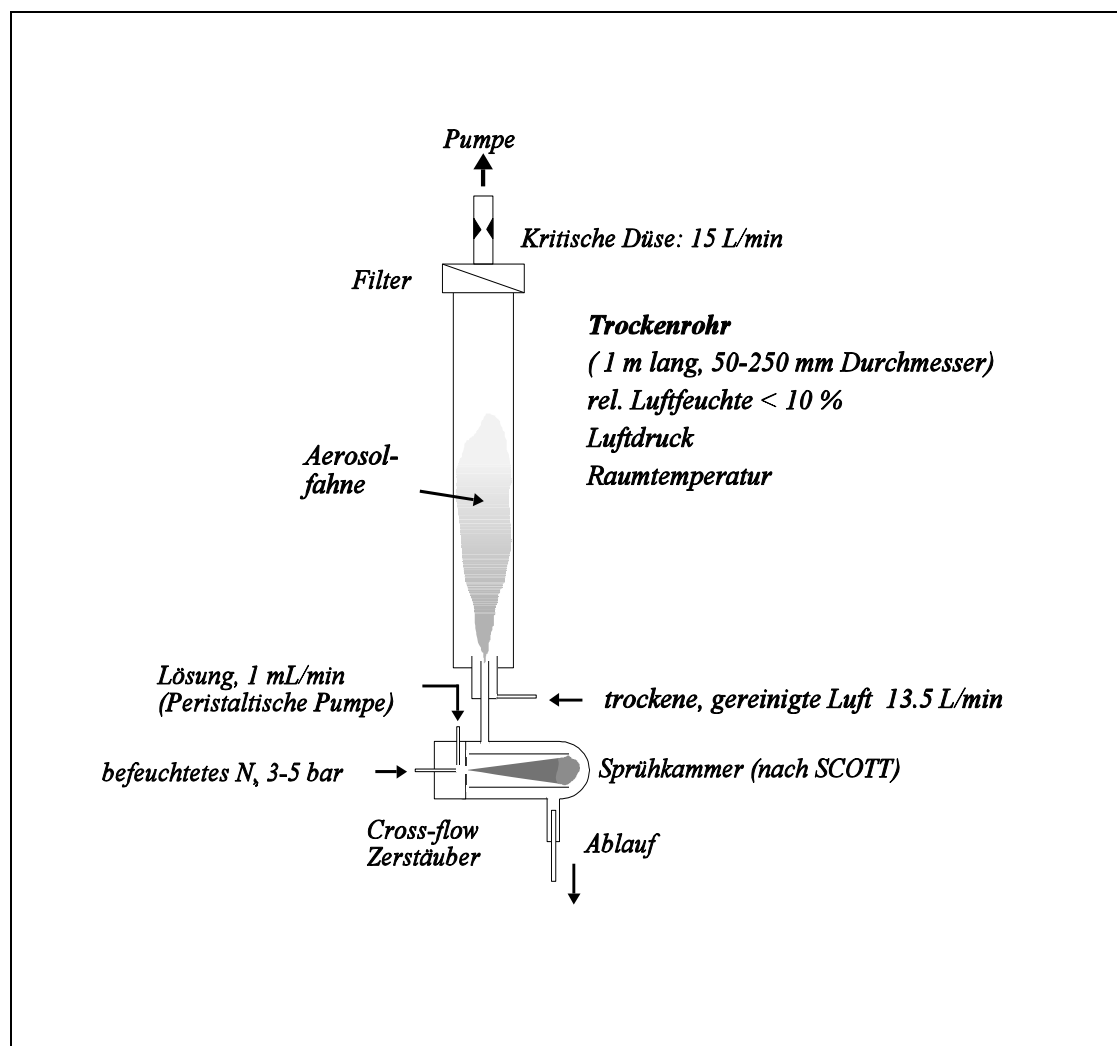


Abb. 23: Aerosolgenerator

Durch Variation des Durchmessers des Trockenrohres kann die Verweilzeit beeinflusst werden. Durch größere Durchmesser des Rohres ist es auch möglich, größere Filterköpfe zu verwenden und damit Filter zu beaufschlagen, aus denen mehrere ähnliche Proben für die EDRFA gewonnen werden können. In Tabelle 6 sind die derzeit möglichen Rohrdurchmesser, Filterdurchmesser und die Anzahl daraus zu gewinnender Filterteilstücke für die EDRFA (Durchmesser 32 mm) aufgelistet.

Tabelle 6: Mögliche Konfigurationen des Aerosolgenerators

Rohrdurchmesser [mm]	Filterdurchmesser [mm]	Filterteilstücke (32mm \varnothing)	Verweilzeit der Aerosole im Trockenrohr [s]
50	50	1	7.4
100	100	4	29.5
250	257	40	184

2.2.1 Partikelgrößenverteilungen

Für die Herstellung von Standardfiltern für die Röntgenfluoreszenzanalyse von luftgetragenen Stäuben ist es wichtig, ähnliche Partikelgrößen zu haben, wie in den zu beprobenden Aerosolen. Zu große Partikel führen zu verfälschenden Effekten bei der Intensität der Fluoreszenzstrahlung (Partikelgrößeneffekte, siehe RHODES und HUNTER (1972), HOLYNSKA und MARKOWICZ (1981), MARKOWICZ (1983), KRASNOPOLSKAYA und VOLKOV (1986)), zu kleine Partikel zeigen ein deutlich verändertes Abscheideverhalten. Partikel mit

einem Durchmesser kleiner als $1 \mu\text{m}$ zeigen laut CRISS (1976) keine Korngrößeneffekte und generell lassen diese Effekte mit zunehmender Energie der Fluoreszenzstrahlung nach. Zur Untersuchung dieser Partikelgrößenverteilung wurde ein zehnstufiger BERNER-Impaktor (25/0.015, HAUKE, Österreich) eingesetzt. Die ermittelte Größenverteilung ist in der Abbildung 25 dargestellt. Das Maximum liegt bei einem Durchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$ und damit im Bereich des Feinstaubes. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser ergibt sich aus der Tröpfchengröße des Aerosolzerstäubers und der Salzkonzentration (HAUPT et al. (1996)).

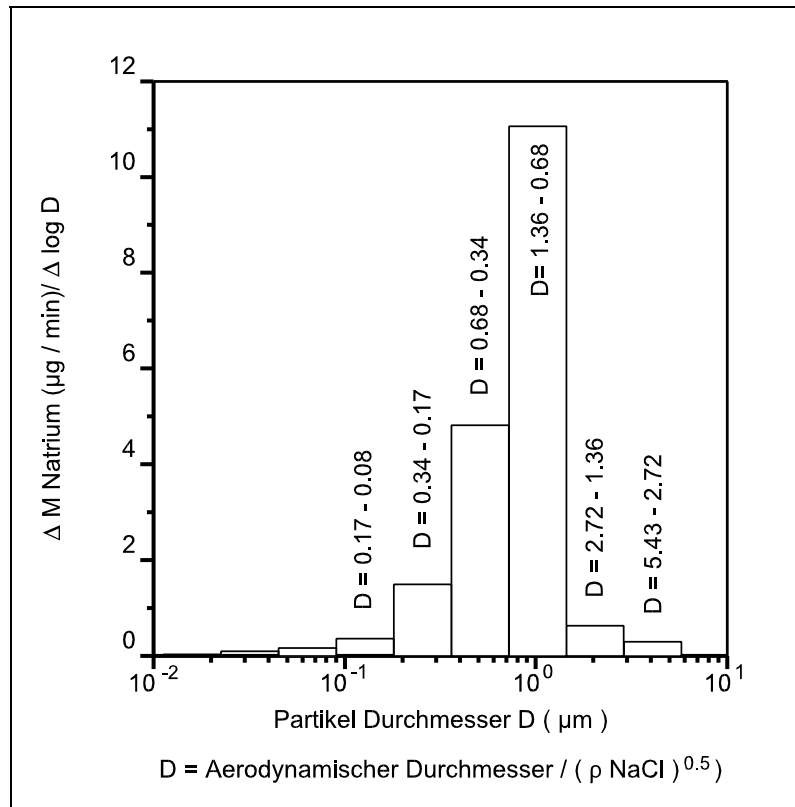


Abb. 24: Partikelgrößenverteilung für eine NaCl-Lösung (0.261% Salzgehalt), bestimmt mit einem BERNER-Impaktor (nach HAUPT et al. (1995))

2.2.2 Herstellung der Standardfilter

Für die Kalibration des Spektrometers wurden Membranfilter mit verschiedenen Multielementstandardlösungen in der oben beschriebenen Anlage beaufschlagt. Die Zusammensetzungen der verschiedenen Lösungen sind in Tabelle 7 aufgelistet; die eingesetzten Chemikalien können Tabelle 8 entnommen werden. Von allen Chemikalien wurde jeweils der höchste verfügbare Reinheitsgrad, mindestens aber *pro analysi* (p. a.) eingesetzt.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Standardlösungen

Element	Standard 1 [mg/L]	Standard 2 [mg/L]	Standard 3 [mg/L]	Standard 6 [mg/L]	Standard 7 [mg/L]
Na	1327	-	-	-	-
Mg	177,0	-	-	-	-
Al	442,4	-	-	-	-
P	-	-	177,0	-	-
S	-	-	2654	-	-
Cl	-	-	4424	-	-
K	663,6	-	-	44,36	44,16
Ca	894,9	-	-	44,18	44,23
Ti	-	43,58	-	-	-
V	-	22,15	-	-	-
Cr	8,84	-	-	-	-
Mn	17,73	-	-	-	-
Fe	442,4	-	-	44,24	22,12
Co	-	2,19	-	22,01	44,91
Ni	8,84	-	-	22,12	-
Cu	88,51	-	-	22,25	-
Zn	177,0	44,21	-	22,38	88,55
As	44,00	-	-	44	-
Se	17,93	-	-	-	-
Br	-	-	177,9	-	46,32
Sr	8,69	-	-	-	-
Cd	8,82	-	-	-	-
Sn	-	22,09	-	-	-
Sb	-	22,31	-	-	-
Ba	8,93	-	-	44,67	22,12
Pb	176,7	-	-	-	45,04

Tabelle 8: Eingesetzte Chemikalien für die Standardlösungen

Element	Verbindung	Hersteller
Na	NaNO ₃	MERCK
Mg	Mg(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	MERCK
Al	Al(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O	MERCK
P	Na(NH ₄) ₂ PO ₄	MERCK
S	(NH ₄) ₂ SO ₄	MERCK
Cl	NaCl	MERCK
K	KNO ₃	MERCK
Ca	Ca(NO ₃) ₂ * 4 H ₂ O	MERCK
Ti	TiCl ₄	MERCK
V	VCl ₃	MERCK
Cr	Cr(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O	MERCK
Mn	Mn(NO ₃) ₂ * 4 H ₂ O	MERCK
Fe	Fe(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O	MERCK
Co	Co(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	MERCK
Ni	Ni(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	MERCK
Cu	Cu(NO ₃) ₂ * 3 H ₂ O	MERCK
Zn	Zn(NO ₃) ₂ * 4 H ₂ O	MERCK
As	As ₂ O ₃	MERCK
Se	SeO ₂	MERCK
Br	KBrO ₃	MERCK
Sr	Sr(NO ₃) ₂	MERCK
Cd	Cd(NO ₃) ₂ * 4 H ₂ O	MERCK
Sn	SnCl ₂ * 2 H ₂ O	MERCK
Sb	SbCl ₃	MERCK
Ba	Ba(NO ₃) ₂	MERCK
Pb	Pb(NO ₃) ₂	MERCK

Die Aufteilung der Elemente auf verschiedene Lösungen hatte mehrere Gründe. So sind einige der Verbindungen nur in salzsauren Lösungen löslich oder stabil (Titan, Zinn, Antimon, Vanadium), während andere Verbindungen (z.B.: Blei) schwerlösliche Chloride bilden und somit eventuell ausfallen würden. Dies gilt ganz besonders für die "Anionen"-Standardlösung 3, in der hohe Chlorid- und Sulfatgehalte vorliegen. Des Weiteren ist eine Trennung von Elementen sinnvoll, bei denen es Überlagerungen gibt (Eisen-Cobalt), da dann die Kalibrierfunktion ohne diese Überlagerung bestimmt werden kann. Die Lösungen

6 und 7 dienten dazu, die Kalibration abzusichern und zusätzlich die Eisen-Cobalt-Entfaltung zu testen.

Von jeder Standardlösung wurden Filter mit verschiedenen Belegungen hergestellt, so dass zum einen verschiedene Elementzusammensetzungen (durch verschiedene Lösungen) und zum anderen verschiedene Elementgehalte (durch Verdünnung) erreicht wurden.

2.3 Vergleichende Untersuchungen

Obwohl die Elementgehalte der Standardlösungen bekannt sind, können die Elementgehalte auf den Filtern nicht berechnet werden, denn eine Vielzahl nicht gemessener Parameter beeinflusst den tatsächlichen Massenfluss im Aerosolgenerator. Die Zerstäubereffizienz, die Pumprate der Standardlösung und der Volumendurchsatz der Pumpe können bestimmt werden, aber mehr als eine grobe Abschätzung ist so nicht möglich.

Beginnt man die Zerstäubung von Lösungen, so gibt es eine Totzeit, die schwer vermieden werden kann. Da einige der Elemente in der Standardlösung toxisch sind, kann die Sammlung des Aerosols nicht aus einem kontinuierlichen, stabilen Strom heraus erfolgen, sondern muss diese Startphase des Systems beinhalten. Des Weiteren können Partikel in unbekanntem Mengen an der Wand des Trockenrohres deponieren. Zur rein rechnerischen Bestimmung der Elementgehalte der Referenzfilter müsste demnach eine Stoffbilanz erstellt werden.

Eine andere Möglichkeit der Bestimmung der Elementgehalte der Filter ist jedoch die Messung mit anderen Methoden. In diesem Fall wurden nasschemische, oxidative Aufschlüsse und eine nachfolgende atomspektrometrische Bestimmung gewählt.

Für die Anionen (Chlorid, Sulfat, Phosphat, Bromid/Bromat) konnten keine Aufschlüsse durchgeführt werden. Diese Proben wurden daher eluiert und ionenchromatographisch untersucht.

2.3.1 Aufschlussverfahren

Da die Vergleichsmethoden fast alle für die Vermessung von Lösungen ausgelegt sind, müssen die Proben mit einem geeigneten Aufschlussverfahren vollständig in Lösung gebracht werden. Für die Kationen bietet sich hier ein oxidativer Aufschluss an. Um die vorwiegend anionisch vorkommenden Elemente zu bestimmen, sind solche Aufschlüsse mit Säuren nicht geeignet. Daher wurde eine Elution mit bidestilliertem Wasser eingesetzt.

Oxidativer Aufschluss

Zur Bestimmung der Kationen mit nasschemischen Methoden wurde ein offener Aufschluss in PTFE-Gefäßen mittels Flußsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure durchgeführt. Das angewandte Temperatur-Zeit-Programm und die eingesetzten Säuremengen sind in Tabelle 9 aufgelistet. Genauere Untersuchungen zur Optimierung der Aufschlussbedingungen finden sich bei KRIEWS (1992).

Tabelle 9: Oxidativer Aufschluss nach NAUMANN (1983)

Heiztemperatur	Zeit	Effekte
Zimmertemp	30 min	HF löst teilweise silikatische Bestandteile
100°C	1 h	HF löst silikatische Bestandteile
190°C	3 h	HF wird ausgetrieben, HNO ₃ oxidiert leicht oxidierbare Substanzen
250°C	1 h	HNO ₃ wird ausgetrieben, HClO ₄ entwickelt volle Oxidationskraft
Säuren		
Säure	Konzentration	Hersteller
0.5 ml HF, 5 ml HNO ₃ , 0.5 ml HClO ₄	30% 65% 70%	MERCK Suprapur MERCK Suprapur MERCK Suprapur

Die Aufschlusslösungen wurden mit bidestilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt und dann mit den jeweiligen atomspektrometrischen Methoden untersucht. Nach den Aufschlüssen wurden die PTFE-Gefäße mit 2 ml Salpetersäure, suprapur und 2 ml bidestilliertem Wasser ausgekocht, um Rückstände der Aufschlüsse zu beseitigen.

Elution

Die zu eluierenden Filter wurden in 13 ml SARSTEDT-Röhrchen mit 10 ml bidestilliertem Wasser für 30 Minuten geschüttelt. Die Lösungen wurden dann durch 1,4 µm-Membranfilter der Firma SARTORIUS filtriert und mit Ionenchromatographie auf die Anionen untersucht.

2.3.2 Atommassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die Atommassenspektrometrie (ICP-MS) stellt eine empfindliche Multielementmethode dar und ist aufgrund der Vielzahl der bestimmbareren Elemente und der niedrigen Nachweisgrenzen gut als Referenzmethode für die Röntgenfluoreszenzspektrometrie geeignet.

In einem Argonplasma (ähnlich der ICP-OES, siehe Kapitel 2.3.3) wird die zerstäubte Analysenlösung getrocknet, atomisiert und ionisiert. Durch ein Interface werden diese Ionen dann aus dem Plasma in ein im Hochvakuum befindliches Quadrupol-Massenspektrometer eingetragen und dort nach ihrem Massen/Ladungszahl-Verhältnis getrennt und detektiert.

Für diese Arbeit stand ein PERKIN-ELMER Elan 500 zur Verfügung. Eine genaue Beschreibung des eingesetzten Systems findet sich bei HAMESTER (1993), KRAUSE (1993) und ULRICH (1994). Die Proben wurden mit einem MEINHARD-Zerstäuber in das Argonplasma eingebracht. Kalibriert wurde das System mittels externer Multielementstandards, bei denen eine Matrixanpassung auf den Säuregehalt der Aufschlussproben durchgeführt wurde. Zur Korrektur des Gerätedrifts wurde den Standards und Analysenproben ein interner Standard zugesetzt, auf den die Zählraten bei der Auswertung normiert wurden. In Anlehnung an die Arbeiten von HAMESTER (1993) wurden 3 interne Standards für verschiedene Massenbereiche gewählt, da für unterschiedliche Massen die Driften der Einzelkomponenten (elektrostatische Linsen, Interface, etc.) erheblich voneinander abweichen können. Als interne Standards wurden Scandium, Rhodium und Rhenium ausgewählt.

2.3.3 Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Eine Einführung in die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ist bei FASSEL (1978) oder SCHRADER (1981) zu finden. Eine ausführliche Beschreibung der für die Methode relevanten Parameter findet sich zum Beispiel bei SPERLING (1986), Erfahrungen im Einsatz dieser Methode für die Untersuchung von Aerosolproben finden sich bei MEYBERG (1986) und KRIEWS (1992).

Da es bei einigen Elementen (Magnesium und Aluminium) Probleme bei der Bestimmung mittels ICP-MS (siehe Kapitel 2.3.2) gab, wurden diese zusätzlich mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma vermessen. Eingesetzt wurde ein sequentielles Spektrometer SPECTROFLAME der Firma SPECTRO A. I. mit einem Cross-Flow-Zerstäuber.

Die Kalibration erfolgte extern und ohne internen Standard.

2.3.4 Atomabsorptionsspektrometrie

Eine gute Übersicht der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist bei WELZ (1983) zu finden. Eine Beschreibung der angewandten Messparameter findet sich bei BERGER (1985), so dass hier nur kurz die Grundlagen der Methode und die eingesetzten Geräte beschrieben werden sollen.

Während bei der Atomemissionsspektrometrie die zu untersuchenden Atome zur Lichtemission angeregt werden, wird bei der AAS die Absorption einer elementcharakteristischen Strahlung gemessen. Dazu wird mit einer Lampe, im Allgemeinen Hohlkathoden oder elektrodenlose Entladungslampen (EDL), ein Linienspektrum eines Elementes erzeugt. Die Strahlung kann wiederum dieses Element anregen, so dass ein Teil absorbiert wird. Die Abnahme der Intensität folgt dabei dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz und ist demnach der Konzentration des Analyten proportional.

Für die AAS muss der Analyt atomar und in der Gasphase vorliegen. Hierfür wurden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Atomisierungseinrichtungen eingesetzt. Zum einen die Acetylenflamme der Flammenatomabsorptionsspektrometrie (F-AAS). Bei den hohen Temperaturen einer Acetylen/Luft-Flamme wird das eingesprühte Aerosol schnell getrocknet und die Verbindungen atomisiert. Für die Alkalielemente kann die F-AAS auch

als Atomemissionsspektrometrie genutzt werden, denn bei den Temperaturen der Flamme emittieren Natrium und Kalium ausreichend intensive Linien.

Die anderen Elemente wurden in einer Graphitrohrföfen-AAS (GF-AAS, auch AAS mit elektrothermischer Verdampfung: ETV-AAS) analysiert. Hierbei wird die flüssige Probe in ein Graphitrohr einpipettiert und eventuell mit einem Matrixmodifier versetzt (siehe WELZ, 1983). Danach wird über ein Temperatur-Zeit-Programm diese Probe getrocknet, die Matrix entfernt, atomisiert und in der Gasphase detektiert.

Eingesetzt wurden ein Graphitrohrföfengerät PE 3030 mit HGA 600 der Firma PERKIN ELMER und ein PE 5000 mit Acetylen/Luft-Brenner der Firma PERKIN ELMER.

2.3.5 Ionenchromatographie

Die Anionenanalytik läßt sich gut mit der Ionenchromatographie durchführen. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens findet sich bei WEIß (1991).

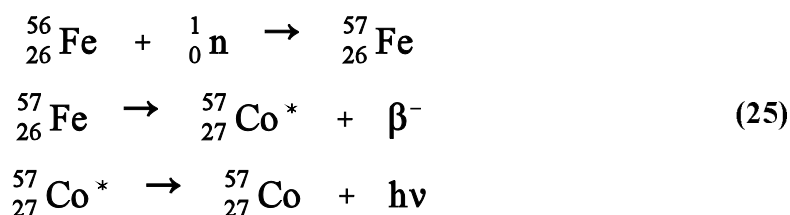
In der Ionenchromatographie werden die Ionen (in diesem Fall nur die Anionen) aufgrund ihrer unterschiedlichen Beweglichkeit in einer flüssigkeitsgespülten Säule getrennt und dann mittels verschiedener Detektionssysteme nachgewiesen. Zur Auswahl standen Leitfähigkeits- und UV-Detektoren, die wahlweise zum Einsatz kamen, um eventuell vorhandene Störungen zu kompensieren. Zur besseren Trennung der Ionen wird als Eluent (Fließmedium) nicht reines Wasser, sondern eine Hydrogencarbonatlösung eingesetzt. Die setzt voraus, dass die zu messenden Lösungen nicht sauer sind.

Für die Messung der Anionen Phosphat, Sulfat und Chlorid konnte auf Standardprogramme zurückgegriffen werden, für Bromat musste ein geeignetes Verfahren entwickelt werden (REINHARDT (1996)). Der geringe dynamische Bereich machte Verdünnungen der Filtereluate notwendig.

2.3.6 Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse

Die Untersuchungen mit der Instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) wurden am GKSS-Forschungszentrum in Geesthacht durchgeführt. Eine gute Übersicht der Methode, ihrer Stärken und Schwächen findet sich bei FRIEDLANDER und KENNEDY (1962). Im Folgenden soll nur kurz auf das Grundprinzip, die Anregung mit Neutronen, und die Auswertung eingegangen werden.

Durch die Bestrahlung einer Probe mit thermischen Neutronen finden Kernreaktionen statt. In Abhängigkeit vom Einfangquerschnitt der Atomkerne werden Neutronen eingefangen und dadurch die Kernmasse erhöht. Einige dieser Isotope reagieren dann durch β -Zerfall, so dass das Element mit der um eins erhöhten Ordnungszahl entsteht. Der Kern befindet sich dabei in einem angeregten Zustand. Beim Übergang in den Grundzustand wird die Energie in Form von Gamma- und Röntgenstrahlung abgegeben, die mit einem Halbleiterdetektor (üblicherweise Germanium-Detektoren) bestimmt wird. Exemplarisch sind diese Prozesse für Eisen dargestellt.



Man erhält ein Spektrum, in dem die Anzahl der Photonen $h\nu$ gegen ihre Energie aufgetragen und somit mit einem Spektrum der EDRFA vergleichbar ist. Die Energien der Strahlung sind dabei wesentlich härter als die der EDRFA, so dass die meisten Matrixeffekte nicht berücksichtigt werden müssen. Die Intensität der einzelnen Linien ist der Konzentration der Elemente proportional. Zusätzlich ist die Intensität einer Linie, aber auch vom Einfangquerschnitt des Kernes für Neutronen und von der Stabilität der entstehenden Isotope abhängig. Im Allgemeinen führt man zwei Messungen an der INAA durch: eine Kurzzeitbestrahlung und eine Langzeitbestrahlung, um somit sowohl die Elemente mit relativ kurzer Halbwertszeit der entstehenden Isotope als auch die Elemente mit relativ stabilen Isotopen bestimmen zu können.

2.4 Probenahmeneinrichtungen

Die Aerosolprobenahmen wurden im Rahmen eines BMBF geförderten Projektes an mehreren Standorten in Deutschland mit einem mobilen Messcontainer durchgeführt. Für die Aerosolproben wurde eine Low Volume Sampling (LVS)-Anlage mit einem Volumenstrom von ca. 2 m³/h und einem LASKUS-Probenahmekopf zur Grobstaubabscheidung genutzt. Der Volumenstrom wird mit einer Gasuhr bestimmt und über einen Signalgeber an eine Zählleinheit (DS-100) weitergegeben. Eine genaue Beschreibung der eingesetzten Anlage findet sich bei STOFFREGEN (1993) und BEHLEN (1996).

Für die vergleichenden Untersuchungen von Filtermaterialien wurden 4 parallele Probenahmestränge aus diesem Messcontainer benutzt. Für jeden Filter konnten so die Volumenströme getrennt bestimmt werden.

2.5 Statistische Verfahren

Die große Anzahl an Messdaten, die bei einem Multielementverfahren wie der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse anfallen, machen einen Einsatz moderner statistischer Verfahren zur Reduzierung der Datenmengen sinnvoll. Des Weiteren können aus dem Zusammenhang verschiedener Einzelergebnisse Rückschlüsse gezogen werden.

2.5.1 Zeitreihenanalyse

Wenn man Daten in einer zeitlichen Abfolge betrachtet, so spricht man von einer Zeitreihe. In diesem Fall wurden die Methoden der Zeitreihenanalyse für die Stabilitätstests der realen Proben eingesetzt. Hierzu wurden ausgewählte Filter im Zeitrahmen von 18

Monaten mehrfach gemessen. Um die Ergebnisse dieser Stabilitätstest besser darstellen zu können, wurden nicht die Messwerte, sondern die auf den Mittelwert normierten Messwerte in sogenannten Kontrollkarten eingetragen.

2.5.2 Korrelationsanalyse

Um den Zusammenhang zwischen zwei Variablen zu beschreiben, kann man eine Korrelation berechnen. Diese beschreibt die Abhängigkeit der beiden Variablen voneinander. Diese Abhängigkeiten können positiv oder auch negativ sein, wobei die Korrelation immer Werte zwischen -1 und +1 annimmt. Werte um 0 zeigen keinen signifikanten Zusammenhang, während hohe Beträge eine Abhängigkeit aufzeigen.

3. Ergebnisse

3.1 Kalibrierung der Röntgenfluoreszenz für Membranfilter

Die Röntgenfluoreszenzanalyse stellt keine Absolutmethode dar und benötigt daher zur Bestimmung der Elementgehalte eine Kalibrierung, die die Korrelation zwischen Intensitäten und Konzentrationen angibt. Um diese durchführen zu können, benötigt man Standards, welche zum einen bekannte Elementgehalte haben, und zum anderen den zu untersuchenden Proben so ähnlich wie möglich sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Kalibrationsansätze untersucht, die sich in der Herstellung der Standardmaterialien unterscheiden. Die beiden Sätze von Kalibrationsstandards sind:

- mittels Aerosolgenerator beaufschlagte Filter (siehe Kapitel 2.1.3.3),
- mit Standardlösung betropfte Filter (siehe Kapitel 2.1.3.3).

In den nachfolgenden Graphiken 25 bis 29 sind die Zählraten der Röntgenfluoreszenz gegen die naßchemisch bestimmte Elementflächenbelegung aufgetragen. Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenz sind in Impulsen pro Sekunde und Milliampere aufgetragen, da zum einen die Messzeit, zum anderen aber auch der Röhrenstrom verändert werden kann. Eine Normierung auf diese Parameter macht die Auswertung vom Röhrenstrom unabhängig, was notwendig ist, da der Strom zur Optimierung der Totzeit variiert wird. Die Zählrate ist sowohl der Messzeit als auch dem Strom proportional.

Eine Übersicht der Parameter der Kalibrierungen findet sich in der folgenden Tabelle 10. Die Nachweisgrenzen wurden aus dem Peak-zu-Untergrund-Verhältnis bei kleinen Belegungen des Filters nach folgender Formel berechnet:

$$NWG = \frac{3 \sqrt{\text{Impulse}_{\text{Untergrund}}}}{\text{Impulse}_i} C_i \quad (26)$$

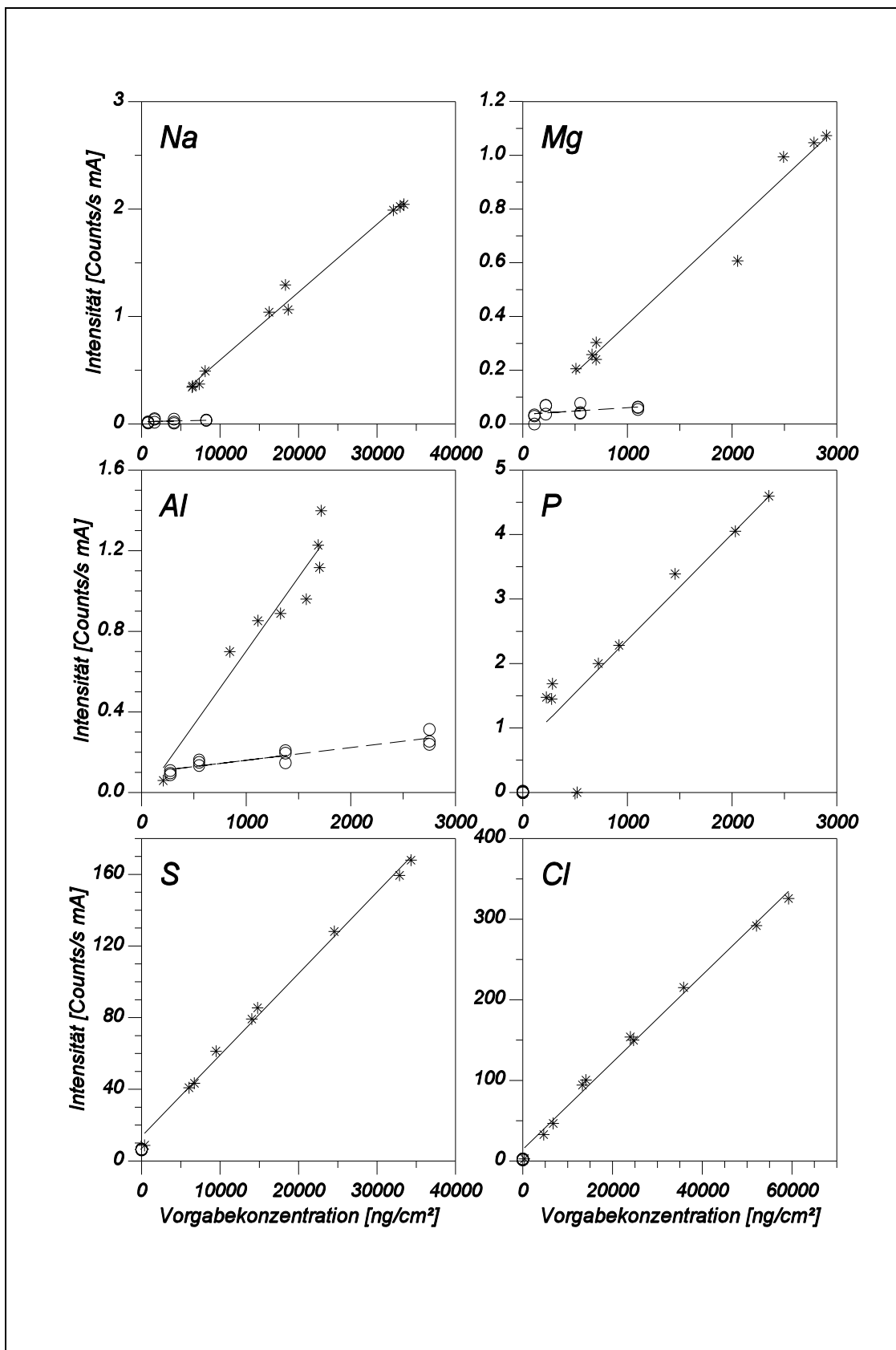


Abb. 25: Kalibrierfunktionen für die Elemente Natrium bis Chlor für die beiden Kalibrieransätze (o Tropffilter, * beaufschlagte Filter, Regressionsgerade Tropffilter, Regressionsgerade beaufschlagte Filter)

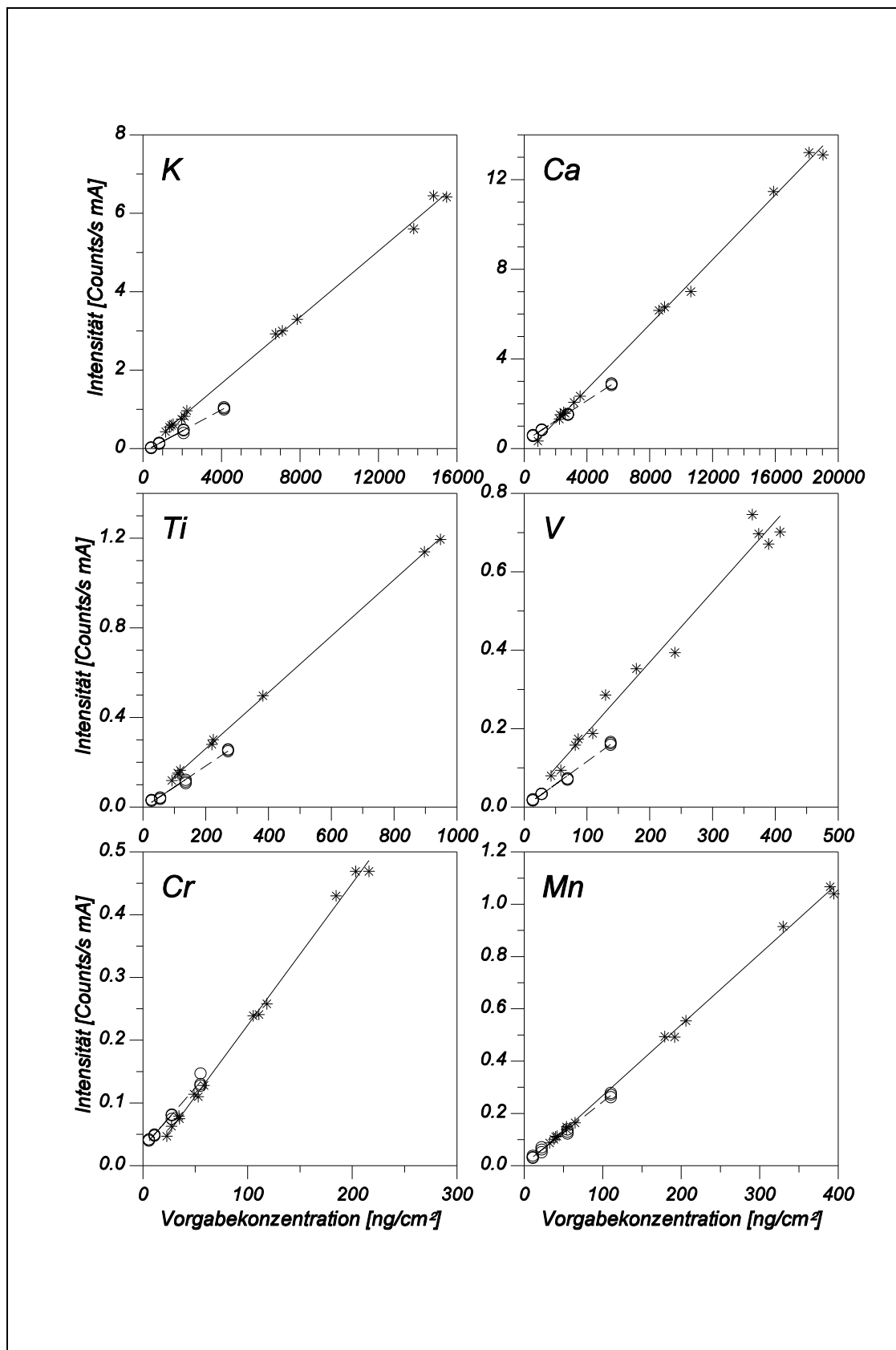


Abb. 26: Kalibrierfunktionen für die Elemente Kalium bis Mangan für die beiden Kalibrieransätze (o Tropffilter, * beaufschlagte Filter, Regressionsgerade Tropffilter, Regressionsgerade beaufschlagte Filter)

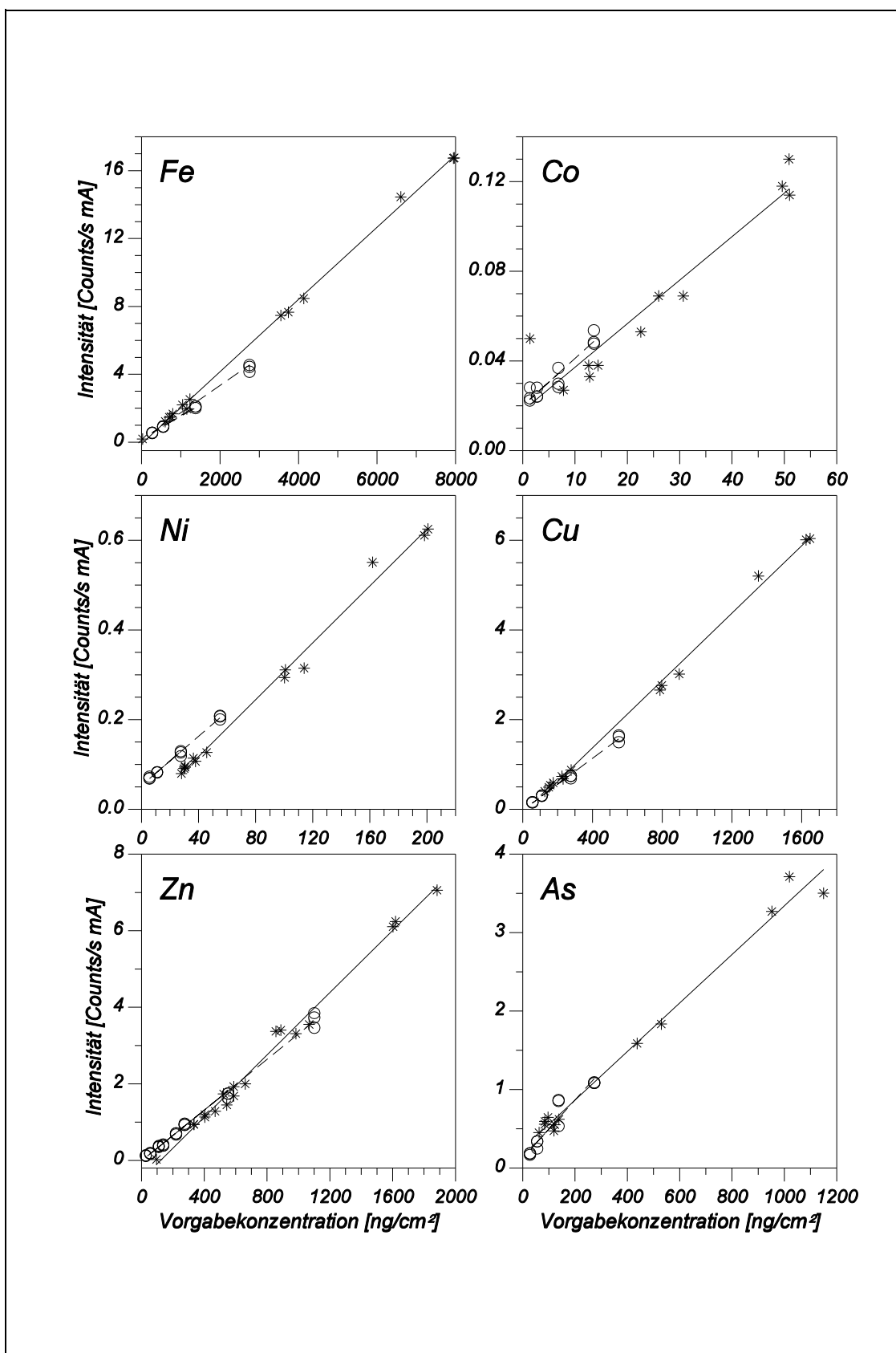


Abb. 27: Kalibrierfunktionen für die Elemente Eisen bis Arsen für die beiden Kalibrieransätze (o Tropffilter, * beaufschlagte Filter, Regressionsgerade Tropffilter, Regressionsgerade beaufschlagte Filter)

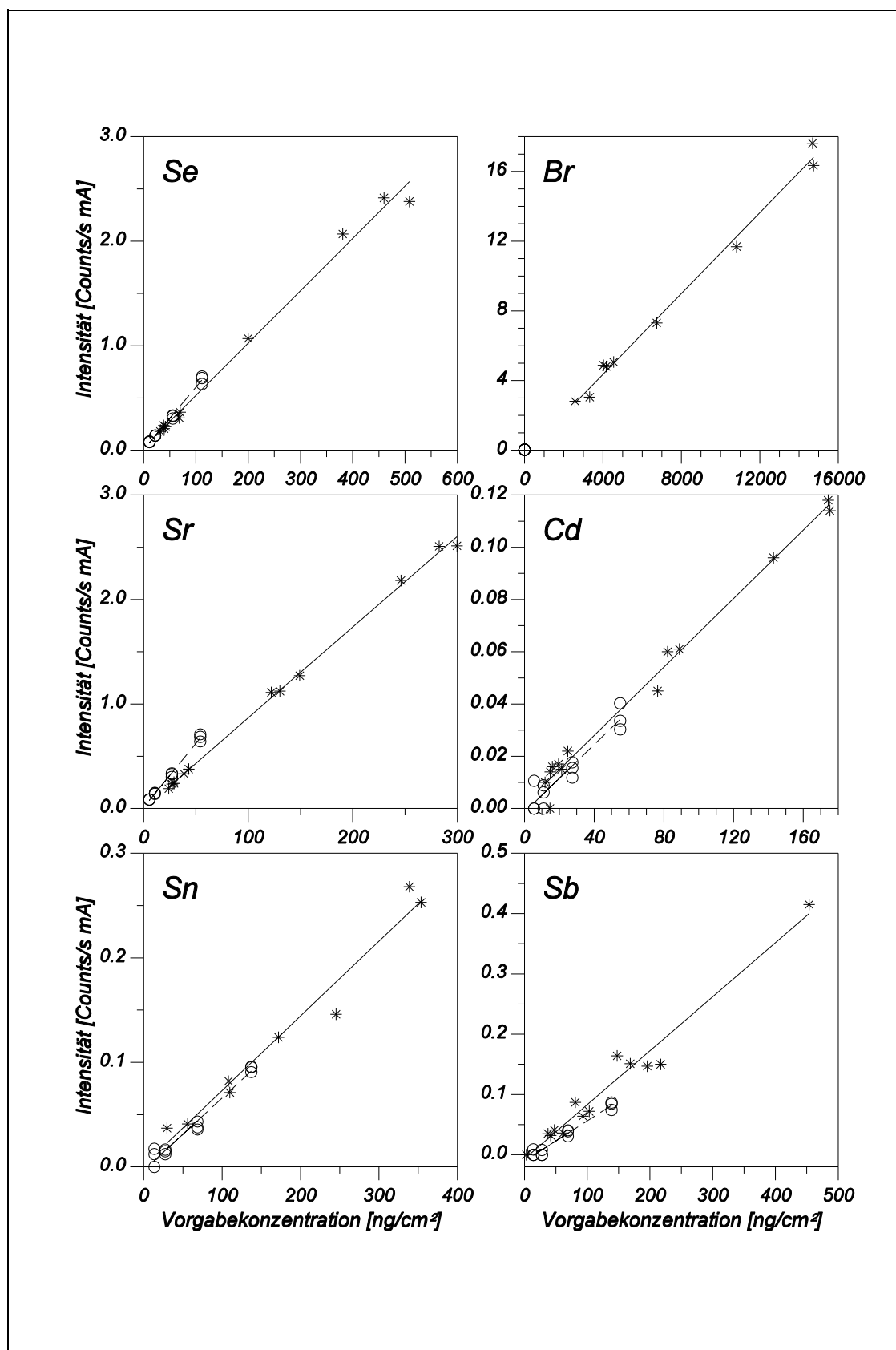


Abb. 28: Kalibrierfunktionen für die Elemente Selen bis Antimon für die beiden Kalibrieransätze (o Tropffilter, * beaufschlagte Filter, Regressionsgerade Tropffilter, Regressionsgerade beaufschlagte Filter)

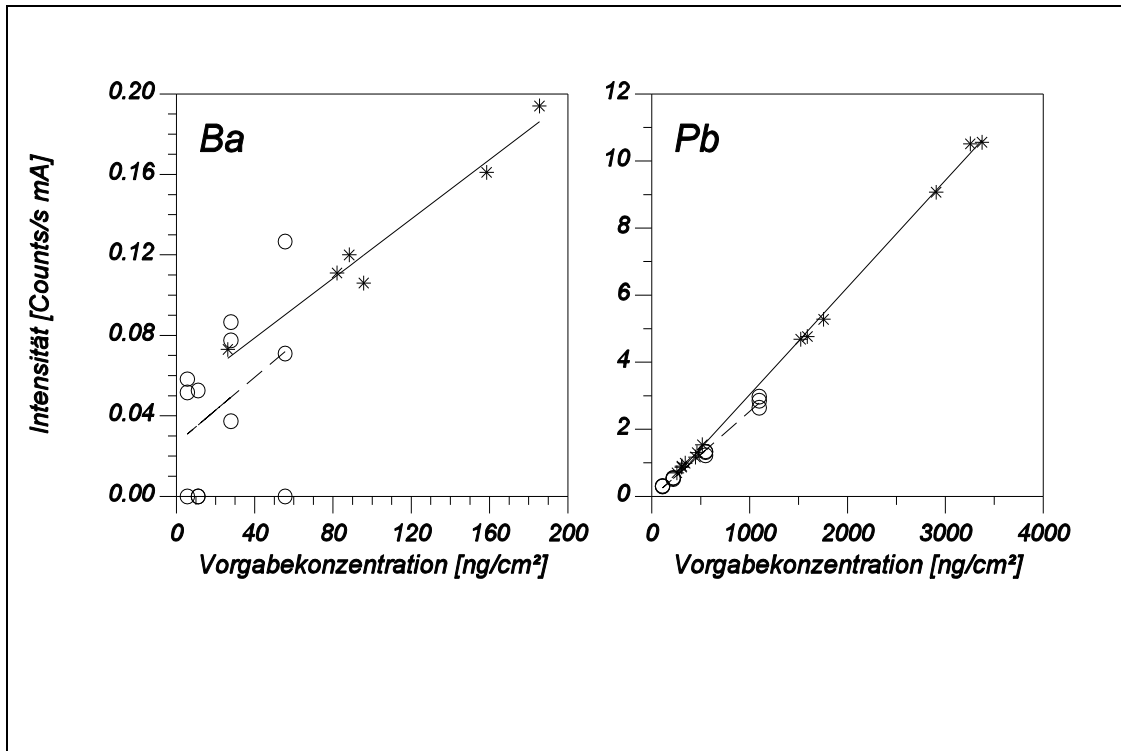


Abb. 29: Kalibrierfunktionen für die Elemente Barium bis Blei für die beiden Kalibrieransätze (o Tropffilter, * beaufschlagte Filter, Regressionsgerade Tropffilter, Regressionsgerade beaufschlagte Filter)

Tabelle 10: Nachweisgrenzen und kalibrierte Bereiche für die verschiedenen Kalibrationen

Element	Nachweisgrenze [ng/cm ²]	Kalibrierung Aerosolgenerator	Kalibrierung Tropfmethode
		Kalibrierte Bereiche [ng/cm ²]	Kalibrierte Bereiche [ng/cm ²]
Na	2000	6000 - 35000	800 - 8000
Mg	1000	400 - 3000	100 - 1000
Al	252	800 - 5000	275 - 2750
P	234	200 - 2500	-
S	386	400 - 2000	-
Cl	166	400 - 2500	-
K	143	50 - 5000	400 - 4000
Ca	96	100 - 20000	550 - 5500
Ti	6	100 - 1000	27 - 270
V	6,4	40 - 400	14 - 140
Cr	6,1	20 - 200	5 - 50
Mn	1,9	30 - 400	11 - 110
Fe	2,1	300 - 8000	275 - 2750
Co	7,4	10 - 400	1 - 10
Ni	2,5	30 - 200	5 - 50
Cu	3,2	60 - 1600	55 - 550
Zn	4	200 - 3000	27 - 1100
As	0,9	100 - 1200	27 - 270
Se	1,2	30 - 500	11 - 110
Br	1,8	2500 - 15000	-
Sr	7,4	25 - 300	5 - 50
Cd	3,7	10 - 180	5 - 50
Sn	8	25 - 350	14 - 140
Sb	5	40 - 450	14 - 140
Ba	80	80 - 800	5 - 50
Pb	8,2	120 - 3500	110 - 1100

Wie aus den vorhergehenden Graphiken deutlich wird, gibt es eine Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Ordnungszahl. Zum einen nimmt die Intensität pro Konzentrationseinheit mit zunehmender Ordnungszahl zu, zum anderen wird aber auch der Unterschied zwischen den beiden Methoden der Standardpräparation immer kleiner. In der nachfolgenden Tabelle 11 sind die Steigungen für die beiden Kalibrierungsansätze im Vergleich dargestellt. Die abnehmenden Unterschiede kann man gut erkennen, wenn man die Empfindlichkeit der Kalibrierung mit beaufschlagten Filtern durch die Empfindlichkeit der Tropffilterkalibrierung teilt und diesen Wert gegen die Energie der Fluoreszenzstrahlung aufträgt, wie in Abbildung 30 zu sehen.

Tabelle 11: Steigungen der Kalibrierfunktionen für verschiedene Präparationen der Standards

Element	Tropffilter [(Impulse cm ²)/(μg s mA)]	beaufschlagte Filter [(Impulse cm ²)/(μg s mA)]
Na	0,00151	0,06325
Mg	0,02503	0,36527
Al	0,06347	0,73119
P	-	1,64459
S	-	4,55096
Cl	-	5,40467
K	0,26967	0,42214
Ca	0,45597	0,72302
Ti	0,94029	1,25608
V	1,15968	1,79479
Cr	1,91525	2,26398

Die mit der Ordnungszahl zunehmende Empfindlichkeit kann durch die höhere Fluoreszenzausbeute und die bessere Anregung (die Absorptionskante des Elementes liegt näher an der anregenden Energie) erklärt werden. Diese Betrachtung gilt aber nur für Elemente, die mit der gleichen Anregung ausgewertet werden. Die Abnahme der Steigung von Chlor nach Kalium ist dadurch zu erklären, dass Chlor noch mit dem Cadmium-L-Target angeregt wird und dort die effektivste Anregung hat, während Kalium schon mit dem Cobalt-K-Target angeregt wird und innerhalb dieses Messregimes die schlechteste Anregung hat.

Die kleiner werdenden Unterschiede zwischen den beiden Kalibrierungsansätzen können durch die höhere Energie der analytisch genutzten Linien erklärt werden. Je höher die Energie der Fluoreszenzstrahlung ist, desto weniger wird diese Strahlung in der Matrix abgeschwächt, und desto weniger spielt die unterschiedliche räumliche Verteilung des Analyten in den Filtern eine Rolle.

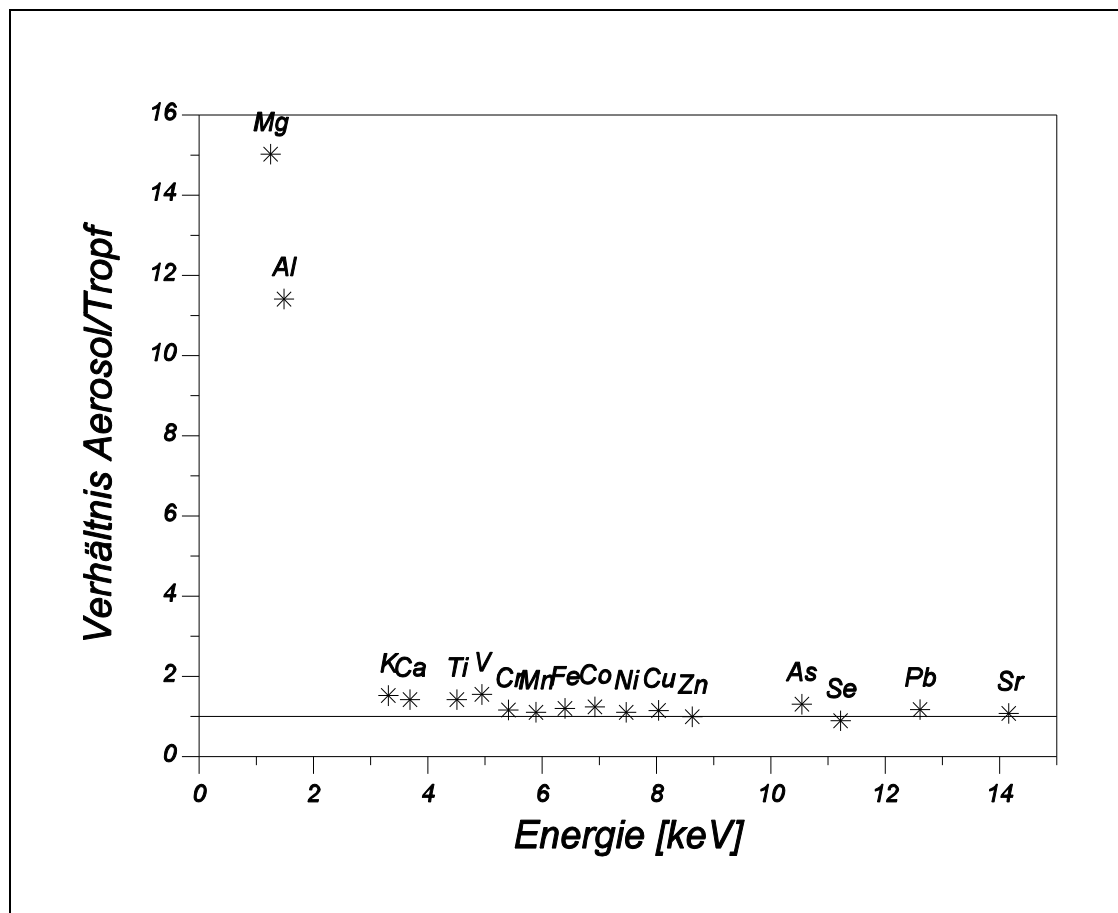


Abb. 30: Verhältnis der Steigungen der Kalibrierfunktionen bei verschiedenen Kalibrierungsansätzen in Abhängigkeit von der Energie der Fluoreszenzstrahlung

Für beide Kalibrierungsansätze kann man die Steigung der Kalibriergeraden (oder auch die Empfindlichkeit) gegen die Energie der Strahlung auftragen und erhält so eine gute Kontrollmöglichkeit der Güte der Kalibrierung für die jeweiligen Elemente. Da keine Matrixeffekte auftreten, ist die Empfindlichkeit nur von der Anregungswahrscheinlichkeit, der Fluoreszenzausbeute und der Abschwächung der Strahlung vor dem Detektor abhängig. In Abbildung 31 sind die Empfindlichkeiten beider Kalibrierungen gegen die Energie der analytisch genutzten Linie aufgetragen. Eine Darstellung der Empfindlichkeiten in dieser Weise kann genutzt werden, um Fehler der Kalibrierung zu erkennen. Da die Filter mit naßchemischen Referenzmethoden untersucht werden, ist es möglich, dass systematische Fehler auftreten. Diese würden sich aber in drastischen Abweichungen der Empfindlichkeit von der Ausgleichskurve durch die Empfindlichkeiten aller Elemente äußern. Der Plot der Empfindlichkeit gegen die Ordnungszahl ist auch in der Richtlinie der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA für die Analyse von Aerosolen mittels EDRFA (1986) vorgesehen. Die Arbeiten von COETZEE (1987, 1993) zur Kalibrierung mittels eines Standards basieren auf einem ähnlichen Ansatz, sind aber sehr stark von der Güte des einzelnen Bezugsstandards abhängig.

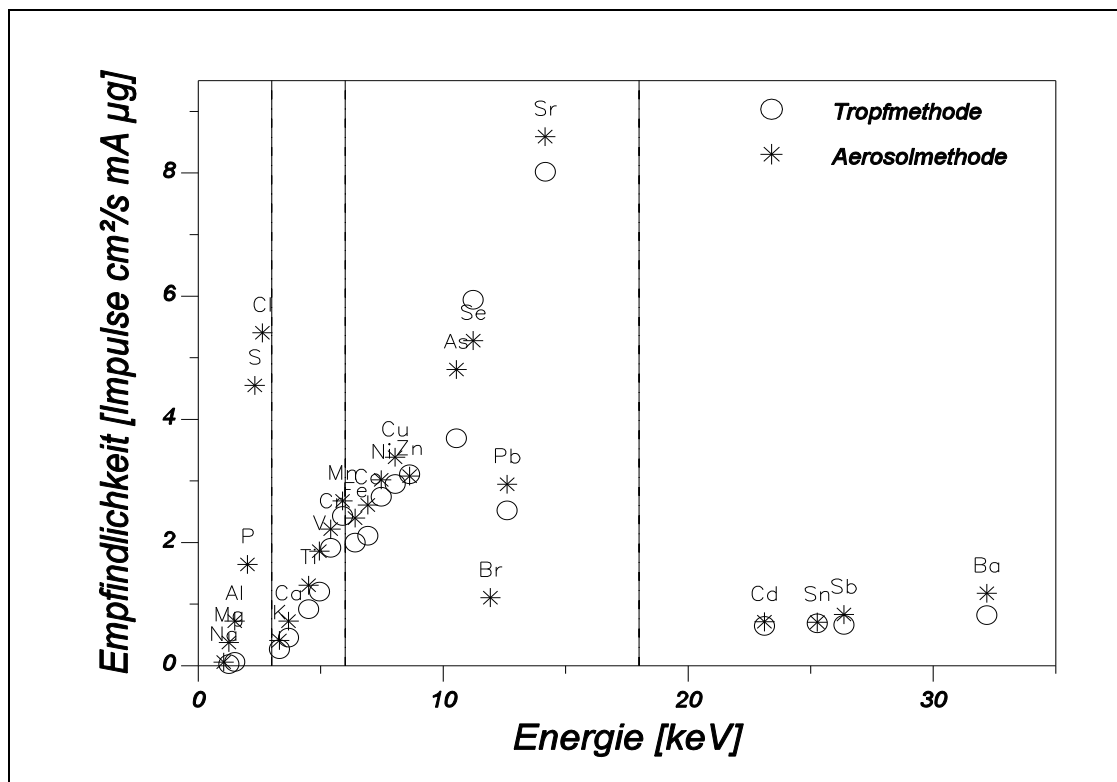


Abb. 31: Empfindlichkeiten der beiden Kalibrierungsansätze in Relation zur Energie der Fluoreszenzlinie

Die Empfindlichkeit hängt auch davon ab, wie gut sich das Element von dem jeweiligen Target anregen läßt, so dass die Grenzen der verschiedenen Anregungen in obigem Diagramm als Hilfslinien eingetragen sind. Die Vergleichbarkeit der Empfindlichkeiten ist jeweils bei gleichen Anregungsbedingungen gegeben.

3.2 Reproduzierbarkeit der Messungen

Jeder Messwert in der Analytik ist fehlerbehaftet, und es gibt verschiedene Quellen für diese Fehler. Man kann systematische und zufällige Fehler unterscheiden. Eine Betrachtung des Analysenverfahrens ohne Probenahme zeigt folgende möglichen Fehlerquellen:

- statistische Schwankungen des Messgerätes aufgrund von Spannungsschwankungen, Temperaturdriften und Ähnlichem,
- Probenpositionierungseinflüsse,
- Blindwertvariationen und
- Alterung der Proben.

All diese Quellen haben einen Einfluss auf die Wiederholbarkeit von Messergebnissen. Da die verschiedenen Störungen voneinander getrennt untersucht werden können, sollen sie im Folgenden einzeln abgehandelt werden.

3.2.1 Messwertstabilität

Zur Bestimmung der verschiedenen Einflüsse auf die Messwertstabilität wurden Blindfilter und Proben bekannten Gehaltes mehrfach gemessen. Durch geeignete Wahl der Messbedingungen wurde versucht, die verschiedenen Einflüsse voneinander zu trennen. Die für diese Untersuchungen verwendeten Proben wurden 18-mal ohne Probenrotation gemessen, ohne dass an der Positionierung etwas geändert wurde. Dadurch sollte der Fehler durch die Geräteschwankungen (z. B.: Schwankungen der Spannungsstabilisierung, Temperaturdriften) bestimmt werden.

Danach wurden die selben Proben 18-mal mit Probenrotation, aber ebenfalls ohne sonstige Neupositionierungen gemessen. Die Probenrotation kann durch den Antrieb zu einer Dejustierung der Probe führen und könnte somit zu einer Verschlechterung der Stabilität führen. Andererseits wird durch die Probenrotation der bestrahlte Bereich vergrößert, so dass Inhomogenitäten der Probe einen kleineren Einfluss haben.

Eine abschließende Messserie von 18 Messungen inklusive Probenhandling beendete diese Serie. Für diese abschließende Messreihe wurde der Filter für jede Messung aus dem Probenhalter entnommen und neu eingelegt und neu in der Messkammer positioniert. Dadurch wurde der Gesamtfehler aus Geräteschwankungen und Probenhandling bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 12 und in der Graphik 32 dargestellt. Um andere Einflüsse auszuschließen, wurden alle Proben auf der Probenposition 1 des Tellers gemessen.

Als Probe wurde ein Standardfilter (MF ½ g) der Kalibrierung verwendet, der die zu analysierenden Elemente in hinreichenden Konzentrationen enthielt. Dies sollte den Einfluss der Zählstatistik minimieren. Der statistische Fehler berechnet sich (nach der POISSON-Statistik) zu:

$$\text{Zählstatistischer Fehler} = \frac{1}{\sqrt{\text{Zählrate}}} \quad (27)$$

Tabelle 12: Messwertstabilitäten für einzelne Elemente

Element	Zählstatistischer Fehler (1 σ)	Standardabweichungen [%]		
		ohne Rotation, ohne Handling	mit Rotation, ohne Handling	mit Rotation, mit Handling
Mg	1,58	1,73	2,09	2,13
Al	0,71	0,69	0,87	0,91
Ca	0,40	0,39	0,45	0,57
Mn	1,72	1,81	1,75	2,01
Fe	0,46	0,49	0,46	0,52
Cu	0,80	0,81	0,78	0,87
Zn	0,49	0,47	0,46	0,59
Pb	0,58	0,41	0,54	0,64

Die Streuung der Messwerte liegt im Bereich des zählstatistischen Fehlers, solange man die Probe in dem Filterhalter belässt. Dabei hat die Probenrotation nur einen untergeordneten Einfluss. Für einige Elemente zeigte sich eine Erhöhung der Streuung, für andere eine Absenkung. Diese Abweichungen sind jedoch nicht signifikant und können demnach weder als Hinweis auf Inhomogenitäten der Filter, noch als Störung der Probenpositionierung interpretiert werden. Nimmt man zu diesen Variationen noch das mehrmalige Einlegen des Filters in den Filterhalter und das Einsetzen des Filterhalters in den Probensteller hinzu, so erhöhen sich die Standardabweichungen bei allen Elementen. Der Fehler durch das Einlegen ist aber wenig signifikant und liegt bei ca. 0,1% relativ. Wie bei HAUPT (1999) beschrieben, treten deutlich größere Unterschiede beim Messen der Probe auf verschiedenen Positionen auf. Dieser Fehler ist auf die Fertigungstoleranzen des Probenstellers und der Probenhalter zurückzuführen.

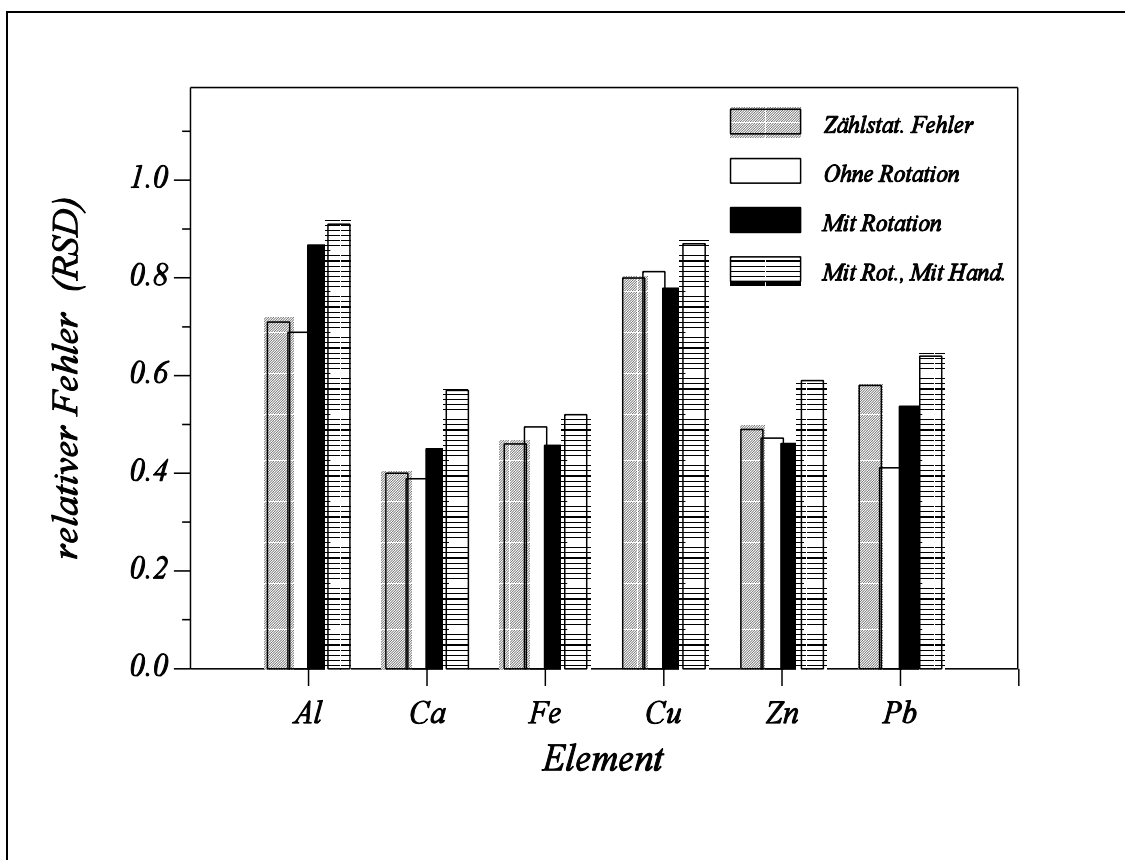


Abb. 32: Relative Fehler ausgewählter Elemente bei verschiedenen Messbedingungen

3.2.2 Blindwertvariationen

Die eingesetzten Filtermaterialien sind nicht blindwertfrei, so dass eine Blindwertkorrektur in irgendeiner Form erfolgen muss. Dafür wurde in einem ersten Schritt ermittelt, ob die Blindwerte innerhalb einer Charge von Filtern oder eventuell sogar zwischen verschiedenen Filterchargen konstant sind. Diese Untersuchungen wurden anhand von Cellulosenitratfiltern durchgeführt, da diese für den breiten Einsatz in Messkampagnen

benutzt werden. Die Ergebnisse der Messung von 18 Filtern sind in der nachfolgenden Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Elementblindgehalte der Membranfilter

Element	Mittelwert [ng/cm ²]	Standardabweichung [ng/cm ²]	Relative Standardabweichung [%]
Na	402	183	45,5
Mg	102	61,3	59,9
Al	12,3	24,5	198
S	1272	96,3	7,57
Cl	300	12,5	4,15
Ca	508	14,2	2,80

Für Schwefel, Chlor und Calcium sind die Blindwerte für Filter aus einer Charge weitgehend stabil, so dass man normalerweise eine einfache Blindwertsubtraktion durchführen könnte. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse der leichten Elemente wird die Blindwertproblematik aber dadurch erschwert, dass die Intensitäten des Blindwertes durch die beaufschlagte Aerosolschicht abgeschwächt werden. Dieser Zusammenhang kann wie folgt beschrieben werden:

$$I_{Blind} = I_{Blind_0} * F_{Abschwächung} \quad (28)$$

In Abbildung 33 ist der Effekt graphisch dargestellt. Sowohl die anregende Strahlung als auch die Fluoreszenzstrahlung werden beim Durchdringen der dünnen Aerosolschicht auf der Filteroberfläche abgeschwächt, so dass nicht der wirkliche Blindwert gemessen wird, sondern der um die Absorption in der Belegung verringerte.

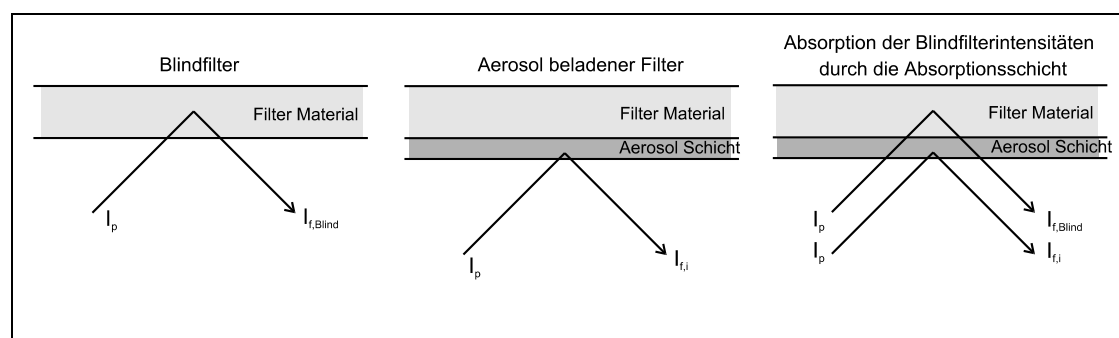


Abb. 33: Schema der Abschwächung von Blindsignalen durch eine Filterbeaufschlagung

Anhand der gemessenen Belegung kann der Massenschwächungskoeffizient der Aerosolschicht auf dem Filter berechnet werden und damit auch die Abschwächung der Signale der Blindwerte. Für die mittels Röntgenfluoreszenz gemessenen Elemente (Ordnungszahl >10) wird angenommen, dass sie als Oxide im Aerosol vorkommen. Somit

wird für jedes Element auch die Massenschwächung durch den zugehörigen Sauerstoff mitberücksichtigt. Hierzu wird die ermittelte Konzentration eines Elementes mit dem der Stöchiometrie des Oxids entsprechenden Faktors (F_O) multipliziert und diese Konzentration als Sauerstoff in die Kalkulation einbezogen.

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Elemente}} = \sum_i c_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i + c_i F_O \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O \quad (29)$$

Der Massenschwächungskoeffizient der Aerosolbelegung ergibt sich aus der Summe der Massenschwächungskoeffizienten der Elemente (als Verbindungen berechnet) und der nicht bestimmaren Matrix.

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Belegung}} = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Elemente}} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Matrix}} \quad (30)$$

Aus diesem Massenschwächungskoeffizienten kann nun entsprechend Formel 14 der effektive Massenschwächungskoeffizient berechnet werden. Dieser setzt sich zusammen aus der Absorption sowohl der anregenden Strahlung als auch der Fluoreszenzstrahlung. Beide Absorptionsstrecken sind nicht senkrecht zur Oberfläche, so dass die Schichtdicke entsprechend der Geometrie modifiziert werden muss. Der zu subtrahierende Blindwert (im Folgenden effektiver Blindwert genannt) ergibt sich demnach zu:

$$I_{i, \text{Blindwert}_{\text{eff}}} = I_{i, \text{Blindwert}_0} e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{eff. Belegung}} \rho x} \quad (31)$$

Da anhand der Fluoreszenzstrahlung nicht zwischen Blindwert und Probe unterschieden werden kann, erschwert sich die Bestimmung des effektiven Blindwertes, wenn das zu analysierende Element sowohl im Blindfilter als auch im Aerosol vorkommt. Die Intensität jedes Elementes setzt sich aus der Summe Intensitäten des Elementes im Aerosol und des Blindwertes zusammen.

$$I_i = I_{i, \text{Belegung}} + I_{i, \text{Blindwert}} \quad (32)$$

Da aber gleichzeitig aus dieser Summenintensität die Informationen für die Berechnung der Zusammensetzung der Absorptionsschicht gezogen werden, ist dieses Problem nur über eine iterative Näherung zu lösen.

Von der Gesamtmasse des Aerosols ist nur ein Teil mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmbar. Gerade diese leichten Elemente haben als Ammonium, organische Verbindungen und Ruß einen nennenswerten Anteil an der Gesamtaerosolmasse. Um also die Absorption in diesem Aerosol zu berechnen, muss für diese nicht bestimmaren

Anteile ein Korrekturfaktor angenommen werden. Dieser Korrekturfaktor wurde anhand von realen Proben aus der Differenz der Gesamtaerosolbelegung zum Anteil der bestimmaren Elemente berechnet (siehe auch Kapitel 3.4.1). In Abbildung 33 ist der Aerosolgehalt der Luft gegen die Summe der analysierten Elemente (gerechnet als Summe der Oxide) aufgetragen.

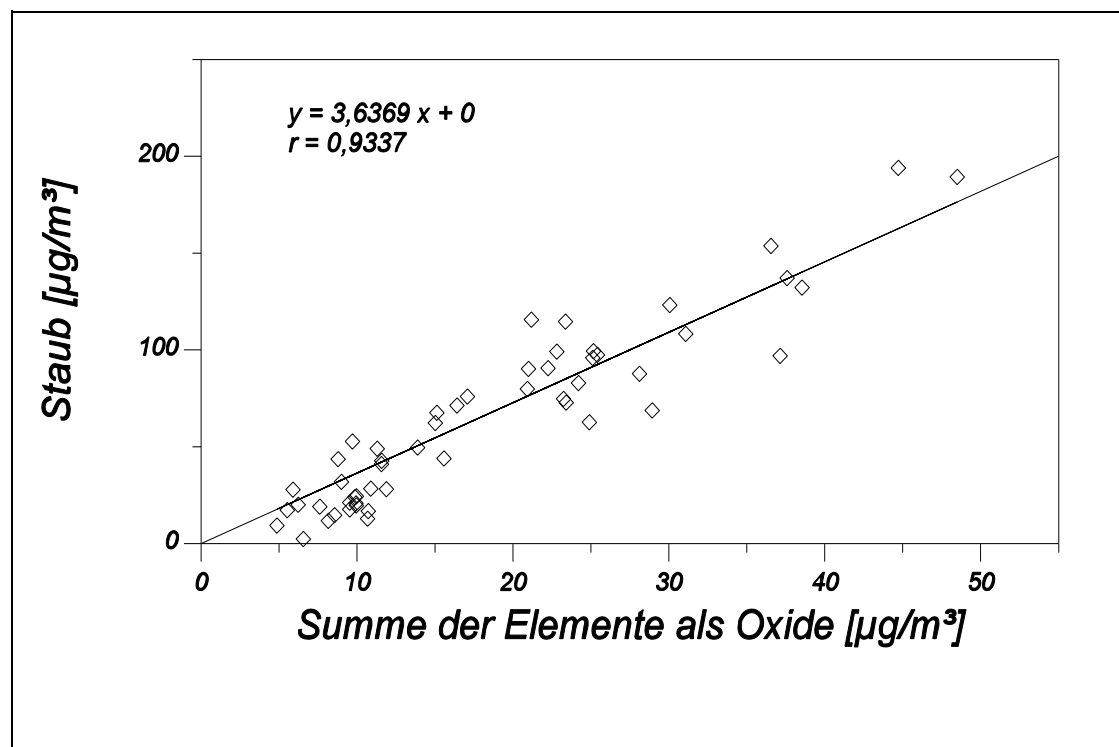


Abb. 34: Korrelation zwischen dem Aerosolgehalt der Luft und der Summe der Oxide der analysierten Elemente

Aus der Steigung der Korrelation ergibt sich, dass mit der Röntgenfluoreszenz ca. 27,5% des Gesamtaerosoles analysiert werden können. Der Rest setzt sich aus leichten Elementen zusammen, die nicht direkt messbar sind (Feuchte, Ammonium, Organik). Für diese leichte Matrix wurde Kohlenstoff als durchschnittliches Element angesetzt und für die Abschwächung nach Formel 30 eingesetzt.

Da für das Aerosol weder die Dichte ρ noch die Dicke x der beaufschlagten Schicht hinreichend genau bekannt ist, wird die Flächenbelegung der Elemente eingesetzt, die das Produkt dieser beiden Größen ist.

Zur Überprüfung dieses Ansatzes wurden zunächst die Standardfilter herangezogen. Entsprechend Kapitel 2.2.2 wurden dort definierte Elementverteilungen in den Lösungen angesetzt. Bei einer Reihe von Filtern gab es Blindwerte, die nicht durch beaufschlagtes Standardaerosol überlagert waren, bei anderen Filtertypen und Elementen gab es die zu korrigierenden Überlagerungen. Da bei den Standardlösungen die Bindungsform der Elemente (siehe Kapitel 2.2.2) bekannt war, konnte die exakte Zusammensetzung der Belegung berechnet werden. Statt der in Formel 33 angegebenen Berechnung der Oxide wurde also die vorgegebene Stöchiometrie der Verbindungen (als Nitrate oder Chloride) genutzt.

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Elemente}} = \sum_i c_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i + \text{Wertigkeit} \left(c_i \cdot 3 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O + c_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_N \right) \quad (33)$$

Der iterative Prozeß zur Lösung der Blindwertproblematik stellt sich wie folgt dar:

1. Berechnung der Flächenbelegungen der Elemente
2. Korrektur dieser Belegungen durch die effektiven Blindwerte
3. Bestimmung des Massenschwächungskoeffizienten
4. Berechnung der Abschwächung der Blindwerte durch die kalkulierte Absorptionsschicht
5. Berechnung der effektiven Blindwerte.

Am Ende eines Iterationszyklus wird überprüft, ob sich die effektiven Blindwerte im Laufe der Berechnung signifikant verändert haben. Ansonsten wird diese Schleife verlassen und die endgültigen Ergebnisse werden ausgegeben. Als Startwerte für die effektiven Blindwerte werden die ermittelten Blindwerte des Filtermaterials eingetragen.

In der nachfolgenden Tabelle 14 sind die Ergebnisse der Auswertung für eine Reihe von Filtern aufgeführt. Berechnet wurden die Korrekturen für die Elemente Natrium bis Calcium. Angegeben sind die berechneten Konzentrationen ohne Korrektur, mit einfachem Blindwertabzug sowie nach 1 und 3 Iterationszyklen. Zusätzlich sind die vorgegebenen Belegungen der Filter mitangegeben.

Tabelle 14: Ergebnisse der Auswertung eines belegten Filters (MF 1/2b) nach verschiedenen Modellen der Blindwertsubtraktion. Ergebnisse für alle Werte in ng/cm².

Element	Ohne Korrektur	Einfache Blindwertsubtraktion	Neues Modell nach einer Iteration	Neues Modell nach drei Iterationen	Vorgegebene Belegung
Na	20394	19999	20277	20265	20220
Mg	1807	1729	1771	1768	1801
Al	2152	2132	2140	2139	1844
S	1312	-186	26,6	12,5	0
Cl	746	413	447	444	0
K	7817	7816	7816	7816	7858
Ca	9695	9207	9258	9253	9423

Beim Vergleich der Ergebnisse in obiger Tabelle fällt auf, dass die einfache Subtraktion der bekannten Blindwerte für die leichten Elemente immer zu einer Überkorrektur führt. Schon nach 3 Iterationszyklen ist bei fast allen Probenzusammensetzungen die Korrektur der Blindwerte bei einem stabilen Wert angekommen, der sehr gut mit den Vorgaben

übereinstimmt. In Abbildung 35 ist dies graphisch für eine größere Anzahl an Filtern für das Element Schwefel noch einmal dargestellt.

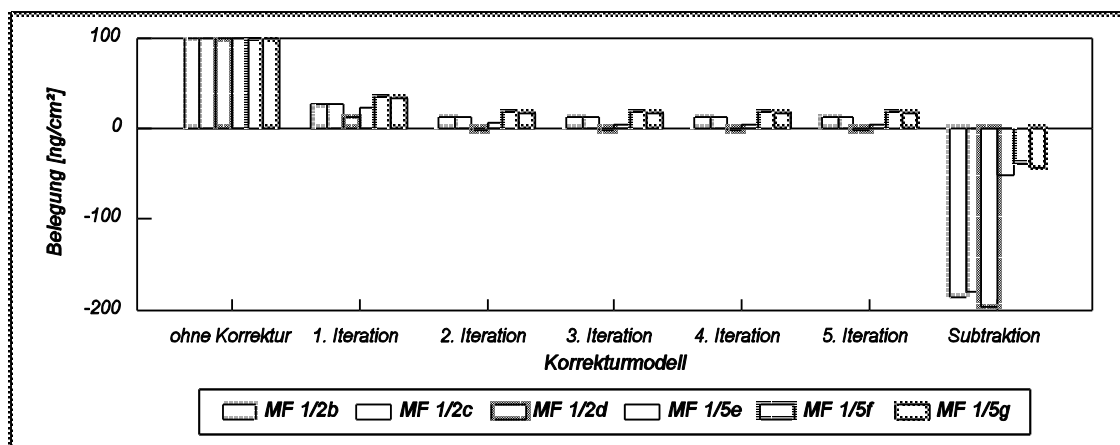


Abb. 35: Vergleich der mittels Blindwertkorrektur ermittelten Belegung der Filter mit den vorgegebenen Werten (für die Filter der Kalibration). Dargestellt sind die Werte für Schwefel nach 1, 2 und 3 Iterationszyklen, Sollwert=0.

Die Blindwertkorrekturen bzw. die Korrekturen der Blindwerte sind vor allem für die Elemente mit niederenergetischer Röntgenstrahlung notwendig. In Abbildung 36 ist die Absorption der Fluoreszenzstrahlung in der Aerosolschicht in Abhängigkeit von der Fluoreszenzenergie dargestellt. Die Fehlkorrektur macht sich besonders bei den Elementen mit niederenergetischer Fluoreszenzstrahlung bemerkbar. Ab dem Element Cobalt (oder einer Energie von ca. 7 keV) liegt die Abschwächung in der beaufschlagten Schicht unter 5% und kann somit vernachlässigt werden. Durch die Verwendung von verschiedenen Anregungsbedingungen und eines durchschnittlichen Aerosols entstehen die scheinbaren Diskontinuitäten in der Abnahme der Abschwächung der Fluoreszenzstrahlung.

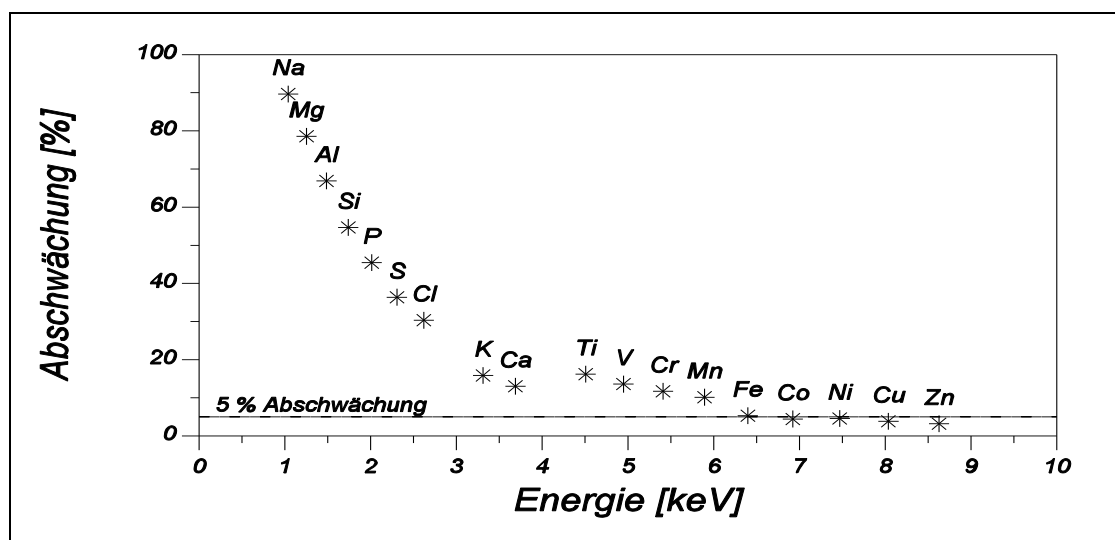


Abb. 36: Absorption in einer simulierten Aerosolschicht in Abhängigkeit von der Energie der Fluoreszenzstrahlung (Flächenbelegung: $80\mu\text{g}/\text{cm}^2$, entspricht 1 mg Aerosol auf einem Filterdurchmesser von 40 mm).

Für die Elemente Schwefel und Calcium ist eine Verbesserung der Blindwertkorrektur in dieser Weise möglich und erstrebenswert. Diese beiden Elemente weisen die höchsten Blindwerte im Filtermaterial ME 25 auf.

3.2.3 Stabilität der Kalibrierungsstandards

Die Stabilität der beaufschlagten Filter sollte überprüft werden. Dazu wurden ausgewählte Proben im Rahmen von 15 Monaten 23-mal gemessen. Untersucht werden sollte, ob die Filter unter den Bedingungen der Messung und beim Einlegen in den Filterhalter leiden. Hierbei wären zwei Effekte zu unterscheiden. Zum einen könnte während des Hantierens mit den Filtern Probenmaterial abfallen, was zu einer Abnahme der Konzentrationen und damit der Intensitäten führen würde. Zum anderen sind auch Elementverluste von leichter flüchtigen Elementen oder Verbindungen im Vakuum vorstellbar.

In der folgenden Graphik 37 ist für eine Reihe von Elementen der Verlauf der normierten Impulszahl (die normierte Impulszahl ist die Peakfläche geteilt durch Messzeit und Röhrenstrom) in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.

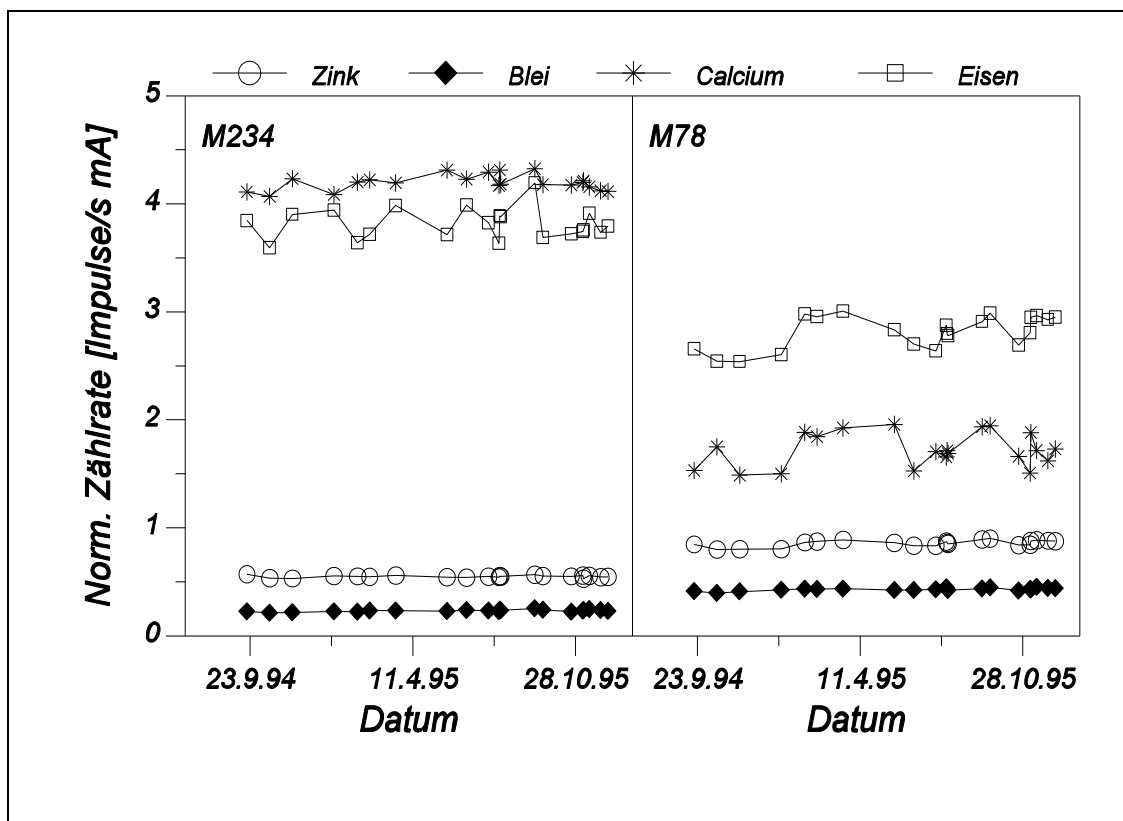


Abb. 37: Zeitlicher Verlauf der normierten Impulszahl der beiden Membranfilterproben M234 und M78 bei mehrfacher Messung über einen Zeitrahmen von 15 Monaten

Da die Schwankungen relativ gering sind und die normierten Impulszahlen deutlich unterschiedliche Werte aufweisen, wurde zusätzlich die Kontrollkartendarstellung genutzt (siehe Abbildung 38). Ausgewählt wurden die Elemente Calcium, Eisen, Zink und Blei,

weil sie in so hohen Konzentrationen auf den beiden Filtern vorlagen, dass der zählstatistische Fehler der Einzelmessungen nicht mehr den Gesamtfehler dominiert.

Bei den Kontrollkarten ist die Abweichung vom Mittelwert gegen die Zeit aufgetragen, um auch kleine Veränderungen in den Ergebnissen der Proben erkennen zu können. Neben dem Mittelwert sind auch die Standardabweichungen (3 Sigma) der Werte als gepunktete Linie eingezeichnet.

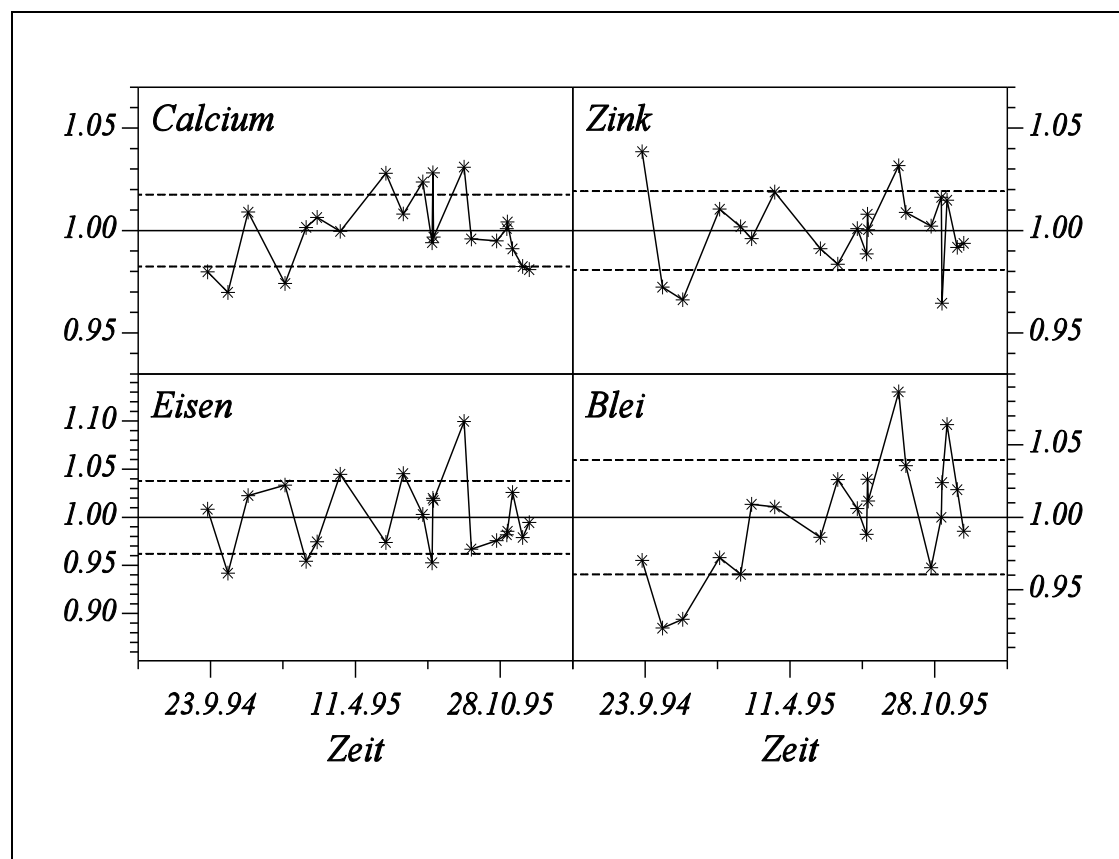


Abb. 38: Auf den Mittelwert der Messungen normierte Darstellung der normierten Impulszahlen gegen die Zeit für den Membranfilter M234

Wie in der Graphik zu erkennen, sind die Filter über einen längeren Zeitraum stabil. Die Abweichungen vom Mittelwert zeigen keine Tendenzen und liegen im Bereich der Messgenauigkeit ($\pm 5\text{-}10\%$). Während beide Kontrollfilter bei den Elementen Eisen, Zink und Blei ein sehr ähnliches Verhalten aufzeigen, ist bei den Calciummessungen ein Unterschied zu erkennen. Dies ist eine Folge der wesentlich niedrigeren Belegung, so dass hier der zählstatistische Fehler eine größere Bedeutung bekommt. Die Konzentrationen der beiden eingesetzten Filter für die oben angegebenen Elemente sind in der folgenden Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Belegungen der Kontrollfilter M234 und M78

Element	M234			M78		
	Belegung	Zählrate	Standard- abweichung	Belegung	Zählrate	Standard- abweichung
	[ng/cm ²]	[counts/s mA]	[counts/s mA]	[ng/cm ²]	[counts/s mA]	[counts/s mA]
Ca	5820	4,208	0,072	2380	1,724	0,155
Fe	1800	3,826	0,141	1320	2,806	0,151
Zn	135	0,550	0,010	211	0,856	0,029
Pb	73	0,233	0,0089	135	0,431	0,013

Für die Überwachung des Gerätestatus hat sich eine Protokollierung der normierten Zählraten als sinnvoll erwiesen, da diese ohne mathematisches Auswertemodell verfügbar sind. Die berechneten Konzentrationen könnten durch ein Korrekturmodell selbst bei niedrigeren Zählraten noch zu den gleichen Ergebnissen führen.

3.3 Vergleich verschiedener Filtermaterialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Filtermaterialien getestet. Die verschiedenen Filtertypen, ihre Hersteller und die wichtigsten Merkmale sind in der Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16: Eingesetzte Filtermaterialien

Filter	Hersteller	Material	Porenradius [μm]	Flächengewicht [mg/cm ²]
ME 25	SCHLEICHER & SCHÜLL	Mischester	0.45	5,11 \pm 0,25
PC	NUCLEPORE	Polycarbonat	0.5	0,902 \pm 0,004
TE 36	SCHLEICHER & SCHÜLL	PTFE auf Polycarbonatfasern	0.45	4,98 \pm 0,52
PTFE	SARTORIUS	PTFE	0.45	4,75 \pm 0,05
NY	SARTORIUS	Nylon	0.8	5,17 \pm 0,22

Da für die Messkampagnen und die meisten Anwendungen die Mischesterfilter der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL gewählt wurden, sind in den folgenden Abbildungen 40 bis 43 die Spektren der Filter jeweils im Vergleich zum Untergrundspektrum des ME 25-Filters (Abbildung 39) abgebildet. Von den 5 Teilmessungen (und somit auch 5 verschiedenen Spektren) pro Filter wurde jeweils die Palladium-Messung ausgewählt, da hier zum einen das Streuverhalten an den Filtern (RAYLEIGH zu COMPTON-Verhältnis der Palladium $K\alpha$ -Linie) gut erkannt werden kann, zum anderen aber auch eine Vielzahl an möglichen Kontaminationen zu erkennen wäre.

Zur Bewertung der Blindspektren ist anzumerken, dass die Signale für Eisen, Nickel, Kupfer und Gold nicht aus dem Filtermaterial stammen, sondern aus dem Strahlengang im Spektrometer und sind damit bei allen verwendeten Filtermaterialien zu erkennen.

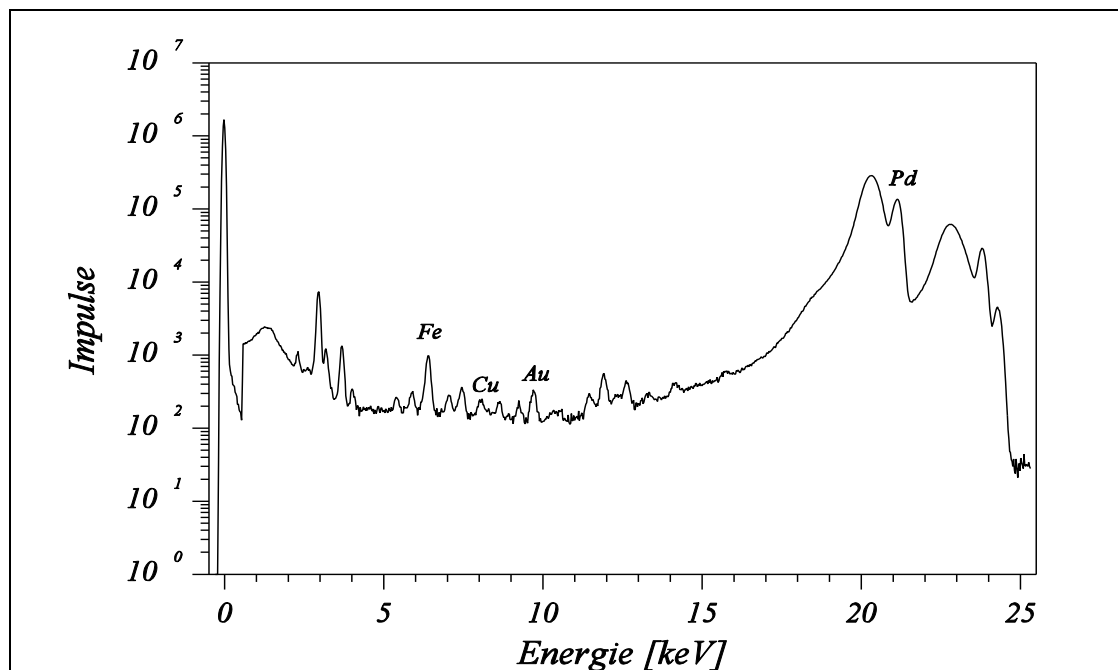


Abb. 39: Blindspektrum Mischesterfilter ME 25 (Fa. SCHLEICHER & SCHÜLL)

Die Polycarbonatfilter der Firma NUCLEPORE zeichnen sich durch ein extrem niedriges Flächengewicht und geringe Blindwerte aus. Aufgrund der geringen Masse des Filters kommt es kaum zur Streuung der anregenden Strahlung, was wiederum zu einem wesentlich niedrigeren Untergrund führt, wie in Abbildung 40 zu sehen ist. Die Intensitäten der Linien werden jedoch kaum davon beeinflusst. Die verwendeten Probenhalter sind für die sehr dünnen NUCLEPORE-Filter nicht geeignet.

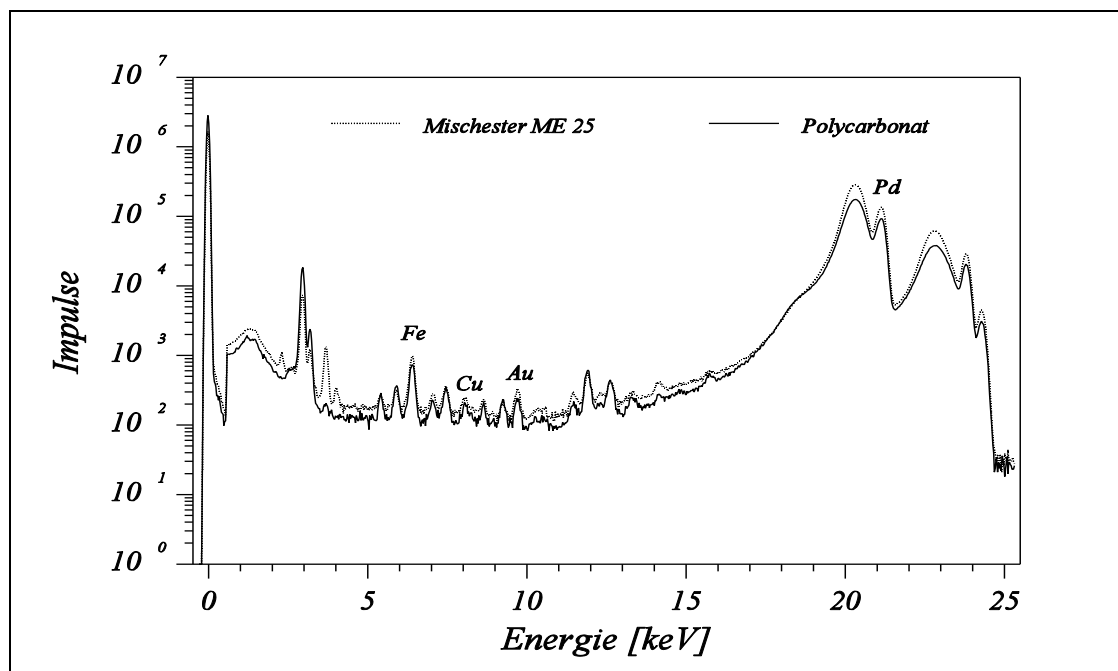


Abb. 40: Blindspektrum Polycarbonat der Firma NUCLEPORE im Vergleich zum Mischesterfilter ME 25

Die Polytetrafluorethylen (PTFE)-Filter TE 36 der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL bestehen aus einer PTFE-Membran mit einem mittleren Porendurchmesser von $0,45 \mu\text{m}$, die zusätzlich mit Polycarbonatfasern verstärkt wurden. Dadurch ist das Flächengewicht relativ hoch. Dies führt zu einer starken Streuung an der Probe. Zusätzlich schwankt das Gewicht der Filter stark, was zu unterschiedlichem Streuverhalten führen kann. Von allen eingesetzten Filtermaterialien war die Streuung der Flächenmasse für die TE 36 am stärksten. In Abbildung 41 kann man erkennen, dass die Blindwerte gegenüber den Mischesterfiltern deutlich erhöht sind. Da das Filtermaterial PTFE sonst niedrige Blindwerte aufweist (siehe auch Abb. 42), ist anzunehmen, dass die Polycarbonatfasern die Ursache der Kontamination sind.

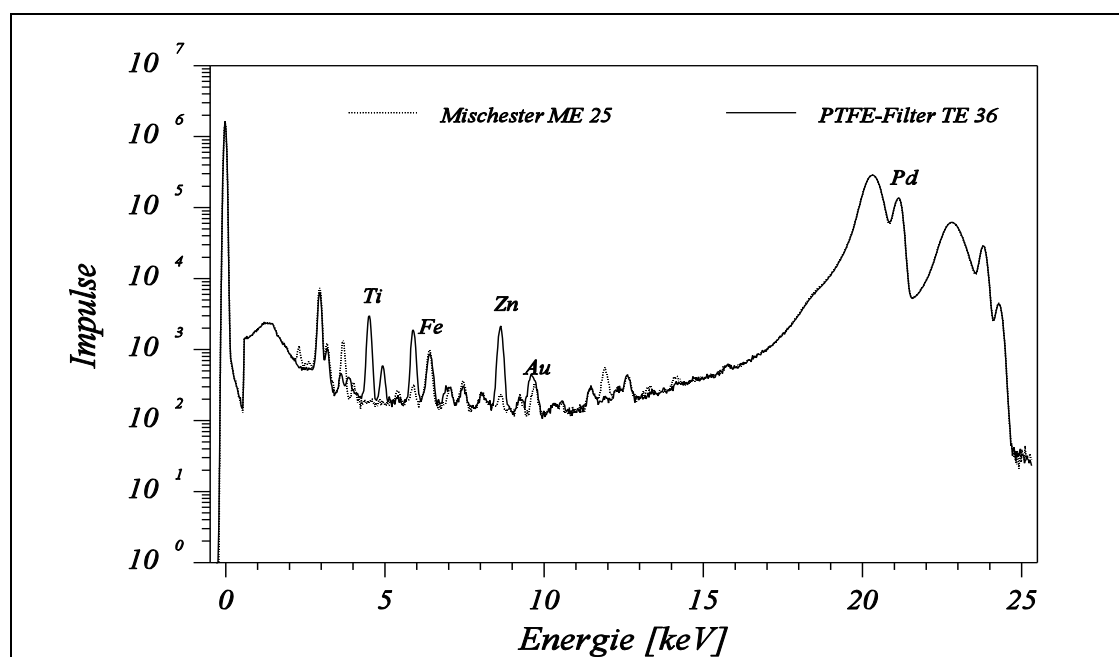


Abb. 41: Blindspektrum PTFE-Filter TE 36 im Vergleich zum Mischesterfilter ME 25

Die PTFE-Filter zeigen ein blindwertarmes Spektrum, das trotz der völlig anderen elementaren Zusammensetzung im Vergleich zum Mischesterfilter ME 25 ein sehr ähnliches Untergrundspektrum aufweist. Wie in Abbildung 42 zu erkennen ist, gilt dies sowohl für die Form des Untergrundes als auch für das Streuverhalten (COMPTON zu RAYLEIGH-Streuverhältnis).

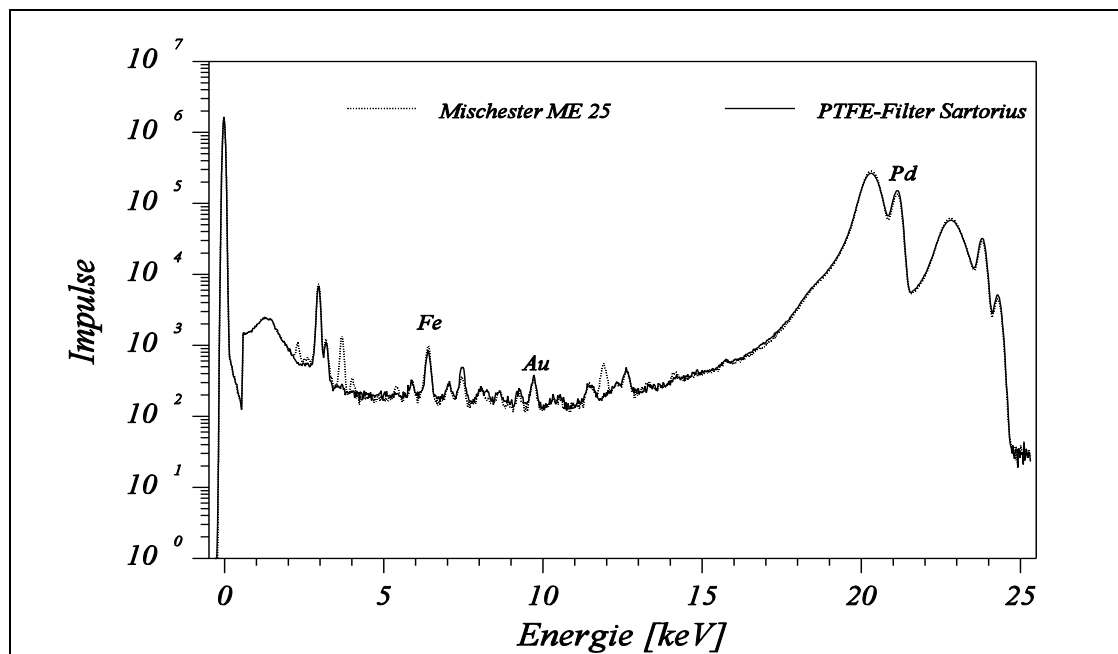


Abb. 42: Blindspektrum PTFE-Filter der Firma SARTORIUS im Vergleich zum Mischesterfilter ME 25

Die Nylonfilter dienen üblicherweise nicht der Sammlung partikulärer Bestandteile der Luft. Sie werden meist in Filterpacks als basischer Backup-Filter zur Sammlung von sauren Schadgasen verwendet. Der Vollständigkeit halber wurden aber auch von diesen Filtern die Blindspektren aufgenommen, die in Abbildung 43 zu sehen sind. Gut zu erkennen sind die erheblichen Blindwerte an Titan, Niob, Cobalt und Kupfer sowie die sehr schwachen L-Linien des Antimons. Dieses ist wesentlich besser anhand der K-Linien zu identifizieren, die aber mit einer anderen Anregung gemessen werden.

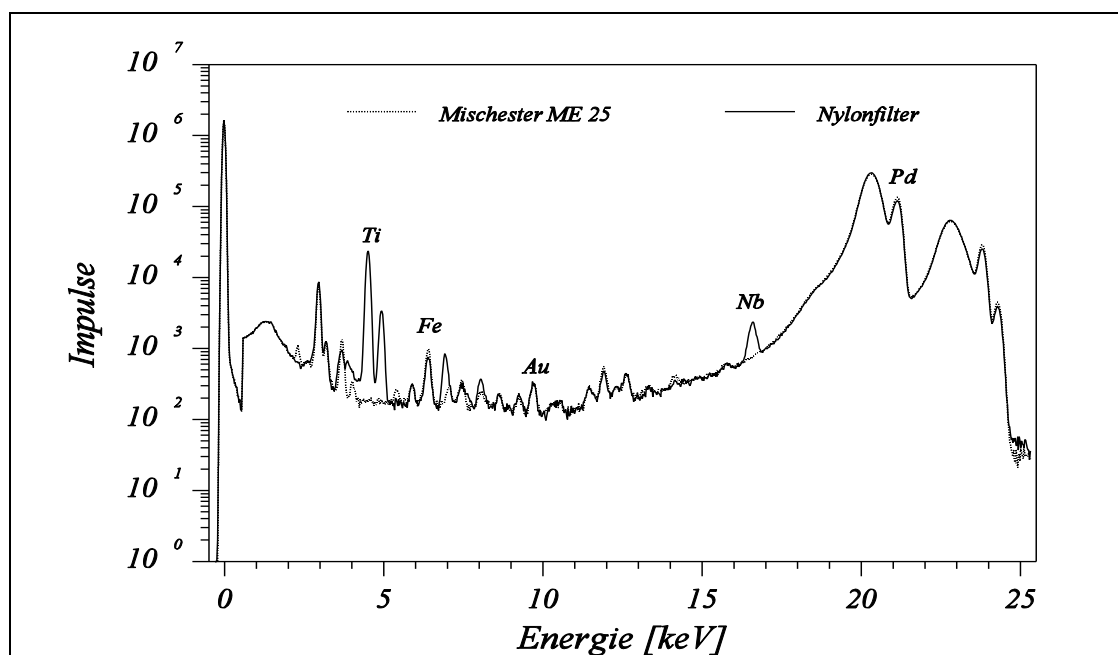


Abb. 43: Blindspektrum eines Nylonfilter der Firma SARTORIUS (dunkel) im Vergleich zum Mischesterfilter ME 25 (hell)

Da die Intensität eines Elementes in einer dünnen Schicht nicht vom Filtermaterial abhängt, müssten auch verschiedene Filtermaterialien mit einer Kalibration auswertbar sein. Diese Hypothese gilt nur im Rahmen der Gültigkeit des Kalibrationsmodelles für dünne Schichten. Die oben erwähnten Filtermaterialien sind Oberflächenfilter, bei denen die Partikel direkt an der Oberfläche abgeschieden werden. Eine Übertragung der Kalibrationen von Oberflächenfiltern auf Faserfilter, bei denen die Partikel durch Impaktion und Diffusion an Fasern in einer relativ dicken Schicht von 100-150 μm abgeschieden werden, ist nur für die Elemente mit hochenergetischer Fluoreszenzstrahlung möglich.

Zum Vergleich der verschiedenen Filtermaterialien wurden von der Kalibrierung der Mischesterfilter (siehe Kapitel 3.1) drei abgeleitete Kopien erstellt; je eine für die 3 zusätzlich eingesetzten Filtermaterialien TE 36, PTFE und Polycarbonat. In diesen Kopien blieben die Kalibrierfunktionen (Steigungen und Achsenabschnitte) und auch die Messbedingungen konstant. Nur die Untergrundspektren wurden ausgetauscht, um unterschiedliche Blindwerte und Streuungen zu korrigieren.

In dem institutseigenen Immissionsmesscontainer (eine genaue Beschreibung findet sich bei BEHLEN (1997)) wurde mit 4 parallelen Probenahmestrecken städtisches Aerosol beprobt, wobei nebeneinander die Filtertypen ME 25, Polycarbonat PC, PTFE und TE 36 zum Einsatz kamen.

In der folgenden Tabelle 17 sind die Parameter der Probenahme aufgelistet. Die Probenahmezeit für alle Filter war identisch. Die verschiedenen beprobten Volumina ergeben sich aus dem Filtrationswiderstand der unterschiedlichen Filtermaterialien und den Pumpleistungen der verschiedenen Strecken. Die Volumina wurden auf Normkubikmeter (Nm^3 , bei 0°C und 1023 hPa) umgerechnet.

Tabelle 17: Parameter der parallelen Probenahme mit verschiedenen Filtermaterialien

Probe	Sammelzeit [h:min]	Pumpe 1 [Nm^3]	Pumpe 2 [Nm^3]	Pumpe 3 [Nm^3]	Pumpe 4 [Nm^3]
1	16:21	ME 1 38,63	PC 1 17,57	PTFE 1 19,80	TE 1 27,98
2	6:07	ME 2 13,42	PC 2 6,21	PTFE 2 7,93	TE 2 10,90
3	20:08	PTFE 3 31,68	TE 3 31,62	ME 3 27,60	PC 3 36,29
4	23:33	PTFE 4 38,54	TE 4 20,59	ME 4 31,91	PC 4 35,10
5	25:37	PC 5 24,32	PTFE 5 22,55	TE 5 34,56	ME 5 48,37
6	21:48	TE 6 24,87	PC 6 17,34	PTFE 6 18,05	ME 6 24,28

Die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen an realen Aerosolproben sind für einige ausgewählte Elemente in der Abbildung 44 dargestellt.

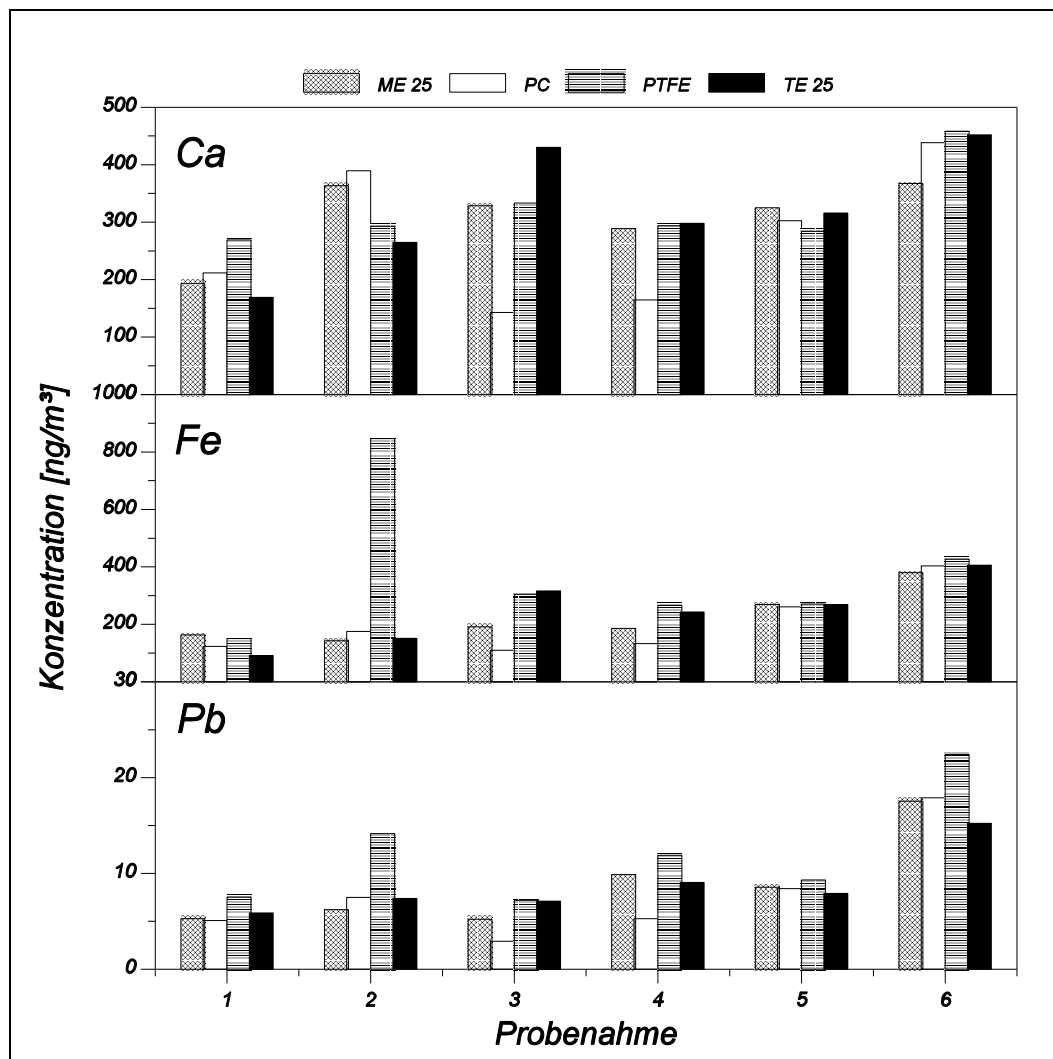


Abb. 44: Elementgehalte von Calcium, Eisen und Blei bei der parallelen Probenahme mit verschiedenen Filtermaterialien

Bei dem PTFE Filter 2 gab es erheblich höhere Werte für Eisen und Blei (auch bei den nicht dargestellten Werten von Kupfer und Zink), die eventuell auf eine Kontamination zurückzuführen sind. Für die Polycarbonatfilter 3 und 4 wurden erhebliche Minderbefunde für alle Elemente gefunden. Eventuell wurde hier Nebenluft gezogen, so dass die abgesaugte Luftmenge nicht korrekt ermittelt worden ist. Die verwendeten Filterhalter sind für die sehr dünnen Polycarbonatfilter wenig geeignet.

Für den Einsatz einer speziellen Filterart muss man die Vor- und Nachteile der verschiedenen Materialien abwägen. In der nachfolgenden Tabelle 18 sind diese Überlegungen für die getesteten Filtermaterialien und die gewünschte Anwendung (Tagesprobenahmen mit nachfolgender Elementanalytik mittels RFA) aufgelistet.

Tabelle 18: Vergleich der Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Filtertypen

	ME 25	PC	TE 36	PTFE
Blindwerte	o S, Ca	++ keine	- Ti, Mn, Zn	++ keine
Belegung	++	o	++	+
Preis	+	-	o	o
Handhabbarkeit	++	-	o	+
Aufschließbarkeit	++	- ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾

¹⁾ Filtermaterial ist mit drucklosem oxidativem Aufschluss nicht aufschließbar, so dass auf eine Elution ausgewichen werden muss

Legende: ++ sehr gut, + gut, o befriedigend, - negativ

Die Handhabbarkeit der Filter ist am schwierigsten zu definieren, aber mit den verwendeten Probenhaltern des SPECTRO X-Lab war es notwendig, die belegten Filter auf einen Durchmesser von 32 mm auszustanzten. Dies war bei den sehr zähelastischen Polycarbonatfiltern nur schwer möglich. Zudem konnten die Filter in diesen Haltern nicht ausreichend fixiert werden, so dass sie beim Belüften des X-Lab aus den Filterhaltern heraus geweht wurden.

PTFE, TE und PC sind zudem schwer aufschließbar, so dass man für die Vergleichsanalyse auf Eluate zurückgreifen muß.

Die Mischesterfilter stellen einen akzeptablen Kompromiss zwischen den analytischen Anforderungen und den Kosten dar. Die hohen Blindwerte einzelner Elemente (speziell Schwefel und Calcium) erschweren die Analyse dieser Elemente. Auf der anderen Seite sind die Filter deutlich billiger als die blindwertarmen NUCLEPORE-Filter und sie können wesentlich höher beladen werden.

3.4 Auswertung von Messkampagnen

Im Rahmen der Messkampagnen wurde eine Vielzahl von Parametern aufgezeichnet. Neben den meteorologischen Daten wurden auch eine Reihe von gasförmigen Schadstoffen kontinuierlich gemessen. Die partikulären Bestandteile der Luft wurden mittels einer Filterprobenahme angereichert und dann entsprechend der oben beschriebenen Verfahren mittels EDRFA ausgewertet. Hierbei wurden 24-Stunden-Probenahmen vorgenommen. Eine Übersicht der gemessenen Parameter ist in Tabelle 19 zu sehen.

Tabelle 19: Gemessene Parameter bei den Messkampagnen

Meteorologie	Gasanalytik	Filterprobenahme
Luftdruck	SO ₂	Kationen (ME-Filter)
Temperatur	CO	Anionen (Filterpack) ¹⁾
Windrichtung	Ozon	Anionen Denuder (Filterpack)
Windgeschwindigkeit	THC ²⁾	Ruß (Quarzfilter)
Regenmenge	NMHC ³⁾	
Strahlung ⁴⁾	NOY ⁵⁾	
Luftfeuchte	NO ₂	
	NO	
	Staub ⁶⁾	
	PAN ⁷⁾	

1) Ein Filterpack besteht aus einem Teflonfilter zur Abscheidung der partikulären Bestandteile und einem Nylonfilter zur Sammlung saurer Schadgase (HNO₃, HCl, etc.)

2) Total hydrocarbons, Summe der Kohlenwasserstoffe

3) Non-methane hydrocarbons, Kohlenwasserstoffe ohne Methan

4) Energieeintrag über Sonneneinstrahlung

5) Summe der Stickoxide NO und NO₂

6) Die Staubmenge wurde mit einem Beta-Staubmeter bestimmt

7) Peroxyacetylnitrat

Die Sammelzeiten für die Filterproben betrug 24 h, die anderen Parameter wurden kontinuierlich oder quasi-kontinuierlich gemessen. Um die Datenflut der Gasmessungen und auch der meteorologischen Messungen zu reduzieren, wurden aus den Einzeldaten halbstündliche Mittelwerte berechnet. Aus diesen wurden dann wiederum die Tagesmittelwerte berechnet, die mit den Tagesproben der Filterprobenahme verglichen werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Proben von 4 Messkampagnen an 3 Standorten in Deutschland untersucht. Die Orte der Messkampagne und die Dauer der jeweiligen Probenahme-phase können Tabelle 20 entnommen werden. Die geographische Lage ist in Abbildung 45 skizziert.

Tabelle 20: Zeitpunkte der Messkampagnen

Kampagne	Ort	von	bis
HAL2	Halberstadt	21.10.1993	15.12.1993
HAL3	Halberstadt	26.05.1994	20.07.1994
EIL2	Eilsum	13.10.1994	07.12.1994
STR3	Stralsund	16.02.1995	12.04.1995

Die drei Standorte zeichnen sich durch sehr unterschiedliche Immissionsituationen aus. Dies umfasst sowohl die anthropogenen als auch die natürlichen Anteile der Immissionen.

Halberstadt in Sachsen-Anhalt ist eine Kleinstadt am Nordrand des Harzes mit ca. 45000 Einwohnern und wenig Industrie. Die Hausfeuerung erfolgte meist noch mit Kohle. Der Messort befand sich im Stadtzentrum.

Stralsund in Mecklenburg-Vorpommern ist eine mittelgroße Stadt (ca. 75000 Einwohner) mit keiner besonderen industriellen Belastung. Der Probenahmeort befand sich an der Stadtmauer der Altstadt, direkt an einer viel befahrenen Straße.

Eilsum in Niedersachsen ist ein Dorf an der friesischen Nordseeküste ohne jede Industrie. Die nächsten industriellen Emittenten (Emden, Norden) sind ca. 20 km entfernt. Der Probenahmeort befand sich in einem ländlichen Gebiet vor der Dorfkirche.

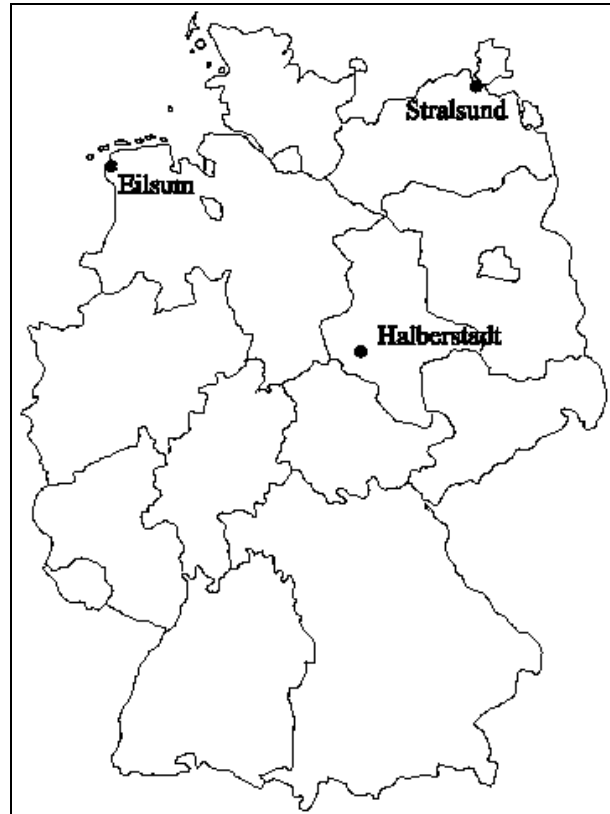


Abb. 45: Geographische Lage der Probenahmestandorte

Sowohl Eilsum als auch Stralsund liegen an der Küste und müßten demnach Einflüsse von Seewasser im Aerosol aufweisen (Seaspray), wobei sich bei vergleichbaren natürlichen Aerosolen die "Reinluft"-Situation Eilsums von der städtischen Stralsunds unterscheiden sollte.

Die Probenahmeorte waren als Pilotobjekte im Projekt "Steinzerfall und Konservierung" aufgrund der unterschiedlichen Belastungssituationen und der jeweiligen Präsenz von Kulturdenkmälern aus Naturstein oder Ziegeln gewählt worden (in Halberstadt: Halberstädter Dom, in Eilsum: Eilsumer Kirche, in Stralsund: altes Handelskontor).

Die Dauer der Messkampagnen war jeweils 8 Wochen. Die Anzahl der nutzbaren Datensätze wurde durch Stromausfälle und andere Widrigkeiten teilweise reduziert, so dass die Anzahl der analysierten Filter zwischen 52 und 56 lag.

3.4.1 Elementgehalte

3.4.1.1 Probenahmeort Halberstadt

In Halberstadt wurden im Rahmen der verschiedenen Projekte unseres Arbeitskreises zum Steinzerfall von Kulturbauten mehrere Messkampagnen durchgeführt. In dieser Arbeit wurden die Filterproben von zwei dieser Kampagnen untersucht. Eine Kampagne wurde im Winter '93 durchgeführt, die zweite im Sommer '94. Die Elementgehalte der beiden

Tabelle 21: Daten der Wintermesskampagne in Halberstadt (HAL2)

Element	Mittelwert [ng/m ³]	Streuung [ng/m ³]	Minimum [ng/m ³]	Maximum [ng/m ³]	Anzahl der Werte
Na	1076	755	175	3384	53
Mg	241	83.3	89.8	451	28
Al	626	382	72.7	1407	53
P	18.3	0	18.3	18.3	1
S	4699	3516	933	14450	56
Cl	724	775	146	4413	56
K	506	266	118	1075	48
Ca	2023	1863	175	8596	56
Ti	59.0	41.0	4.30	156	56
V	6.11	5.65	0.74	27.2	56
Cr	9.44	9.44	3.87	76.0	56
Mn	23.6	14.7	3.85	53.5	56
Fe	644	452	64.3	1839	56
Co	4.20	3.75	0.86	26.4	55
Ni	7.50	5.78	2.39	39.0	56
Cu	14.0	12.7	2.03	54.8	56
Zn	159	133	22.9	662	56
As	28.3	31.6	3.06	151	55
Se	4.13	3.34	0.95	14.3	56
Br	5.01	3.29	1.51	15.1	56
Sr	13.1	10.2	1.71	40.4	55
Cd	2.83	1.48	0.67	5.98	24
Sn	5.79	5.79	0.94	39.3	46
Sb	3.55	3.53	0.86	22.5	35
Ba	20.9	10.7	8.24	43.0	8
Pb	72.5	63.3	12.1	280	56

Kampagnen sind in den Tabellen 21 und 22 zusammengefasst. Die Einzeldaten der Tagesproben befinden sich im Anhang in den Tabellen A3 und A4. In den Tabellen sind die Mittelwerte über die gesamte Kampagnendauer, die Standardabweichung, die Spanne (Minimal- und Maximalwerte) sowie die Anzahl an Messwerten aufgelistet, die in die jeweiligen Berechnungen eingegangen sind.

Bei der Winterkampagne wurden für alle Elemente außer Phosphor und Brom höhere oder gleichhohe Werte als bei der Sommerkampagne gemessen. Während Phosphor hauptsächlich aus pflanzlichen Quellen stammt (z. B.: Pollen), ist für Brom keine jahreszeitliche bedingte Quelle bekannt.

Tabelle 22: Daten der Sommermesskampagne in Halberstadt (HAL3)

Element	Mittelwert [ng/m ³]	Streuung [ng/m ³]	Minimum [ng/m ³]	Maximum [ng/m ³]	Anzahl der Werte
Na	747	512	158	2721	56
Mg	233	135	54.9	870	56
Al	738	623	93.9	2875	56
P	49.5	39.6	5.89	154	35
S	2379	1562	771	9191	56
Cl	305	306	73.9	1606	56
K	438	260	91.3	1184	47
Ca	2112	1868	251	9037	56
Ti	57.5	50.9	6.02	211	56
V	3.26	3.31	0.68	24.1	48
Cr	10.0	7.40	3.43	50.6	56
Mn	22.7	14.7	3.90	74.7	56
Fe	700	492	102	2378	56
Co	4.34	3.55	1.01	19.2	53
Ni	8.72	7.37	3.13	55.2	56
Cu	9.30	7.06	1.82	38.1	56
Zn	87.5	65.4	11.2	289	56
As	7.20	5.01	1.39	27.7	54
Se	2.46	1.47	0.84	9.24	56
Br	35.4	17.3	9.71	128	56
Sr	9.00	8.51	1.08	44.1	56
Cd	2.97	0.65	1.62	3.82	9
Sn	4.74	1.57	1.62	8.07	35
Sb	4.93	3.20	2.47	13.4	11
Ba	19.9	6.39	10.1	34.8	24
Pb	28.2	15.4	8.01	92.8	56

3.4.1.2 Probenahmeort Stralsund

Die Ergebnisse der Messkampagne im Winter/Frühling '95 in Stralsund sind in Tabelle 23 aufgelistet. Die Einzelwerte der Tagesproben befinden sich im Anhang in Tabelle A6. Auffällig sind die hohen Chlor- und Natrium-Konzentrationen, die durch die Küstennähe erklärt werden. Die hohen Schwefelgehalte sind wahrscheinlich eine Folge des Hausbrandes, da auch in Stralsund noch die Kohlefeuerung überwog.

Tabelle 23: Daten der Messkampagne in Stralsund (STR3)

Element	Mittelwert [ng/m ³]	Streuung [ng/m ³]	Minimum [ng/m ³]	Maximum [ng/m ³]	Anzahl der Werte
Na	2469	1886	353	7497	53
Mg	477	345	79.6	2157	53
Al	1149	823	195	4435	52
P	48.1	39.4	4.60	124	12
S	2246	2282	309	17078	53
Cl	1884	1857	266	7230	53
K	701	382	174	1482	22
Ca	1864	1929	86.6	9278	53
Ti	55.0	56.9	1.92	231	53
V	5.12	4.94	0.60	30.9	45
Cr	21.5	34.8	5.45	267	53
Mn	35.2	21.6	7.03	84.0	53
Fe	746	714	54.7	3105	53
Co	7.01	9.65	1.11	72.4	50
Ni	18.2	25.0	2.64	194	53
Cu	14.5	11.6	1.99	59.9	53
Zn	74.7	56.3	10.9	302	53
As	8.53	6.50	2.04	25.6	29
Se	3.23	2.99	0.59	23.2	52
Br	91.9	66.9	17.1	490	53
Sr	10.9	10.1	0.95	58.9	53
Cd	6.47	1.96	3.44	9.79	6
Sn	15.4	27.2	2.26	148	25
Sb	8.12	2.24	6.19	11.8	5
Ba	39.9	21.0	8.21	99.2	21
Pb	34.2	21.9	6.12	135	53

3.4.1.3 Probenahmeort Eilsum

Von allen Messkampagnen zeigten die Filterprobenahmen in Eilsum die niedrigsten Elementgehalte, wie in Tabelle 24 zu sehen. Nur für Natrium und Chlor sowie andere Elemente des Seaspray konnten hohe Gehalte gemessen werden. Die niedrigen Elementgehalte aller anderen Elemente betrafen sowohl die anthropogenen als auch die geogenen Elemente. Eine Auflistung der Elementgehalte aller Tagesproben befindet sich im Anhang in Tabelle A5.

Tabelle 24: Daten der Messkampagne in Eilsum (EIL2)

Element	Mittelwert [ng/m ³]	Streuung [ng/m ³]	Minimum [ng/m ³]	Maximum [ng/m ³]	Anzahl der Werte
Na	1195	972	189	3659	52
Mg	210	133	56.1	536	52
Al	261	227	68.4	1085	52
P	17.6	12.2	3.93	40.7	10
S	1449	610	687	3614	52
Cl	1131	1365	207	5374	52
K	295	170	172	837	28
Ca	589	441	227	2233	52
Ti	15.5	14.3	2.42	61.0	52
V	3.96	1.76	0.99	8.86	52
Cr	8.63	2.19	5.07	17.2	52
Mn	11.6	8.89	2.98	42.4	52
Fe	252	202	46.5	1024	52
Co	2.59	0.55	1.43	3.84	51
Ni	8.23	1.77	5.42	15.3	52
Cu	5.94	4.08	1.66	21.3	52
Zn	46.0	46.6	5.36	289	52
As	10.6	10.3	1.20	54.8	40
Se	2.62	1.30	0.99	8.56	52
Br	58.6	25.2	29.4	157	52
Sr	4.22	2.07	1.88	11.7	52
Cd	3.75	1.41	2.45	6.56	6
Sn	5.47	3.49	2.22	21.8	30
Sb	4.35	1.94	2.46	10.7	15
Ba	15.6	3.41	11.9	22.2	10
Pb	27.7	22.2	6.18	131	52

3.4.2 Statistische Auswertung

Ziel der statistischen Untersuchungen ist es, das umfangreiche Zahlenmaterial zu reduzieren und sinnvoll zu nutzen. Hierzu stehen mit den Methoden der Chemometrie zahlreiche Verfahren zur Verfügung. Nur mit mathematischen Modellen lassen sich die komplexen Zusammenhänge der vielen Einzelergebnisse erkennen.

3.4.2.1 Korrelationsrechnungen

Zwischen allen gemessenen Parametern, von denen eine ausreichende Anzahl von Einzelwerten ermittelt wurden, wurde eine Korrelationsrechnung durchgeführt. Es wurden nur Parameter, bei denen mindestens 75% aller Tageswerte vorhanden waren, für diese Berechnungen eingesetzt. Werte unterhalb der Nachweisgrenzen stellen für statistische Verfahren immer ein Problem dar. Werden diese Werte auf 0 gesetzt, so gibt man vor, es sei nichts vorhanden, obwohl man sich dessen nicht sicher sein kann. Setzt man den Wert auf die Nachweisgrenze, so gibt man wahrscheinlich zu hohe Werte an. Lässt man den Wert komplett aus den Berechnungen heraus, so muss man den kompletten Datensatz entfernen, da nur vollständige Datensätze für die komplexeren multivariaten Verfahren genutzt werden können. Die beste Lösung ist, Werte kleiner der Nachweisgrenze durch einen statistisch verrauschten Wert zwischen 0 und der Nachweisgrenze zu ersetzen (R. HENRION und G. HENRION (1994), OTTO (1997)).

Die Korrelationsmatrices für die einzelnen Messkampagnen sind in den folgenden Tabellen 25 bis 32 in Auszügen dargestellt. Für jede Messkampagne wurden zwei Auszüge der Korrelationsmatrix ausgewählt. Zum einen die Korrelation der mittels RFA ermittelten Elementgehalte untereinander, zum anderen die Korrelation der Elementgehalte mit den anderen Parametern, die bei den Messkampagnen aufgenommen wurden.

Aus diesen Korrelationsmatrices lassen sich nun wiederum Gruppen von Elementen herausziehen, die untereinander jeweils eine starke Abhängigkeit aufweisen. Diese Gruppen wurden dann mit den typischen Elementprofilen von Seesalz (MASON und MOORE (1982)), der Erdkruste (ebenfalls MASON und MOORE (1982)), sowie anthropogenen Quellen (STEIGER (1991), KRIEWS (1992), STECHMANN (1993)) in Relation gesetzt.

Für die Winterkampagne in Halberstadt HAL2 (Tabelle 25) gibt es bei den Korrelationen der RFA-Ergebnisse folgende Auffälligkeiten. Für die Elemente Natrium, Chlor und Chrom konnten keine nennenswerten Korrelationen festgestellt werden. Nicht einmal die Elemente Natrium und Chlor untereinander zeigten eine signifikante Korrelation. Nickel und Vanadium zeigten nur untereinander eine Abhängigkeit. Von den übrigen Elementen lassen sich zwei Gruppen zusammenstellen, die untereinander hohe Korrelationen aufweisen. Die erste Gruppe umfasst die Elemente Aluminium, Kalium, Calcium, Titan, Eisen und Strontium. Die zweite Gruppe setzt sich aus den Elementen Schwefel, Kalium, Mangan, Kupfer, Zink, Selen, Brom und Blei zusammen.

Tabelle 25: Korrelationsmatrix der EDRFA-Ergebnisse für die Messkampagne HAL2

	Na	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Sr	Sn	Sb	Pb		
Na	1,000																							
Al	-0,139	1,000																						
S	0,050	0,720	1,000																					
Cl	0,485	0,171	0,301	1,000																				
K	-0,068	0,913	0,841	0,344	1,000																			
Ca	-0,179	0,665	0,314	0,251	0,537	1,000																		
Ti	-0,215	0,927	0,664	0,271	0,849	0,743	1,000																	
V	0,041	0,614	0,569	-0,043	0,599	0,092	0,392	1,000																
Cr	0,286	0,590	0,511	0,464	0,660	0,408	0,513	0,348	1,000															
Mn	-0,046	0,910	0,773	0,395	0,939	0,665	0,881	0,471	0,661	1,000														
Fe	-0,143	0,854	0,588	0,392	0,826	0,752	0,889	0,287	0,568	0,912	1,000													
Co	0,205	0,622	0,741	0,548	0,771	0,383	0,573	0,511	0,655	0,730	0,638	1,000												
Ni	0,344	0,577	0,679	0,215	0,644	0,106	0,394	0,821	0,578	0,561	0,363	0,709	1,000											
Cu	-0,114	0,669	0,773	0,328	0,748	0,477	0,690	0,308	0,472	0,703	0,674	0,668	0,404	1,000										
Zn	-0,024	0,615	0,836	0,532	0,787	0,326	0,633	0,342	0,479	0,782	0,666	0,711	0,475	0,792	1,000									
As	-0,090	0,616	0,828	0,124	0,692	0,241	0,536	0,490	0,323	0,609	0,483	0,530	0,496	0,858	0,754	1,000								
Se	0,010	0,678	0,949	0,287	0,796	0,243	0,634	0,551	0,444	0,707	0,538	0,673	0,614	0,777	0,832	0,840	1,000							
Br	0,157	0,680	0,925	0,464	0,847	0,254	0,610	0,545	0,543	0,783	0,597	0,748	0,680	0,736	0,865	0,785	0,903	1,000						
Sr	-0,174	0,846	0,661	0,245	0,752	0,862	0,906	0,323	0,435	0,833	0,829	0,526	0,333	0,696	0,591	0,562	0,592	0,581	1,000					
Sn	0,120	0,577	0,775	0,462	0,734	0,297	0,598	0,340	0,516	0,696	0,624	0,722	0,522	0,767	0,800	0,638	0,777	0,754	0,531	1,000				
Sb	0,041	0,317	0,581	0,608	0,553	0,085	0,369	0,198	0,358	0,482	0,379	0,691	0,311	0,545	0,705	0,411	0,581	0,669	0,277	0,573	1,000			
Pb	-0,036	0,650	0,914	0,404	0,806	0,292	0,639	0,421	0,482	0,756	0,627	0,688	0,525	0,884	0,943	0,900	0,905	0,900	0,617	0,807	0,643	1,000		

Tabelle 26: Korrelationsplot der EDRFA-Ergebnisse mit den Gasdaten und meteorologischen Parametern für die Messkampagne HAL2

	Na	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Sr	Sn	Sb	Pb
Staub	-0,170	0,112	0,096	-0,104	0,034	0,146	0,141	0,007	-0,109	0,045	0,081	-0,094	-0,122	0,033	0,050	-0,001	0,050	0,005	0,158	-0,051	0,007	0,033
SO ₂	-0,047	0,582	0,874	0,122	0,667	0,209	0,545	0,472	0,249	0,593	0,420	0,508	0,467	0,703	0,725	0,820	0,945	0,800	0,568	0,665	0,469	0,821
O ₃	0,593	-0,501	-0,395	0,013	-0,509	-0,380	-0,553	-0,172	-0,179	-0,498	-0,560	-0,267	-0,037	-0,519	-0,509	-0,432	-0,444	-0,355	-0,477	-0,349	-0,300	-0,492
NO _Y	-0,003	0,497	0,780	0,570	0,709	0,262	0,576	0,211	0,457	0,673	0,582	0,674	0,353	0,703	0,860	0,604	0,839	0,816	0,521	0,778	0,752	0,834
NO	0,022	0,410	0,708	0,634	0,643	0,231	0,522	0,131	0,452	0,604	0,534	0,655	0,302	0,653	0,816	0,515	0,767	0,754	0,462	0,740	0,761	0,772
NO ₂	-0,040	0,591	0,830	0,430	0,758	0,289	0,614	0,317	0,431	0,728	0,610	0,653	0,404	0,728	0,863	0,693	0,885	0,849	0,572	0,777	0,683	0,866
CO	0,353	0,065	0,498	0,397	0,286	-0,201	0,028	0,125	0,307	0,247	0,054	0,462	0,395	0,307	0,452	0,335	0,522	0,552	0,042	0,481	0,518	0,480
CH ₄	0,023	0,241	0,288	-0,094	0,348	-0,161	0,080	0,526	0,115	0,198	0,120	0,321	0,450	0,053	0,108	0,149	0,238	0,333	0,035	0,206	0,188	0,167
NMHC	-0,268	0,460	0,244	-0,004	0,478	0,370	0,431	0,167	0,279	0,481	0,535	0,346	0,106	0,308	0,252	0,227	0,206	0,258	0,378	0,218	0,181	0,261
THC	-0,073	0,346	0,322	-0,082	0,437	-0,019	0,205	0,517	0,163	0,308	0,258	0,370	0,421	0,136	0,174	0,201	0,266	0,362	0,152	0,233	0,214	0,223
PAN	0,210	0,350	0,730	0,251	0,509	-0,081	0,266	0,498	0,175	0,428	0,178	0,497	0,572	0,456	0,630	0,649	0,733	0,744	0,256	0,519	0,531	0,687
TEMP	0,003	-0,554	-0,829	-0,135	-0,675	-0,012	-0,451	-0,695	-0,203	-0,554	-0,379	-0,616	-0,703	-0,542	-0,673	-0,705	-0,812	-0,816	-0,416	-0,592	-0,491	-0,739
Druck	-0,204	0,579	0,417	0,117	0,572	0,435	0,535	0,404	0,312	0,510	0,575	0,426	0,295	0,403	0,343	0,375	0,318	0,364	0,482	0,380	0,212	0,371
Feuchte	-0,515	0,286	0,372	-0,138	0,311	0,101	0,287	0,295	0,011	0,234	0,217	0,160	0,141	0,342	0,380	0,380	0,390	0,251	0,246	0,229	0,139	0,395
Strahl	0,073	0,204	0,108	0,350	0,174	0,396	0,233	-0,115	0,124	0,236	0,324	0,170	-0,054	0,102	0,191	0,009	0,106	0,182	0,284	0,149	0,211	0,101
WG	0,385	-0,656	-0,494	-0,130	-0,652	-0,459	-0,672	-0,383	-0,369	-0,637	-0,703	-0,443	-0,301	-0,529	-0,607	-0,452	-0,487	-0,479	-0,570	-0,425	-0,354	-0,555
WR	-0,069	-0,259	-0,352	-0,153	-0,290	-0,165	-0,205	-0,380	-0,129	-0,237	-0,043	-0,215	-0,358	-0,149	-0,302	-0,251	-0,305	-0,328	-0,204	-0,214	-0,137	-0,265
T CL	0,268	0,166	0,369	0,860	0,358	0,115	0,255	-0,009	0,341	0,361	0,384	0,541	0,180	0,376	0,596	0,232	0,399	0,527	0,197	0,480	0,675	0,487
T SO ₄	-0,114	0,646	0,938	0,279	0,774	0,311	0,647	0,413	0,362	0,719	0,566	0,618	0,459	0,795	0,854	0,829	0,918	0,874	0,665	0,712	0,615	0,926
HNO ₃	-0,032	0,390	0,446	-0,011	0,356	0,080	0,332	0,401	0,118	0,292	0,238	0,138	0,319	0,332	0,308	0,493	0,452	0,417	0,279	0,221	-0,023	0,429
T NA	0,540	0,129	0,320	0,619	0,220	0,092	0,152	0,039	0,170	0,250	0,242	0,309	0,207	0,225	0,424	0,259	0,339	0,429	0,187	0,337	0,321	0,374
T K	-0,075	0,651	0,869	0,367	0,842	0,189	0,616	0,511	0,381	0,735	0,574	0,680	0,523	0,720	0,869	0,778	0,879	0,898	0,529	0,717	0,709	0,898
T MG	0,179	0,412	0,459	0,403	0,395	0,392	0,453	0,085	0,164	0,518	0,499	0,307	0,175	0,371	0,470	0,369	0,429	0,489	0,557	0,346	0,296	0,468
T CA	-0,290	0,665	0,412	0,196	0,572	0,840	0,748	0,079	0,314	0,679	0,744	0,391	0,061	0,560	0,384	0,350	0,350	0,352	0,862	0,350	0,200	0,396

Dieser Gruppe werden auch die Elemente Cobalt und Zinn zugeordnet, aber die Korrelationen zu der Gruppe zwei sind nicht so ausgeprägt. In Abbildung 46 sind die Elemente als Variablen nach einer Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA) im Koordinatensystem der beiden Hauptkomponenten PC1 und PC2 aufgetragen. Die Elementcluster, die sich aus der Korrelationsmatrix ergeben, können auch hier erkannt werden.

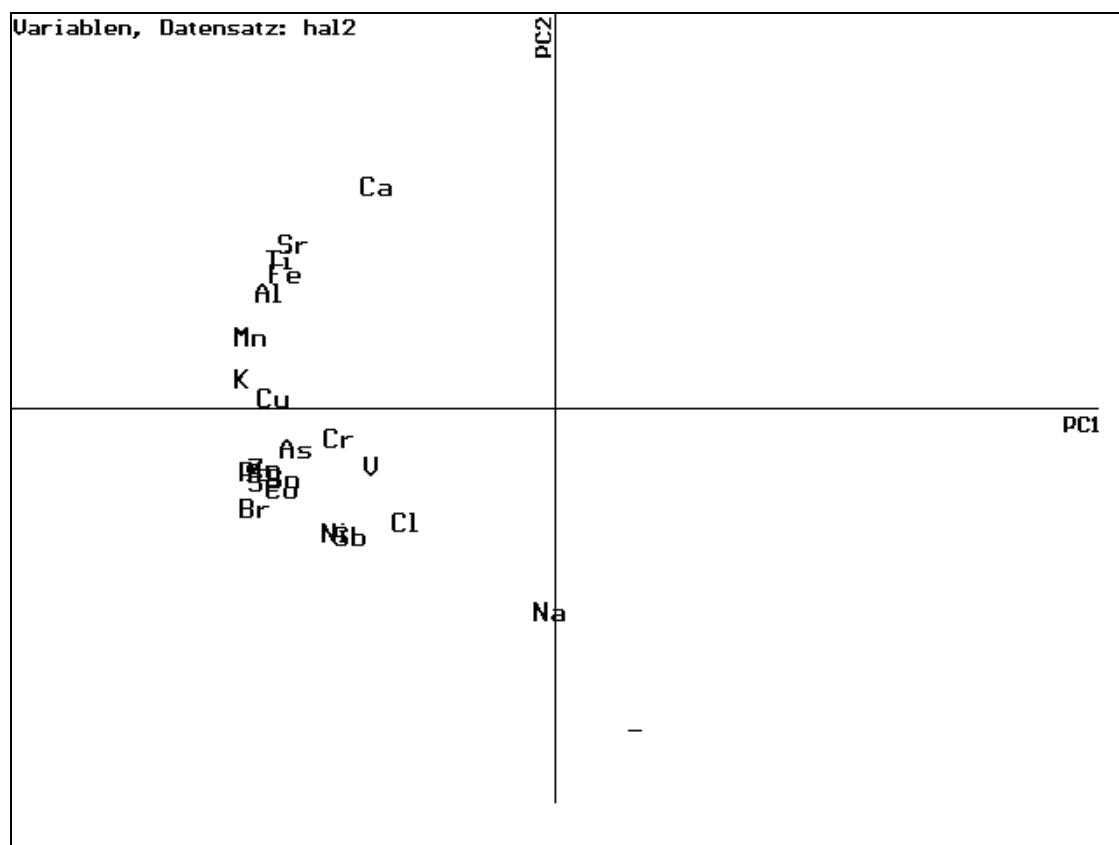


Abb. 46: Darstellung der Variablen im Koordinatensystem der ermittelten Hauptkomponenten für die Messkampagne HAL2

Korreliert man nun die Elementgehalte der RFA gegen die Gasdaten und meteorologischen Parameter (Tabelle 26), so kann man die gleichen Gruppen wiedererkennen. Die Gruppe 1 zeigt keine nennenswerten Korrelationen mit irgendwelchen Parametern, während die Gruppe 2 für fast alle Elemente hohe bis sehr hohe Korrelationen mit der Schwefeldioxid- und Stickoxidkonzentration aufweist. Zusätzlich gibt es eine negative Korrelation mit der Temperatur. Die Korrelation mit den Sulfat- und Kalium-Werten der PTFE-Filter ist zu erwarten, da diese Elemente in der Gruppe enthalten sind. Für die Parameter Staub, Ozon, Kohlenmonoxid, Methan, NMHC, THC, Luftdruck, Luftfeuchte, Strahlungsintensität und Windrichtung lassen sich keine Korrelationen feststellen.

Die beiden Gruppen können als unterschiedliche Quellen interpretiert werden. Quelle 1 enthält die typischen geogenen Elemente, während die Gruppe 2 eine Vielzahl von Elementen mit üblicherweise anthropogenen Quellen enthält.

Interessant ist auch ein Vergleich mit den Korrelationen, die sich aus den Messwerten am selben Standort (Halberstadt), aber zu einer anderen Jahreszeit ergaben. Aus den Korrelationen der Röntgenfluoreszenzergaben (Tabelle 27) lassen sich wieder einige

Gruppen von Elementen extrahieren. So gibt es hier eine Korrelation zwischen Natrium und Chlor, wobei diese Elemente mit keinem anderen Element irgendeine zusätzliche signifikante Korrelation aufweisen. Die Elemente, die bei der Kampagne HAL2 zur Gruppe 1 zusammengefasst wurden, finden sich auch bei der Sommerkampagne wieder zusammen. Zusätzlich finden sich in dieser Gruppe aber auch noch Magnesium (wurde bei HAL2 noch nicht bestimmt) und Mangan wieder. Die Gruppe 2 hingegen, die ja dem anthropogenen Einfluss zugeordnet wurde, lässt sich nicht mehr erkennen. Vielmehr kann man nun einzelne Gruppen von Elementen finden, die untereinander hohe Korrelationen haben. Schwefel bildet zusammen mit Selen, Arsen und Blei eine dieser Gruppen, wobei es vielleicht auch zwei Untergruppen sind, die sich sehr ähnlich verhalten. Vanadium, Cobalt, Zink, Brom und Zinn zeigen keine Korrelationen, wobei diese Elemente fast alle in der Winterkampagne HAL2 den anthropogenen Einflüssen zugeordnet wurden. Die Darstellung der Variablen (Elementgehalte) ist in Abbildung 47 zu sehen.

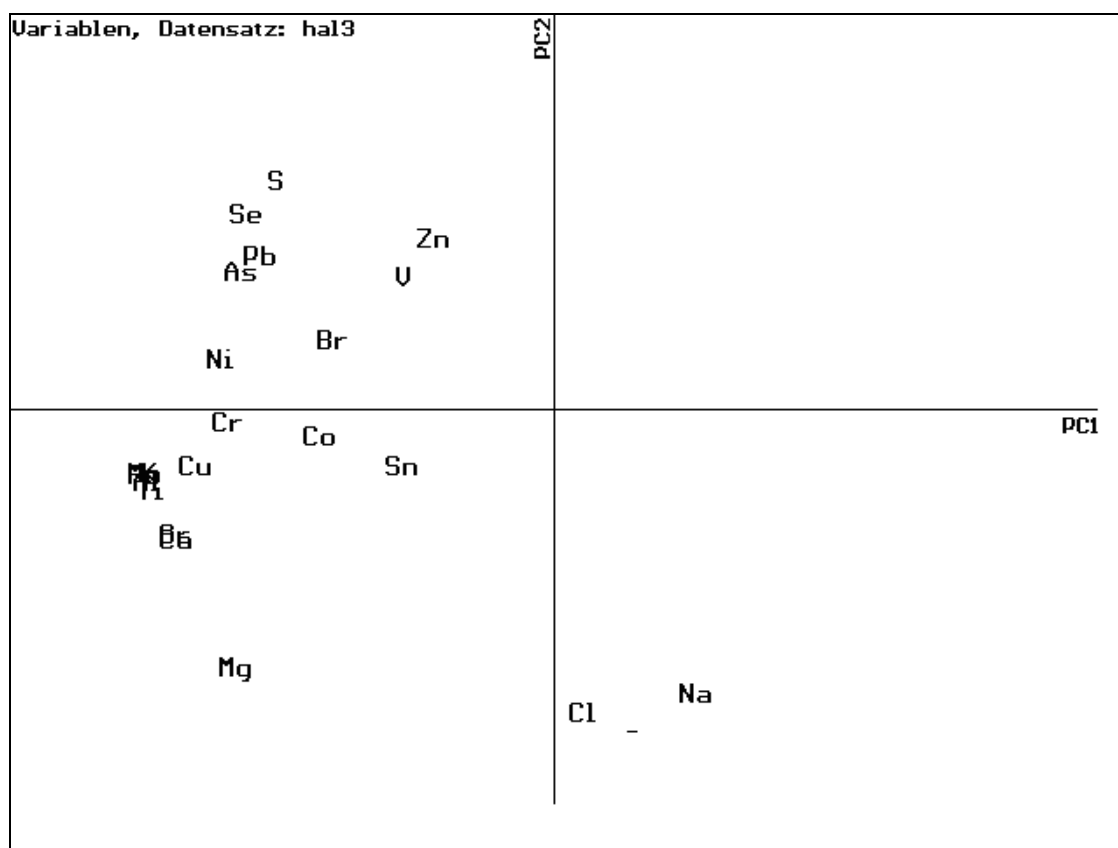


Abb. 47: Darstellung der Variablen im Koordinatensystem der ermittelten Hauptkomponenten für die Messkampagne HAL3

Tabelle 27: Korrelationsmatrix der EDRFA-Ergebnisse für die Messkampagne HAL3

	Na	Mg	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Sr	Sn	Pb	
Na	1,000																						
Mg	0,262	1,000																					
Al	-0,316	0,809	1,000																				
S	-0,499	0,224	0,543	1,000																			
Cl	0,721	0,460	-0,040	-0,281	1,000																		
K	-0,318	0,769	0,955	0,508	-0,031	1,000																	
Ca	-0,238	0,789	0,917	0,367	0,024	0,896	1,000																
Ti	-0,313	0,807	0,993	0,526	-0,036	0,954	0,922	1,000															
V	-0,165	0,081	0,203	0,441	-0,144	0,199	0,296	0,186	1,000														
Cr	-0,131	0,579	0,659	0,515	-0,031	0,714	0,622	0,657	0,198	1,000													
Mn	-0,274	0,786	0,953	0,504	-0,019	0,956	0,923	0,949	0,336	0,703	1,000												
Fe	-0,289	0,798	0,971	0,512	-0,027	0,959	0,928	0,973	0,279	0,664	0,982	1,000											
Co	-0,151	0,327	0,464	0,243	-0,074	0,467	0,598	0,466	0,461	0,467	0,543	0,498	1,000										
Ni	-0,149	0,546	0,636	0,626	-0,048	0,649	0,623	0,622	0,584	0,816	0,720	0,674	0,490	1,000									
Cu	-0,280	0,675	0,854	0,425	-0,066	0,876	0,729	0,844	-0,076	0,668	0,791	0,818	0,349	0,524	1,000								
Zn	-0,188	-0,017	0,128	0,205	-0,107	0,224	0,083	0,114	0,172	0,099	0,237	0,229	0,181	0,200	0,202	1,000							
As	-0,443	0,386	0,693	0,707	-0,208	0,664	0,499	0,673	0,184	0,432	0,627	0,671	0,269	0,445	0,680	0,381	1,000						
Se	-0,406	0,338	0,584	0,870	-0,214	0,574	0,414	0,565	0,440	0,608	0,608	0,596	0,246	0,746	0,511	0,272	0,669	1,000					
Br	0,002	0,381	0,370	0,611	0,092	0,370	0,311	0,357	0,418	0,512	0,415	0,382	0,176	0,597	0,267	0,154	0,308	0,658	1,000				
Sr	-0,234	0,771	0,916	0,377	0,002	0,898	0,983	0,929	0,274	0,600	0,914	0,924	0,643	0,757	0,086	0,533	0,416	0,281	1,000				
Sn	-0,090	0,321	0,343	0,012	0,111	0,339	0,295	0,323	0,094	0,079	0,359	0,353	0,120	0,190	0,377	0,271	0,128	0,168	0,350	0,277	1,000		
Pb	-0,357	0,324	0,567	0,516	-0,201	0,613	0,424	0,545	0,128	0,499	0,592	0,610	0,277	0,503	0,668	0,767	0,755	0,613	0,355	0,431	0,337	1,000	

Tabelle 28: Korrelationsplot der EDRFA-Ergebnisse mit den Gasdaten und meteorologischen Parametern für die Messkampagne HAL3

	Na	Mg	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Sr	Sn	Pb
STAUB	-0,147	0,475	0,517	0,122	0,195	0,587	0,509	0,513	-0,010	0,287	0,528	0,494	0,129	0,212	0,476	0,158	0,264	0,156	0,010	0,482	0,170	0,280
SO2	-0,254	0,421	0,616	0,603	-0,082	0,482	0,421	0,626	0,082	0,282	0,478	0,559	0,243	0,299	0,509	0,033	0,586	0,543	0,215	0,485	0,064	0,346
O3	-0,292	-0,009	0,189	0,557	-0,208	0,107	0,032	0,172	0,251	0,007	0,125	0,132	0,063	0,208	0,111	0,174	0,231	0,443	0,361	0,069	0,184	0,173
NOY	0,037	0,142	0,067	-0,050	0,067	0,050	0,056	0,062	-0,307	0,196	0,041	0,081	-0,161	0,080	0,184	-0,054	-0,013	0,035	0,117	0,011	0,020	0,117
NO	-0,347	0,249	0,451	0,273	-0,109	0,560	0,431	0,453	0,213	0,308	0,493	0,447	0,200	0,266	0,349	0,111	0,287	0,305	0,006	0,439	-0,051	0,185
NO2	-0,195	0,191	0,333	0,221	-0,084	0,407	0,208	0,309	0,000	0,318	0,367	0,314	0,095	0,266	0,390	0,095	0,266	0,357	0,007	0,239	-0,049	0,243
CH4	0,121	-0,069	-0,169	-0,091	0,061	-0,250	-0,184	-0,184	-0,112	-0,022	-0,186	-0,169	0,029	-0,081	-0,158	-0,159	-0,114	-0,149	-0,034	-0,212	-0,136	-0,145
NMHC	0,026	0,123	0,066	0,075	0,036	-0,036	0,024	0,036	-0,014	0,100	0,065	0,073	0,063	0,106	0,012	0,068	0,070	0,093	0,178	0,028	0,057	0,045
THC	0,407	-0,020	-0,262	-0,211	0,228	-0,433	-0,309	-0,278	-0,212	-0,307	-0,310	-0,289	-0,225	-0,186	-0,281	-0,246	-0,226	-0,213	-0,048	-0,326	-0,010	-0,278
PAN	-0,278	0,109	0,264	0,282	-0,211	0,216	0,224	0,241	0,292	0,208	0,265	0,232	0,255	0,356	0,159	0,078	0,153	0,351	0,542	0,212	0,417	0,193
TEMP	-0,689	0,306	0,734	0,692	-0,388	0,737	0,591	0,712	0,347	0,434	0,712	0,699	0,339	0,493	0,616	0,254	0,655	0,679	0,264	0,596	0,252	0,538
DRUCK	0,166	0,216	0,092	0,139	0,281	0,192	0,129	0,111	0,113	0,306	0,168	0,134	0,044	0,235	0,067	0,167	-0,000	0,039	0,199	0,100	0,018	0,059
Feuchte	0,061	-0,572	-0,590	-0,201	-0,115	-0,529	-0,547	-0,571	-0,014	-0,242	-0,500	-0,514	-0,183	-0,195	-0,457	0,139	-0,326	-0,183	-0,253	-0,534	-0,348	-0,112
Strahl	0,037	0,352	0,295	0,104	0,208	0,233	0,238	0,289	-0,162	0,019	0,200	0,270	-0,035	-0,073	0,257	-0,079	0,228	0,054	0,054	0,225	0,140	0,095
WG	-0,056	-0,389	-0,342	-0,104	-0,139	-0,364	-0,378	-0,375	-0,019	-0,219	-0,365	-0,381	-0,180	-0,242	-0,242	0,067	-0,180	-0,058	-0,136	-0,378	-0,096	-0,041
WR	0,273	-0,355	-0,506	-0,189	0,140	-0,416	-0,443	-0,500	0,019	-0,286	-0,435	-0,441	-0,269	-0,244	-0,419	0,250	-0,261	-0,186	-0,043	-0,471	-0,203	-0,058
T CL	0,876	0,256	-0,275	-0,387	0,836	-0,262	-0,212	-0,263	-0,149	-0,161	-0,242	-0,249	-0,192	-0,170	-0,234	-0,186	-0,351	-0,313	0,061	-0,209	-0,106	-0,338
T SO4	-0,556	0,051	0,410	0,919	-0,329	0,383	0,249	0,409	0,408	0,300	0,370	0,392	0,158	0,417	0,296	0,181	0,613	0,749	0,449	0,271	-0,073	0,396
HNO3	-0,534	0,041	0,365	0,558	-0,322	0,328	0,264	0,325	0,268	0,228	0,365	0,347	0,195	0,288	0,300	0,222	0,380	0,538	0,350	0,236	0,290	0,342
T NA	0,915	0,300	-0,234	-0,394	0,763	-0,247	-0,181	-0,232	-0,091	-0,167	-0,204	-0,220	-0,122	-0,124	-0,229	-0,219	-0,355	-0,295	0,057	-0,167	-0,082	-0,359
T K	-0,330	0,411	0,609	0,421	-0,101	0,754	0,492	0,599	0,112	0,512	0,650	0,650	0,250	0,467	0,658	0,431	0,551	0,522	0,268	0,511	0,308	0,643
T MG	0,684	0,644	0,260	-0,011	0,714	0,256	0,249	0,264	0,061	0,172	0,278	0,271	0,098	0,222	0,213	-0,041	0,061	0,086	0,294	0,273	0,060	0,010
T CA	-0,324	0,755	0,933	0,460	-0,019	0,883	0,943	0,923	0,273	0,590	0,896	0,909	0,505	0,604	0,737	0,097	0,544	0,494	0,342	0,920	0,320	0,464
NH3	-0,438	0,461	0,732	0,427	-0,216	0,731	0,637	0,710	0,255	0,429	0,745	0,719	0,401	0,472	0,633	0,261	0,589	0,552	0,200	0,642	0,339	0,515
NH4	-0,438	-0,055	0,235	0,789	-0,215	0,251	0,101	0,237	0,333	0,175	0,220	0,255	0,055	0,314	0,174	0,266	0,481	0,642	0,424	0,122	-0,099	0,356

Auch die Korrelation mit den übrigen Parametern (Tabelle 28) lassen diese Gruppierungen erkennen. Die Gruppe 1 weist hohe Korrelationen mit der Ammoniakkonzentration und der Temperatur auf. Die Elementanalytik mit anderen Verfahren zeigt jeweils eine hohe Korrelation mit den RFA-Werten bzw. den Elementen, die mit dem Element in einer Gruppe sind (z. B.: gibt es eine deutliche Korrelation zwischen den Natriumgehalten der RFA und denen der FAAS sowie zwischen Natrium der FAAS und Chlor der RFA). Alle anderen Parameter zeigen keine Zusammenhänge.

Die Gruppe 1 kann weiterhin eher geogenen Quellen zugeordnet werden (enthalten sind die typischen Hauptelemente der Erdkruste). Die anthropogenen Einflüsse unterscheiden sich im Sommer aber drastisch von denen im Winter. Im Winter stellt der Hausbrand in Halberstadt die Hauptquelle dar, da dort noch überwiegend mit Kohle geheizt wird. Die ausserordentlich hohen Schwefel- und Schwefeldioxidwerte sind ein typisches Anzeichen hierfür. Durch das Wegfallen dieser Hauptemissionsquelle ergibt sich ein verändertes Emissions- und Immissionsprofil, bei dem dann andere Quellen identifiziert werden können. Zudem sind die Elemente teilweise in mehreren Quellen vertreten, so dass sich Überlappungen der Gruppierungen (siehe Kalium in der HAL2 Kampagne) ergeben können.

Eine Korrelation der Natrium/Chlor-Gruppe mit der Windrichtung, die eine Interpretation als Seaspray-Ferntransport unterstützt hätte, ist nicht vorhanden. Da aber nur die Windrichtung am Probenahmeort gemessen wurde, schließt dies die Interpretation auch nicht aus. Korrekterweise müßte man die rückwärts gerechnete Trajektorie des Luftpaketes betrachten, das beprobt wurde (siehe auch WITTENBURG et al. (1998).

Bei der küstennahen Messkampagne in Stralsund ist die schon erwähnte Korrelation zwischen Natrium und Chlor deutlich ausgeprägt (siehe Tabelle 29). Dazu kommt noch die Korrelation mit Magnesium. Auch Magnesium kommt in größeren Mengen im Seesalz vor, so dass die Korrelation zu erwarten ist. Für die anderen Elemente des Seesalzes (Calcium, Schwefel, Kalium) gibt es auch noch weitere Quellen, so dass diese nicht mehr eindeutig mit der Natrium/Chlor-Gruppe korrelieren.

Die in Halberstadt prognostizierten Elementgruppen lassen sich nicht in der gleichen Form wiederfinden. Es gibt eine Gruppe von Elementen, die auch die typischen Elemente der Erdkruste umfasst (Titan, Eisen, Calcium, Strontium), aber mit diesen Elementen findet sich auch eine Reihe von Elementen mit typischen anthropogenen Elementen (Zink, Blei, Kupfer). All diese Elemente zeigen untereinander hohe Korrelationen. Für Aluminium, das immer in die Gruppe der geogenen Elemente gerechnet wird, konnten nicht die erwarteten hohen Korrelationen mit den anderen Elementen der Erdkruste gefunden werden. Die zweite Gruppe von Elementen enthält Schwefel, Vanadium, Chrom, Nickel, Selen, Brom und Blei. Damit ist Blei in beiden Gruppen vertreten. Wahrscheinlich ist, dass Blei eine eigene Quelle hat (Kraftfahrzeugverkehr) und zufällig mit beiden Elementgruppen korreliert. Die graphische Darstellung der Elementgehalte gegen die Hauptkomponenten (Abbildung 48) ordnet Blei der geogenen Gruppe zu, obwohl es eindeutig anthropogenen Ursprungs ist. Hier liegt also eine zufällige Korrelation mit den Erdkrustenelementen vor. Zinn ist, wie bei allen Hauptkomponentenanalysen dieser Arbeit, ein Element, das mit keinem anderen Parameter korreliert.

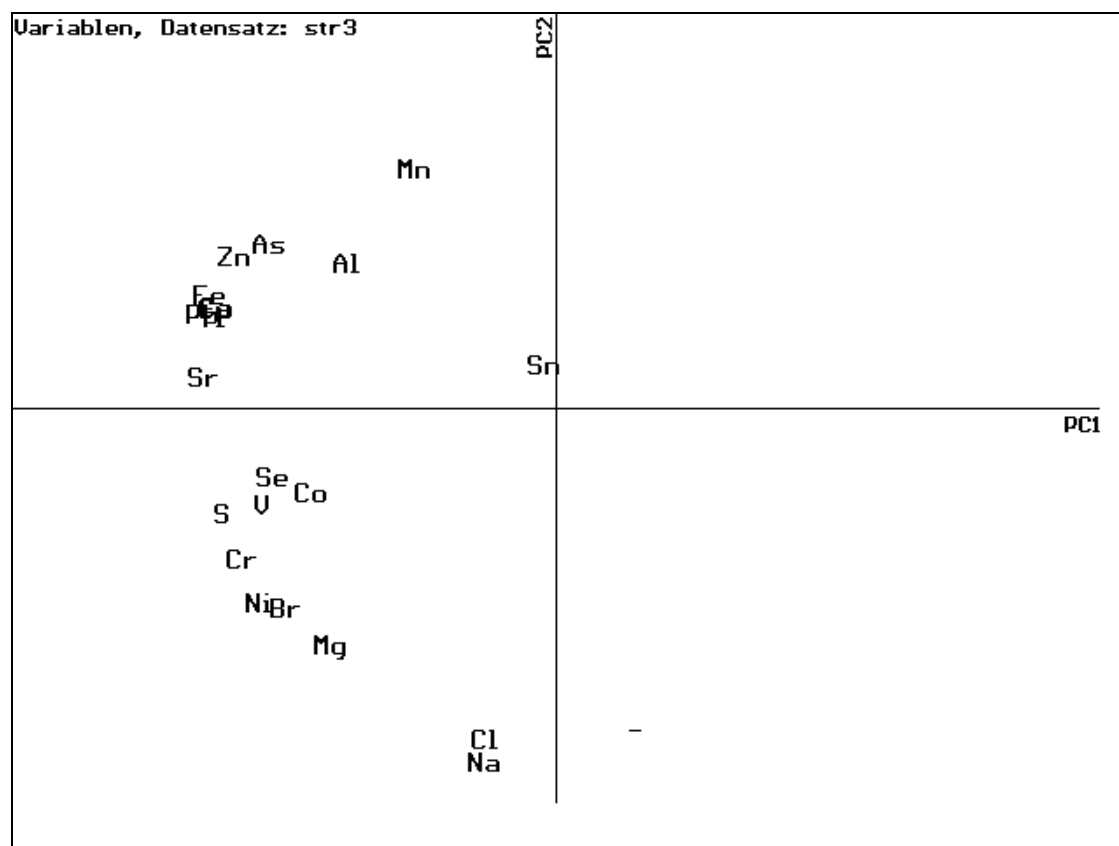


Abb. 48: Darstellung der Variablen im Koordinatensystem der ermittelten Hauptkomponenten für die Messkampagne STR3

Mit den Gasdaten und sonstigen Parametern lassen sich wiederum wenige signifikante Korrelationen ermitteln, wie in Tabelle 30 zu sehen. Die Gruppe 1 korreliert lediglich negativ mit dem Ozongehalt. Die Gruppe 2 (Elemente mit anthropogenen Quellen) korreliert mit Stickoxiden, Kohlenmonoxid und organischen Spurengasen, also Parametern, die auch anthropogene Quellen haben.

Die in Halberstadt beobachtete Abhängigkeit der Schwefelkonzentration im Aerosol von der Temperatur (negative Korrelation von -0.829) läßt sich in Stralsund (0.049) nicht bestätigen, obwohl diese Probenahme ebenfalls während der Heizperiode stattfand.

Tabelle 29: Korrelationsmatrix der EDRFA-Ergebnisse für die Messkampagne STR3

	Na	Mg	Al	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Sr	Sn	Pb					
Na	1,000																									
Mg	0,806	1,000																								
Al	-0,098	0,406	1,000																							
S	0,274	0,538	0,227	1,000																						
Cl	0,974	0,813	-0,037	0,220	1,000																					
Ca	-0,021	0,438	0,602	0,626	0,021	1,000																				
Ti	0,025	0,545	0,712	0,612	0,066	0,958	1,000																			
V	0,241	0,490	0,244	0,841	0,204	0,484	0,519	1,000																		
Cr	0,449	0,621	0,235	0,816	0,385	0,564	0,569	0,660	1,000																	
Mn	-0,382	-0,041	0,807	0,027	-0,327	0,439	0,461	0,062	0,072	1,000																
Fe	-0,035	0,462	0,672	0,607	-0,002	0,955	0,982	0,503	0,585	0,503	1,000															
Co	0,258	0,280	0,008	0,564	0,232	0,486	0,401	0,426	0,691	0,069	0,465	1,000														
Ni	0,518	0,628	0,133	0,819	0,439	0,471	0,477	0,688	0,888	-0,027	0,485	0,700	1,000													
Cu	-0,068	0,307	0,462	0,637	-0,066	0,865	0,859	0,514	0,666	0,416	0,913	0,601	0,566	1,000												
Zn	-0,234	0,150	0,444	0,609	-0,215	0,792	0,774	0,503	0,544	0,476	0,841	0,578	0,464	0,889	1,000											
As	-0,299	0,071	0,388	0,607	-0,262	0,712	0,678	0,606	0,344	0,416	0,723	0,342	0,317	0,723	0,856	1,000										
Se	0,137	0,379	0,275	0,792	0,102	0,428	0,459	0,740	0,669	0,211	0,472	0,411	0,699	0,537	0,525	0,522	1,000									
Br	0,503	0,605	0,131	0,812	0,447	0,388	0,391	0,768	0,699	-0,042	0,381	0,483	0,791	0,415	0,376	0,356	0,750	1,000								
Sr	0,171	0,635	0,641	0,690	0,206	0,959	0,968	0,577	0,632	0,363	0,935	0,439	0,562	0,814	0,717	0,657	0,486	0,499	1,000							
Sn	-0,038	0,005	0,046	-0,093	-0,016	0,100	0,123	-0,070	-0,018	0,095	0,146	0,001	0,042	0,109	0,046	-0,059	-0,179	-0,113	0,084	1,000						
Pb	-0,141	0,252	0,434	0,790	-0,147	0,801	0,773	0,702	0,651	0,415	0,820	0,546	0,618	0,844	0,917	0,877	0,714	0,592	0,765	0,028	1,000					

Tabelle 30: Korrelationsplot der EDRFA-Ergebnisse mit den Gasdaten und meteorologischen Parametern für die Messkampagne STR3

	Na	Mg	Al	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Sr	Sn	Pb
STAUB	0,301	0,216	-0,095	0,055	0,301	-0,041	-0,040	-0,032	0,169	-0,159	-0,049	0,118	0,162	0,026	-0,099	-0,196	-0,071	0,068	-0,002	0,118	-0,115
SO2	-0,483	-0,216	0,203	0,256	-0,411	0,403	0,372	0,366	-0,016	0,304	0,397	0,030	-0,038	0,372	0,562	0,789	0,323	0,068	0,350	-0,027	0,578
O3	-0,417	-0,479	0,047	-0,645	-0,333	-0,302	-0,340	-0,517	-0,714	0,212	-0,362	-0,502	-0,736	-0,479	-0,345	-0,203	-0,537	-0,590	-0,387	0,126	-0,437
NOY	-0,380	0,008	0,445	0,304	-0,356	0,734	0,731	0,233	0,268	0,519	0,818	0,306	0,201	0,813	0,784	0,712	0,291	0,081	0,624	0,198	0,711
NO	-0,329	0,033	0,453	0,208	-0,297	0,721	0,716	0,137	0,209	0,513	0,797	0,261	0,137	0,779	0,717	0,634	0,187	0,019	0,607	0,195	0,618
NO2	-0,437	-0,047	0,367	0,468	-0,436	0,663	0,667	0,411	0,361	0,460	0,755	0,360	0,311	0,778	0,821	0,782	0,477	0,203	0,576	0,178	0,817
CO	-0,366	0,028	0,397	0,382	-0,346	0,737	0,727	0,305	0,318	0,430	0,807	0,313	0,219	0,802	0,790	0,754	0,322	0,133	0,634	0,093	0,740
CH4	-0,340	-0,070	0,258	0,339	-0,296	0,642	0,569	0,278	0,280	0,375	0,624	0,337	0,274	0,671	0,738	0,717	0,423	0,234	0,534	0,088	0,737
NIMHC	-0,482	-0,096	0,487	0,164	-0,436	0,696	0,678	0,099	0,129	0,592	0,758	0,180	0,027	0,732	0,726	0,686	0,185	-0,056	0,564	0,158	0,630
THC	-0,442	-0,089	0,400	0,270	-0,394	0,719	0,670	0,203	0,220	0,519	0,743	0,278	0,162	0,754	0,787	0,754	0,327	0,096	0,590	0,132	0,735
TEMP	0,188	0,120	-0,040	0,049	0,123	-0,306	-0,219	0,148	-0,052	-0,107	-0,229	-0,133	-0,001	-0,292	-0,314	-0,253	0,037	0,070	-0,224	-0,065	-0,246
DRUCK	0,132	0,347	0,349	0,498	0,093	0,574	0,537	0,505	0,555	0,317	0,547	0,449	0,547	0,515	0,396	0,323	0,484	0,489	0,559	0,135	0,522
Feuchte	-0,108	-0,082	0,077	-0,024	-0,206	-0,154	-0,090	-0,092	0,015	0,109	-0,031	-0,138	-0,079	-0,043	-0,044	-0,083	-0,106	-0,074	-0,166	-0,000	-0,059
Strahl	0,442	0,373	-0,206	0,277	0,472	0,173	0,148	0,327	0,453	-0,303	0,141	0,372	0,460	0,186	0,099	0,037	0,284	0,314	0,235	0,154	0,188
WG	0,555	0,186	-0,388	-0,182	0,522	-0,579	-0,544	-0,090	-0,161	-0,493	-0,609	-0,202	-0,047	-0,571	-0,668	-0,607	-0,221	0,064	-0,460	-0,156	-0,630
WR	0,573	0,485	-0,149	0,190	0,544	0,122	0,103	0,184	0,381	-0,386	0,051	0,321	0,469	0,108	-0,100	-0,253	0,041	0,345	0,190	0,039	-0,026
T CL	0,840	0,660	-0,053	0,105	0,840	-0,114	-0,056	0,140	0,118	-0,270	-0,126	-0,007	0,236	-0,202	-0,333	-0,278	0,075	0,424	0,060	-0,097	-0,248
T SO4	-0,352	0,012	0,328	0,554	-0,337	0,549	0,524	0,513	0,104	0,251	0,516	0,026	0,122	0,447	0,558	0,804	0,471	0,317	0,521	-0,182	0,657
HNO3	-0,049	-0,028	-0,019	0,089	-0,089	-0,039	-0,016	0,012	0,003	-0,052	-0,038	-0,032	0,046	-0,043	-0,024	0,011	0,136	0,110	-0,010	-0,039	0,038
T NH4	-0,352	-0,120	0,123	0,534	-0,364	0,298	0,277	0,486	0,158	0,182	0,322	0,091	0,200	0,363	0,481	0,603	0,615	0,455	0,228	-0,174	0,590

Tabelle 31: Korrelationsmatrix der EDRFA-Ergebnisse für die Messkampagne EIL2

	Na	Mg	Al	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Sr	Sn	Pb	
Na	1,000																					
Mg	0,932	1,000																				
Al	-0,322	-0,080	1,000																			
S	-0,520	-0,356	0,704	1,000																		
Cl	0,927	0,921	-0,294	-0,432	1,000																	
Ca	0,009	0,208	0,538	0,186	0,096	1,000																
Ti	-0,361	-0,104	0,955	0,703	-0,291	0,644	1,000															
V	-0,430	-0,373	0,340	0,408	-0,455	-0,032	0,234	1,000														
Cr	-0,308	-0,101	0,662	0,546	-0,281	0,481	0,707	0,303	1,000													
Mn	-0,317	-0,066	0,828	0,624	-0,200	0,725	0,892	0,269	0,795	1,000												
Fe	-0,471	-0,232	0,854	0,731	-0,364	0,558	0,905	0,331	0,795	0,910	1,000											
Co	-0,118	-0,042	0,210	0,057	-0,039	0,256	0,288	-0,022	0,090	0,241	0,156	1,000										
Ni	-0,461	-0,356	0,483	0,551	-0,464	0,159	0,414	0,703	0,695	0,522	0,594	-0,015	1,000									
Cu	-0,551	-0,346	0,726	0,827	-0,422	0,335	0,784	0,346	0,694	0,778	0,873	0,132	0,605	1,000								
Zn	-0,505	-0,307	0,739	0,832	-0,390	0,305	0,742	0,434	0,691	0,764	0,880	-0,052	0,678	0,921	1,000							
As	-0,497	-0,306	0,754	0,868	-0,380	0,262	0,736	0,451	0,539	0,694	0,795	-0,021	0,600	0,871	0,945	1,000						
Se	-0,488	-0,332	0,640	0,811	-0,399	0,213	0,663	0,386	0,618	0,613	0,757	-0,057	0,646	0,874	0,901	0,871	1,000					
Br	0,091	0,195	0,262	0,286	0,102	0,138	0,236	0,397	0,260	0,308	0,261	-0,031	0,321	0,372	0,430	0,468	0,437	1,000				
Sr	0,194	0,407	0,576	0,221	0,249	0,867	0,617	0,062	0,428	0,612	0,518	0,147	0,177	0,343	0,366	0,358	0,288	0,433	1,000			
Sn	-0,255	-0,264	0,240	0,518	-0,193	0,019	0,254	0,032	0,180	0,287	0,318	0,012	0,140	0,404	0,411	0,386	0,420	0,101	0,004	1,000		
Pb	-0,505	-0,335	0,685	0,804	-0,408	0,216	0,667	0,531	0,579	0,669	0,771	-0,005	0,684	0,864	0,941	0,884	0,594	0,339	0,360	0,360	1,000	

Tabelle 32: Korrelationsplot der EDRFA-Ergebnisse mit den Gasdaten und meteorologischen Parametern für die Messkampagne EIL2

	Na	Mg	Al	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Sr	Sn	Pb
STAUB	-0,052	0,012	0,178	0,068	-0,022	0,105	0,174	-0,040	0,122	0,170	0,183	-0,066	0,015	0,128	0,175	0,078	0,110	-0,027	0,067	0,080	0,084
SO2	-0,417	-0,262	0,701	0,528	-0,338	0,338	0,639	0,207	0,266	0,507	0,519	0,328	0,256	0,459	0,439	0,543	0,357	0,003	0,241	0,114	0,412
O3	0,596	0,586	-0,064	-0,403	0,540	0,257	-0,115	-0,476	-0,128	-0,055	-0,296	0,033	-0,346	-0,474	-0,437	-0,407	-0,514	-0,194	0,199	-0,224	-0,492
NOY	-0,483	-0,427	0,184	0,354	-0,407	-0,012	0,257	0,361	0,310	0,299	0,386	0,183	0,372	0,600	0,439	0,363	0,527	0,275	-0,051	0,322	0,456
NO	-0,318	-0,272	0,099	0,257	-0,236	-0,030	0,202	0,192	0,272	0,229	0,286	0,253	0,189	0,489	0,283	0,204	0,386	0,172	-0,086	0,271	0,272
NO2	-0,566	-0,512	0,243	0,387	-0,517	0,012	0,263	0,479	0,282	0,312	0,415	0,056	0,503	0,592	0,523	0,469	0,573	0,334	0,003	0,309	0,569
CO	-0,475	-0,424	0,170	0,349	-0,464	-0,133	0,235	0,319	0,374	0,254	0,346	0,156	0,400	0,551	0,389	0,295	0,454	0,178	-0,187	0,218	0,378
CH4	-0,447	-0,331	0,222	0,282	-0,304	0,338	0,369	0,173	0,297	0,450	0,453	0,218	0,154	0,490	0,368	0,339	0,346	0,189	0,189	0,260	0,389
THC	-0,467	-0,359	0,205	0,294	-0,329	0,264	0,348	0,227	0,293	0,422	0,449	0,214	0,178	0,503	0,377	0,345	0,360	0,214	0,136	0,245	0,406
TEMP	0,344	0,234	-0,252	-0,247	0,171	-0,232	-0,344	0,103	-0,101	-0,276	-0,335	-0,118	0,071	-0,433	-0,299	-0,304	-0,315	0,101	-0,146	-0,165	-0,228
DRUCK	0,133	0,226	-0,029	-0,092	0,229	0,273	0,094	-0,080	0,004	0,118	0,052	-0,008	-0,290	0,025	-0,068	-0,063	-0,020	0,106	0,274	0,082	-0,088
Feuchte	-0,094	-0,235	-0,460	-0,155	-0,197	-0,676	-0,454	0,202	-0,236	-0,513	-0,338	-0,259	0,049	-0,110	-0,165	-0,184	-0,026	0,020	-0,523	-0,125	-0,066
Strahl	-0,197	-0,066	0,464	0,193	-0,127	0,589	0,485	-0,018	0,373	0,567	0,450	0,365	0,234	0,255	0,248	0,220	0,148	-0,076	0,351	0,160	0,176
WG	0,011	-0,005	0,260	0,346	0,022	-0,116	0,140	-0,018	-0,074	0,057	0,123	-0,003	0,053	0,132	0,253	0,268	0,237	-0,017	-0,063	0,261	0,185
WR	0,724	0,658	-0,385	-0,524	0,617	-0,202	-0,466	-0,156	-0,343	-0,419	-0,582	-0,209	-0,353	-0,577	-0,553	-0,494	-0,476	0,193	-0,012	-0,333	-0,444
T CL	0,807	0,815	-0,315	-0,479	0,821	-0,027	-0,335	-0,267	-0,282	-0,257	-0,395	-0,173	-0,395	-0,435	-0,382	-0,370	-0,354	0,270	0,187	-0,193	-0,365
T SO4	-0,571	-0,451	0,574	0,838	-0,474	0,043	0,600	0,505	0,457	0,512	0,702	0,167	0,550	0,769	0,745	0,750	0,779	0,296	0,083	0,422	0,740
HNO3	-0,013	0,020	0,033	0,163	0,040	-0,031	0,054	-0,118	-0,033	0,057	-0,005	0,095	-0,103	0,022	-0,014	0,045	-0,037	-0,173	-0,112	0,107	-0,024
T NA	0,875	0,829	-0,336	-0,480	0,863	-0,060	-0,370	-0,370	-0,346	-0,325	-0,437	-0,123	-0,428	-0,461	-0,423	-0,417	-0,396	0,190	0,147	-0,251	-0,422
T CA	0,037	0,252	0,629	0,234	0,119	0,923	0,704	-0,070	0,389	0,718	0,551	0,376	0,056	0,333	0,283	0,292	0,185	0,132	0,806	0,040	0,199
NH3	-0,080	-0,033	0,013	0,015	-0,002	0,246	0,091	-0,083	-0,047	0,137	0,047	0,199	-0,079	0,052	-0,020	0,023	-0,003	-0,082	0,068	-0,056	0,008
NH4	-0,282	-0,239	0,270	0,315	-0,335	-0,154	0,268	0,332	0,291	0,185	0,380	-0,036	0,301	0,343	0,400	0,350	0,409	0,371	0,006	0,174	0,426

Bei der Messkampagne in Eilsum ist die Nähe zur Küste und die große Entfernung zu industriellen Quellen gut zu erkennen. Die absoluten Gehalte aller Elemente außer den Seaspray-Komponenten sind deutlich niedriger, so dass die Fehler bei der Bestimmung der Spuren-Komponenten größer sind. Die Korrelation von Natrium und Chlor ist deutlich ausgeprägt, wie in Tabelle 31 zu sehen. Auch Magnesium ist eindeutig dieser Gruppe zugeordnet, wie sehr deutlich in der graphischen Darstellung der Variablen im Koordinatensystem der Hauptkomponenten zu sehen (Abbildung 49).

Die Korrelationen der Elementgehalte im Aerosol mit den kontinuierlich aufgezeichneten Gasdaten und meteorologischen Parametern sind in Tabelle 32 aufgelistet. Die Anzahl der signifikanten Korrelationen ist aber sehr niedrig.

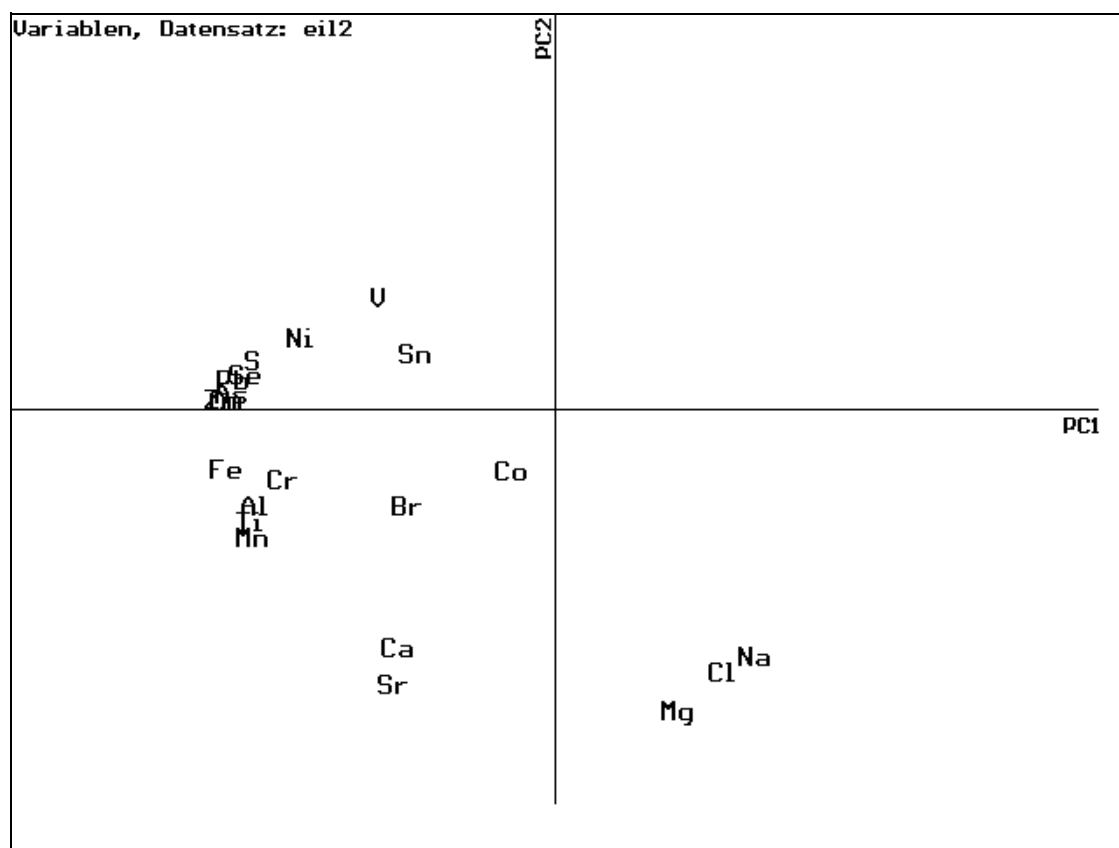


Abb. 49: Darstellung der Variablen im Koordinatensystem der ermittelten Hauptkomponenten für die Messkampagne EIL2

In allen Messkampagnen gab es eine ausgeprägte Korrelation zwischen Calcium und Strontium, die in Abbildung 50 für die 4 Kampagnen noch einmal dargestellt ist. In jeder der Kampagnen außer bei HAL2 gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den beiden Elementen. In Eilsum sind die absoluten Gehalte deutlich niedriger. Die Geradengleichungen und Korrelationskoeffizienten für die Korrelation von Calcium und Strontium für die vier Kampagnen sowie über alle Werte sind in Tabelle 33 aufgelistet.

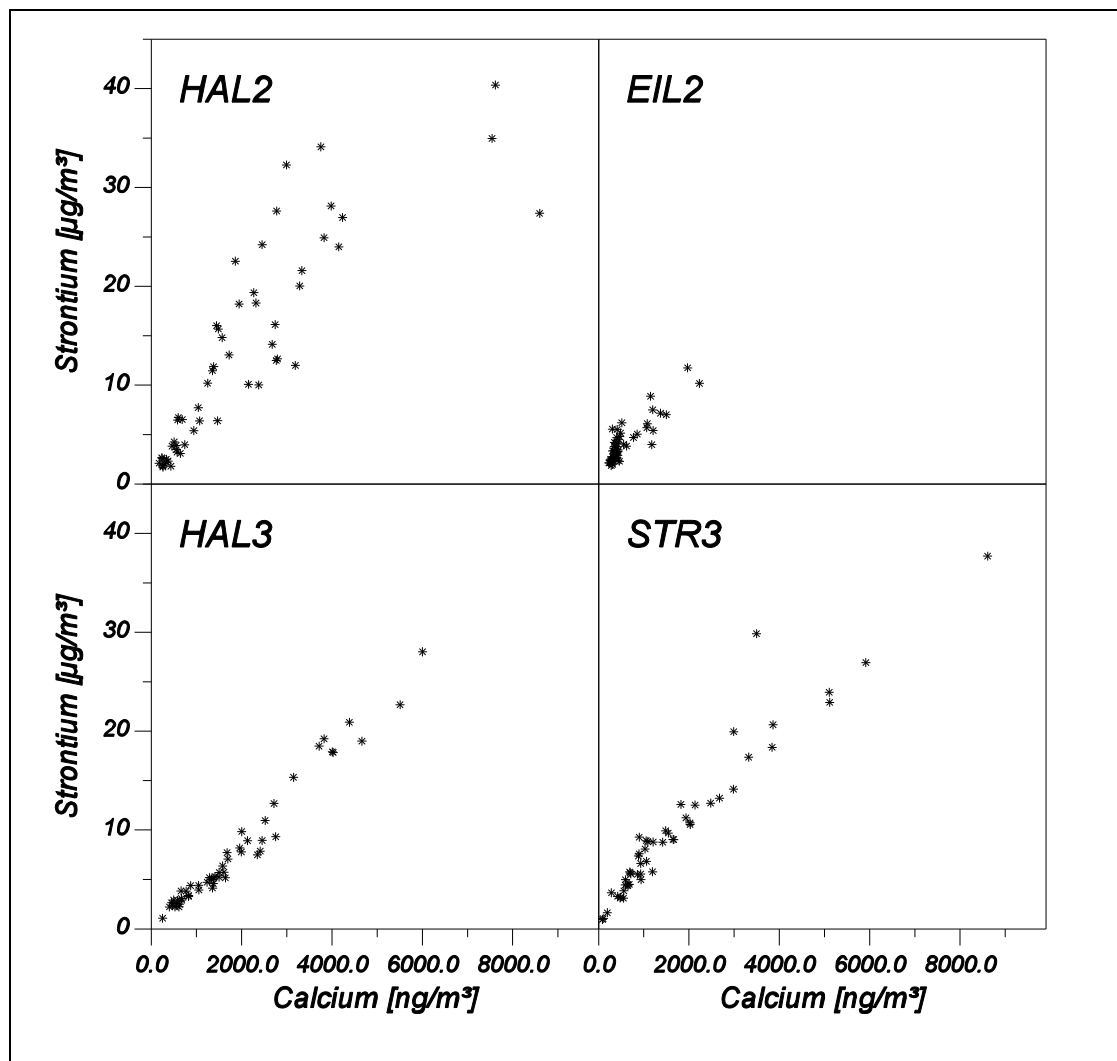


Abb. 50: Korrelationsplot von Calcium und Strontium für die vier Messkampagnen

Tabelle 33: Parameter der Korrelationen zwischen Calcium und Strontium

Kampagne	Steigung	Abschnitt	r^2
HAL2	0,00474	3,6592	0,7434
HAL3	0,00448	-0,4438	0,9657
EIL2	0,00406	1,8304	0,7516
STR3	0,00444	2,3477	0,9206
Gesamt	0,00464	1,6917	0,8168

Ein stark vereinfachter Versuch der Korrelation war die Herstellung einer Beziehung zwischen den mittleren Elementgehalten der 4 Messkampagnen. In der Korrelationsmatrix in Tabelle 34 sind die Korrelationskoeffizienten aufgelistet, die sich ergeben, wenn man die Elementgehalte der verschiedenen Elemente einer Kampagne gegen die Elementgehalte einer anderen Kampagne korreliert. Alle Korrelationen sind signifikant. Dies ist nicht überraschend, da bei allen Messkampagnen die gleichen Elemente Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile waren.

Die größte Korrelation ergab sich zwischen den beiden Kampagnen in Halberstadt, sowie zwischen den beiden Kampagnen in Küstennähe (STR3 und EIL2). Die Übereinstimmungen zwischen den Küstenorten und Halberstadt waren deutlich geringer. In den Abbildungen 50 und 51 sind einige der Korrelationsplots graphisch dargestellt, wobei die Achsen wegen der hohen absoluten Konzentrationsunterschiede logarithmisch skaliert sind. Diese stark vereinfachte Korrelationsrechnung erlaubt es, die Messorte zu unterscheiden und die natürlichen Immissions-situationen zu erkennen.

Tabelle 34: Korrelationsmatrix zwischen den mittleren Elementgehalten der Messkampagnen

	HAL2	HAL3	STR3	EIL2
HAL2	1,0000			
HAL3	0,9351	1,0000		
STR3	0,7764	0,8106	1,0000	
EIL2	0,8163	0,7476	0,9546	1,0000

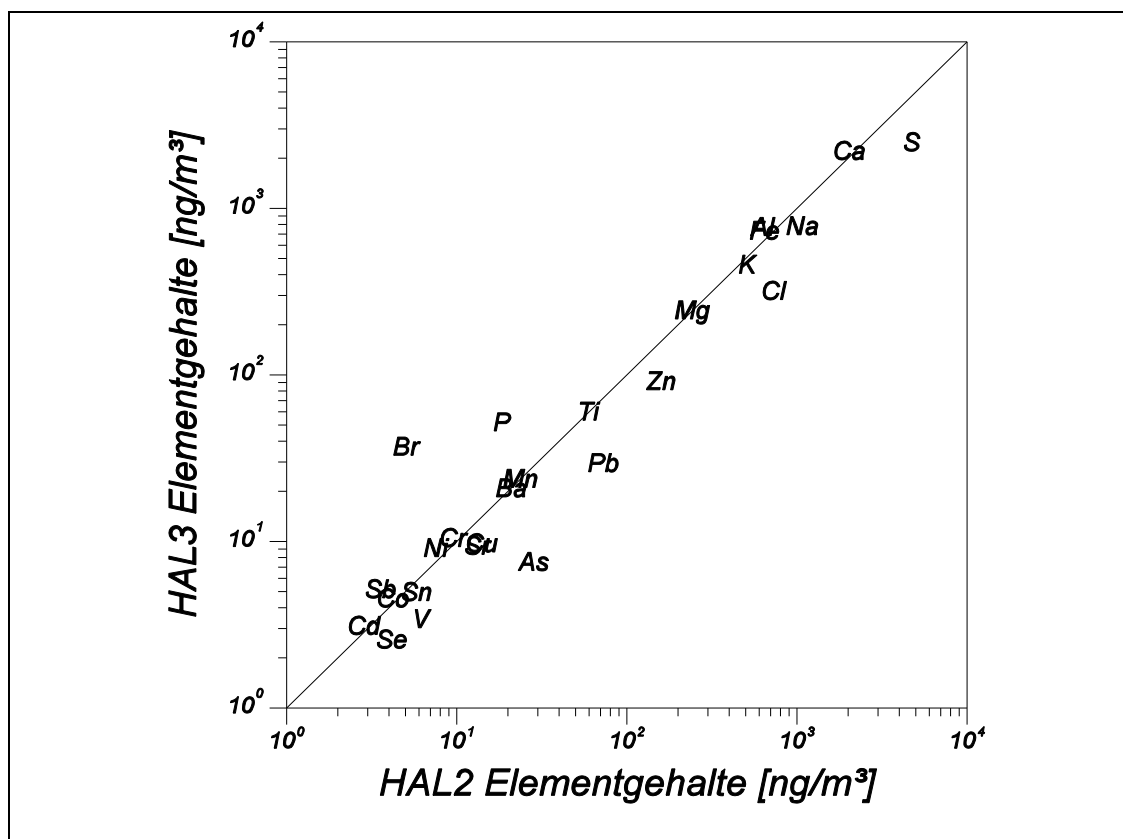


Abb. 51: Korrelationsplot der mittleren Elementgehalte partikulärer Luftbestandteile der Messkampagnen HAL2 und HAL3

In Abbildung 50 ist die hohe Korrelation der beiden Halberstädter Messkampagnen zu erkennen. Lediglich Schwefel, Chlor, Arsen und Blei sind bei der Winterkampagne HAL2 wesentlich höher. Die schon erwähnten höheren Befunde für Phosphor und Brom bei der Sommerkampagne HAL3 sind ebenfalls gut zu erkennen. Für eine Vielzahl von Elementen scheint der Gehalt im Aerosol nicht jahreszeitlich beeinflusst zu sein.

Die erhöhten Schwefelwerte der Winterkampagne HAL2 sind der Hausfeuerung mit Kohle zuzuordnen. Der gleichen Quelle entstammt wahrscheinlich auch das Arsen (siehe STEIGER (1991)). Die erhöhten Chlorwerte könnten zusammen mit dem leicht erhöhten Natriumgehalt sowohl durch Streusalz als auch durch Seaspray-Ereignisse erklärt werden.

In Abbildung 51 sind die Elemente der beiden Messkampagnen in Küstennähe gegeneinander aufgetragen. Die deutlich niedrigeren Gehalte der Messkampagne in Eilsum für fast alle Elemente bei ähnlichem Verteilungsmuster sind auffällig.

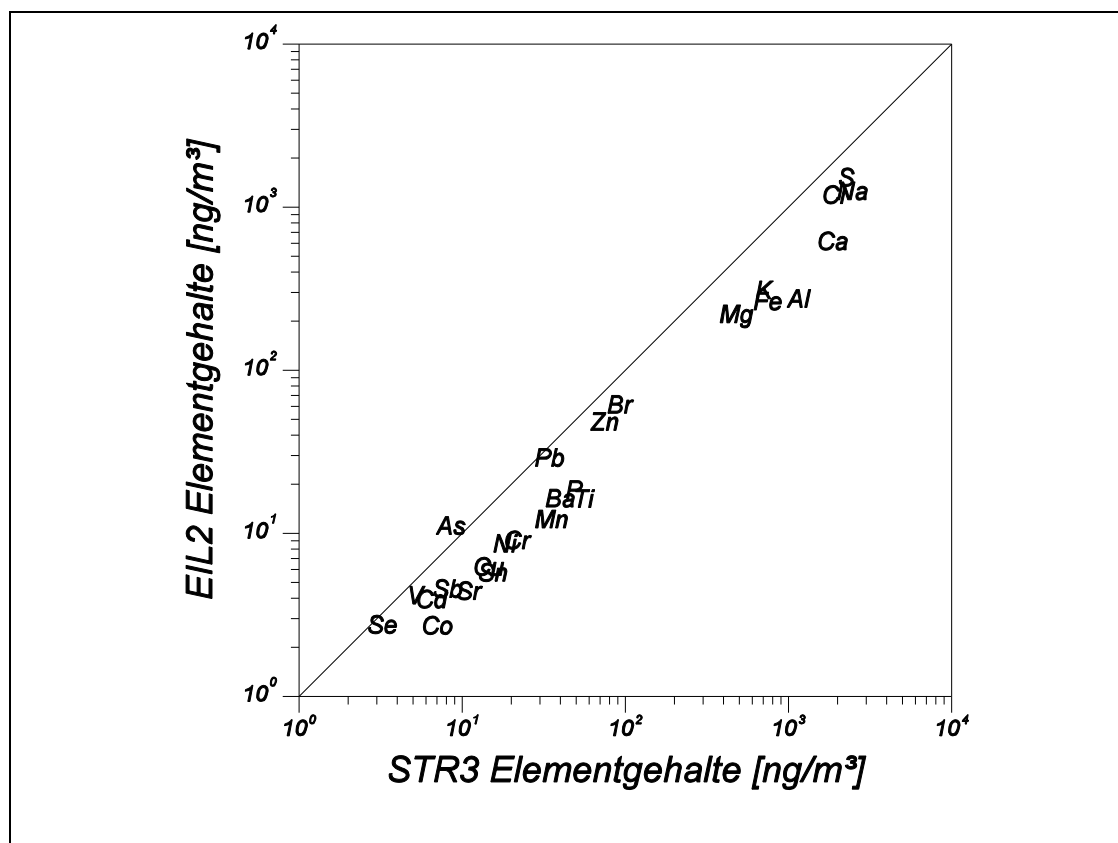


Abb. 52: Korrelationsplot der mittleren Elementgehalte partikulärer Luftbestandteile der Messkampagnen STR3 und EIL2

Die sehr hohe Korrelation zwischen den beiden seenahen Kampagnen STR3 und EIL2 sowie den beiden Kampagnen an einem Ort (HAL2 und HAL3) erlaubt nur schwerlich eine Aussage. Während in Seenähe eine große Quelle (Seaspray) die unterschiedlichen Immissionssituationen ähnlich macht, werden in Halberstadt durch die jahreszeitlichen Veränderungen die einheitlichen natürlichen (geogenen) Emissionsprofile verändert. Die Korrelation der beiden Gruppen untereinander ist vergleichbar, während die Ähnlichkeit mit der anderen Gruppe signifikant geringer ist.

3.5 Methodenvergleiche

Zur Verifizierung der Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden stichprobenartige Überprüfungen der Ergebnisse mit anderen Methoden der Atomspektrometrie und der Ionenchromatographie durchgeführt. Dazu wurden die Proben nach der Messung im Röntgenspektrometer einem oxidativen Aufschluss (siehe Kapitel 2.3.1) oder einer Elution (siehe Kapitel 2.3.1) unterzogen.

3.5.1 Atommassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) konnte eine Vielzahl von Elementen im Vergleich gemessen werden. Die Wiederfindungsraten (das Verhältnis ICP-MS/EDRFA) für die meisten Elemente sind in Abbildung 53 dargestellt. Auffällig ist der Minderbefund der ICP-MS bei Cobalt und die deutlich höheren Ergebnisse für Aluminium und Kalium.

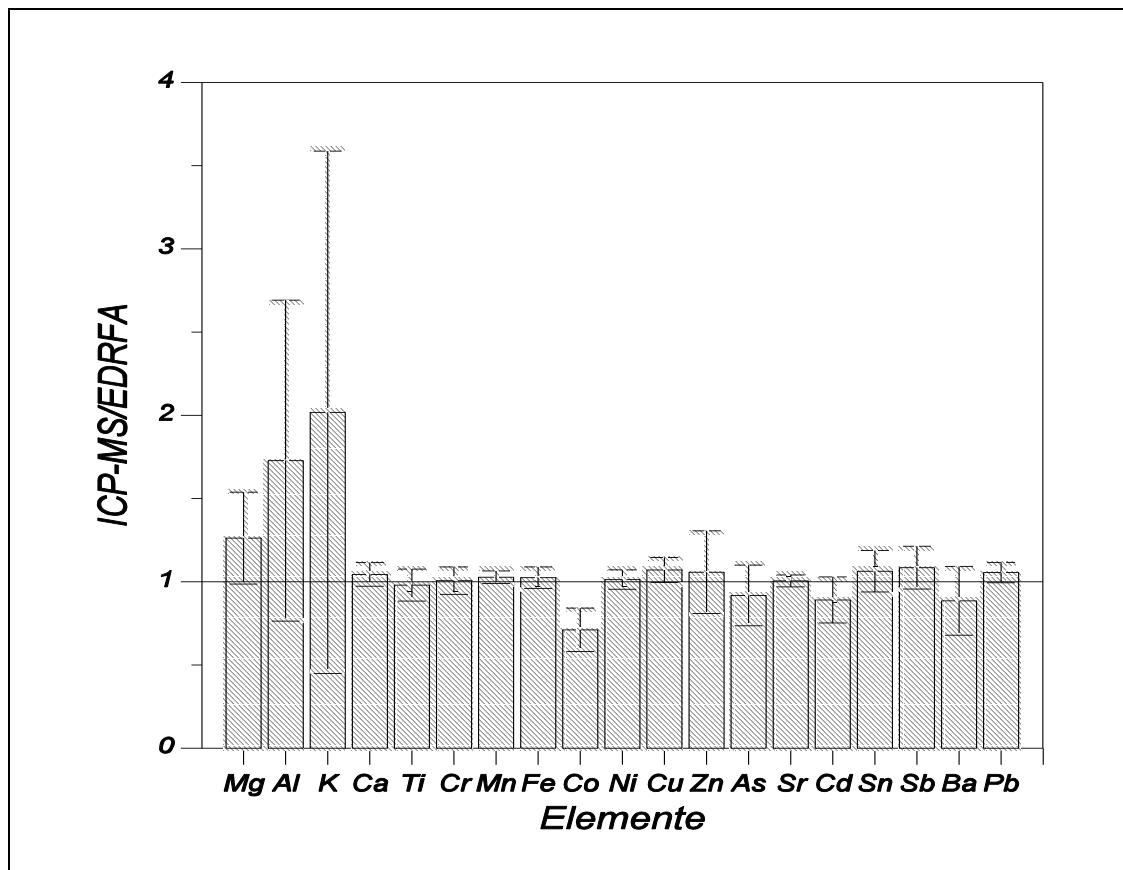


Abb. 53: Verhältnis der ICP-MS-Ergebnisse zu den EDRFA-Ergebnissen

Die Differenzen für Aluminium und Kalium liegen wohl im ICP-MS-Verfahren begründet, während der Unterschied beim Cobalt wohl von der EDRFA herrührt. Kalium wurde auf der Masse 39 gemessen und diese ist von der sehr hohen Zählrate der Masse 40 (Argon) gestört, so dass hier zu hohe Ergebnisse gefunden wurden. Für die Abweichungen bei den Elementen Natrium (nicht dargestellt, da die Abweichungen zu groß waren), Magnesium

und Aluminium sind Kontaminationen in der ICP-MS verantwortlich. Deshalb wurden diese Elemente auch mit der ICP-OES untersucht.

3.5.2 Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Für alle Elemente, die mit der ICP-OES untersucht wurden, traten zu hohe Werte im Verhältnis zur EDRFA auf. Die Verhältnisse der ICP-OES und der EDRFA finden sich in Abbildung 54 wieder. Besonders groß ist die Ergebnisdifferenz für Aluminium.

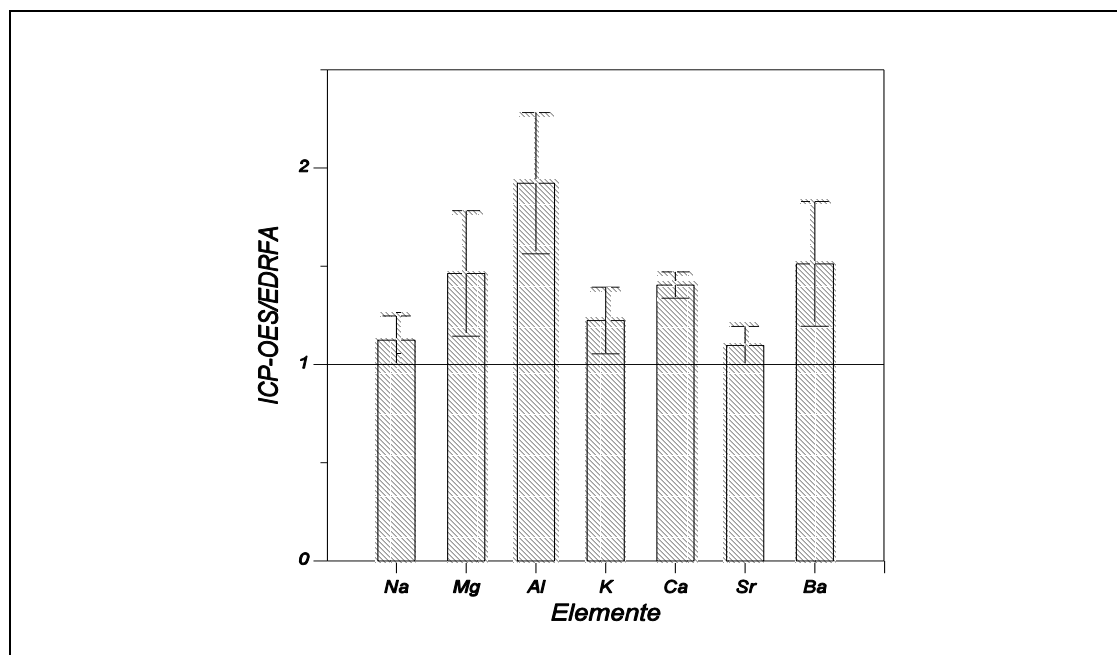


Abb. 54: Verhältnis der ICP-OES-Ergebnisse zur den EDRFA-Ergebnissen

Eine Überbestimmung der ICP-OES kann entweder wirklich in zu hohen Ergebnissen der ICP-OES oder aber in Minderbefunden bei der EDRFA begründet sein. Da die EDRFA ohne Aufschluss der Proben auskommt und somit Elementverluste ausgeschlossen werden können, kann eine Kontamination der Proben beim Aufschluss oder aber während der Messung möglich sein. Da die Aufschlüsse bei der Messung in der Flammen-AAS zu sehr guten Übereinstimmungen führten (siehe 3.5.3), kann der Aufschluss als Fehlerquelle ausgeschlossen werden, und somit deutet alles auf eine Kontamination des Spektrometers hin.

Für Natrium und Kalium wurden aber wesentlich bessere Übereinstimmungen erzielt als bei der ICP-MS (siehe 3.5.1).

3.5.3 Atomabsorptionsspektrometrie

Da sowohl bei der ICP-MS als auch bei der ICP-OES die Natrium- und Kalium-Ergebnisse wenig eindeutig waren, wurden diese Elemente auch noch mit der Flammen-AAS (F-AAS) gemessen. Für Natrium und Kalium wird keine Atomabsorption sondern eine Atomemission gemessen, aber dennoch wird dies als F-AAS bezeichnet. Die Ergebnisse der F-AAS sind in Abbildung 55 gegen die Ergebnisse der EDRFA

aufgetragen. Die Korrelationen sind gut, und es wird mit der EDRFA jeweils etwas weniger bestimmt als mit der F-AAS.

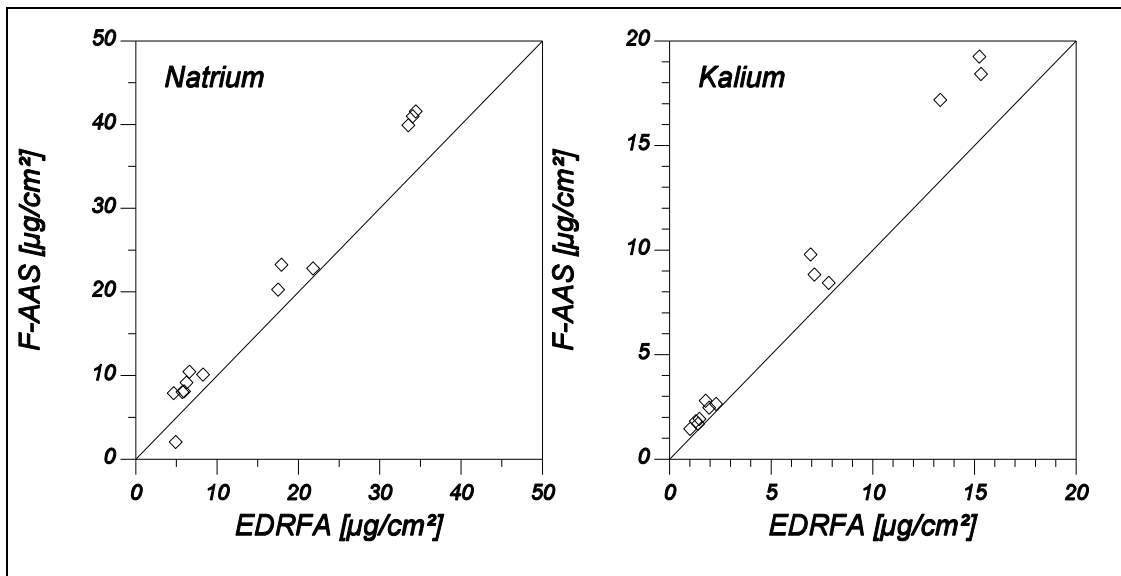


Abb. 55: Vergleich der Ergebnisse der Atomemissionsspektrometrie in der Flamme (F-AAS) mit den Ergebnissen der EDRFA für die Elemente Natrium und Kalium

3.5.4 Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie ist auf neutrale Lösungen für die Messung angewiesen, so dass kein Säureaufschluss eingesetzt werden konnte. Bei Elutionsverfahren muss sichergestellt sein, dass das zu analysierende Element möglichst vollständig in Lösung geht. Die Gegenüberstellung der ionenchromatographischen Werte nach der neutralen Elution mit den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenz finden sich in Abbildung 56.

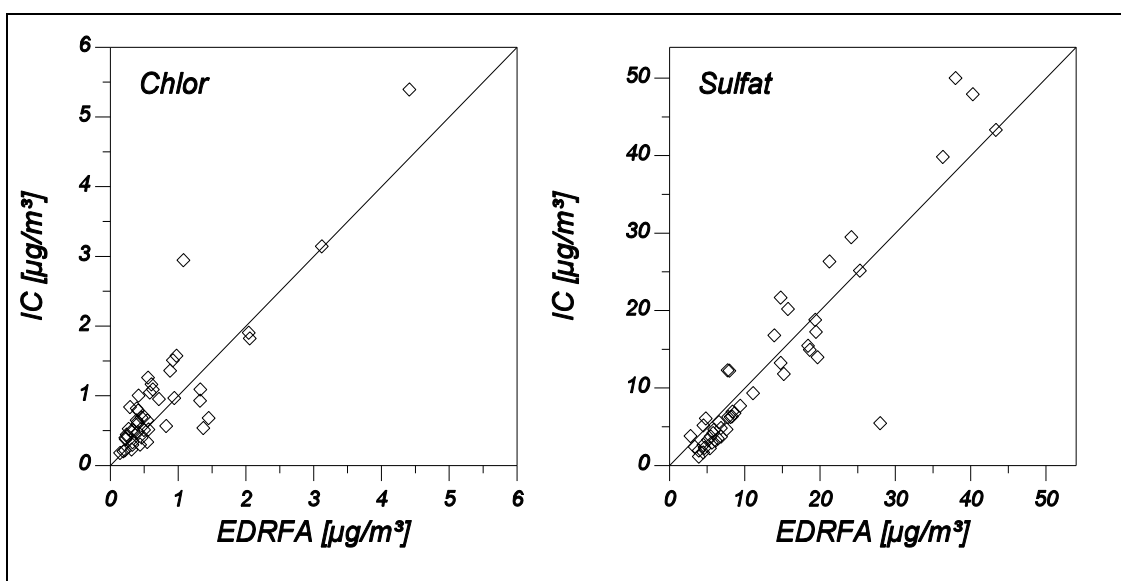


Abb. 56: Vergleich der Ergebnisse der Ionenchromatographie mit den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenz für die Elemente Chlor und Schwefel (berechnet als Sulfat)

Sowohl für Chlorid als auch für Sulfat wurden sehr gute Übereinstimmungen zwischen den verschiedenen Methoden festgestellt. Der lineare Zusammenhang ist beim Sulfat sehr deutlich ausgeprägt, während für Chlorid zwar eine Korrelation festgestellt werden konnte, diese aber bei kleinen Gehalten nicht sehr hoch ist. Insgesamt wurde für Chlorid ein mittleres Bestimmtheitsmaß R^2 von 0.767 und für Sulfat ein R^2 von 0.85 berechnet (bei jeweils 48 Proben).

Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie liefert keine Speziation, so dass nicht zwischen verschiedenen Schwefelspezies unterschieden werden kann. Trotzdem gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen der Sulfatbestimmung mittels Ionenchromatographie und der Schwefelbestimmung mit der EDRFA.

3.5.5 Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse

Da die Mischesterfilter wegen der niedrigen Entflammungstemperatur nicht in Quarzampullen eingeschmolzen werden können, konnte lediglich eine Kurzzeitbestrahlung in Kunststoffgefäßen durchgeführt werden. Dies beschränkt die Vergleichsmethode auf die nur kurzzeitig stabilen Isotope und damit auf eine beschränkte Elementauswahl. Die Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse sind in Tabelle 35 den Ergebnissen der EDRFA gegenübergestellt.

Tabelle 35: Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) im Vergleich zu den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFA). Alle Angaben in ng/cm^2 .

Element	MF 1/1j		MF 1/10a		MF 2/1e		M458	
	INAA	RFA	INAA	RFA	INAA	RFA	INAA	RFA
Na	35560	35000	6888	5000	4526	490	5098	-
Mg	4302	3947	472	-	-	-	336	-
Al	10740	5207	819	657	58	-	572	3490
Cl	2126	779	1243	693	1542	1530	935	-
K	16790	15580	1442	1137	-	-	957	638
Ti	-	12	-	4	933	907	-	-
V	-	-	-	-	505	371	35	-
Mn	441	405	33	37	2	7	21	34
Cu	2238	1724	187	124	-	5	-	14
Zn	4327	4066	-	288	1119	946	-	114
As	1006	1075	67	148	12	11	9	3
Br	-	-	1	3	14	4	71	-
Sr	323	299	-	26	-	4	-	5
Sb	39	-	-	-	613	476	-	-
Ba	236	176	-	-	-	59	-	-

Zwischen den beiden Analysenmethoden konnte eine sehr hohe Übereinstimmung festgestellt werden. Sowohl die EDRFA als auch die INAA gelten als nicht zerstörende Verfahren. Für die Cellulosenitratfilter ist dies für die INAA nur bedingt richtig, aber beide Verfahren kommen ohne vorherigen Aufschluss der Probe aus, so dass das Kontaminationsrisiko minimiert ist und auch keine Elementverluste auftreten können.

Die größten Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Verfahren ergaben sich beim Aluminium und beim Chlor. Während beim Chlor die INAA jeweils höhere Werte liefert, ergibt sich beim Aluminium keine so eindeutige Tendenz. Auf dem Filter M458 (eine reale Probe) findet die EDRFA deutlich mehr Aluminium als die INAA, auf den Standardfiltern MF1/1j und MF 1/10a liegen die Ergebnisse der INAA deutlich höher. Ebenfalls Probleme der Wiederfindung für das Element Chlor hatten VERBEKE et al. (1978) bei einem Vergleich der INAA mit der EDRFA. Bei HAMMERLE et al. (1973), VAN ESPEN et al. (1977) und KRIVAN et al. (1990) finden sich weitere Vergleiche dieser beiden Verfahren, die alle zu guten Übereinstimmungen führten.

Für die energiedispersive Röntgenfluoreszenz sind vor allem die sehr leichten Elemente problematisch, da hier mit sehr geringer Intensität gearbeitet wird. Die Übereinstimmungen mit der INAA sind für die höheren Gehalte hier sehr gut. Ebenfalls gute Übereinstimmungen wurden für Arsen erzielt, dass aufgrund einer Linienüberlagerung mit den Blei-Linien in der EDRFA schwierig zu quantifizieren ist.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie (EDRFA) stellt ein leistungsstarkes Multielementverfahren zur Elementanalytik dar. Neben der guten Nachweisstärke für eine Vielzahl an Elementen bietet die EDRFA auch weitere Vorteile im Vergleich zu naßchemischen Multielementverfahren. Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie als zerstörungsfreies Messverfahren verringert sowohl das Risiko von Kontaminationen der Probe beim Aufschliessen als auch der Elementverluste. Diesem geringeren Aufwand an Probenpräparation stehen die nun auftretenden Einflüsse der Probenhomogenität, Korngrößeneffekte und Matrixeffekte gegenüber.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Einsatzmöglichkeit des Röntgenfluoreszenzspektrometers X-Lab der Firma SPECTRO A. I. für die Elementanalytik in luftgetragenen Stäuben untersucht. Auf Filtern abgeschiedene Aerosole stellen eine fast ideale Probe für die Röntgenfluoreszenz dar. Aufgrund der geringen Flächenmasse wird anregende Strahlung an der Probe wenig gestreut, so dass der Untergrund sehr niedrig ist. In der dünnen Schicht des Aerosols sind die Weglängen der Fluoreszenzstrahlung so kurz, dass kaum Wechselwirkungen zwischen der Fluoreszenzstrahlung und der Probenzusammensetzung auftreten. Schliesslich ist auch die Probenpräparation denkbar einfach: mit einem Rundreisen werden die Filter auf die Größe des X-Lab-Probenhalters gestanzt und dann direkt vermessen.

Die Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers erfolgte nach einem Fundamental-Parameter-Modell (FPM) für dünne Schichten mit selbst präparierten Filterstandards. Diese selbst präparierten Filter wurden auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt. Zum einen wurden Multielementlösungen so auf Filtermedien aufgetropft, dass die Tropfen nicht ineinander liefen. Dies sollte eine möglichst homogene Belegung unter Vermeidung von Chromatographieeffekten liefern. Zum anderen wurden Multielementlösungen mit einem einfachen Aerosolgenerator zerstäubt, getrocknet und dann auf den Filtermaterialien abgeschieden.

Beide Kalibrationsansätze zeigten eine lineare Beziehung zwischen Belegung und der Peakfläche der Analyten. Die Kalibrierung unter Verwendung der mittels Aerosolgenerator hergestellten Standards war aber deutlich empfindlicher. Die Ursache ist in der unterschiedlichen räumlichen Verteilung der Analyten zu suchen. Bei der Tropfmethode (nach VDI 2267, Blatt 11, bzw. Entwurf der VDI Richtlinie 2267, Blatt 12) sind die Analyten über die gesamte Dicke des Filters verteilt, während die Aerosole auf den eingesetzten Membranfiltern nur oberflächlich abgeschieden werden. Der Unterschied der beiden Kalibrierungen nimmt mit zunehmender Energie der Fluoreszenzstrahlung ab, so dass für die "schweren" Elemente (beginnend beim Eisen) kein wesentlicher Unterschied mehr auszumachen ist.

Die Absorption der Fluoreszenzstrahlung durch das Filterpapier bzw. auch durch das auf dem Filter abgeschiedene Aerosol macht die Korrektur von Blindwerten schwierig. Durch die Belegung eines Membranfilters mit einem Aerosol wird auf den Blindwert eine Absorptionsschicht (das Aerosol) aufgebracht, so dass das Signal des nun belegten Filters für den Blindwert nun kleiner ist als das Signal des Blindwertes ohne Belegung. Werden die Blindwerte aus dem Spektrum subtrahiert, so kann man zu negativen Konzentrationen bzw. zu überkorrigierten Blindwerten kommen. Da die selben Elemente sowohl als Blindwerte in den Filtermaterialien als auch als Analyten im Aerosol vorkommen, kann

dieses Problem nur über eine iterative Näherung gelöst werden. In dieser Arbeit wurde ein solcher iterativer Algorithmus entwickelt und eingesetzt. Damit konnten die Ergebnisse insbesondere der Schwefelbestimmung verbessert werden.

Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist als Relativverfahren darauf angewiesen, mittels Standards kalibriert zu werden. Die mit dem Aerosolgenerator hergestellten Standardfilter mußten nach der Vermessung mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer naßchemisch analysiert werden, um die Flächenbelegungen dieser Filter zu ermitteln. Dazu wurden ausgewählte Kalibrationsfilter einem oxidativen Aufschluß unterzogen, um diese dann mittels klassischer atomspektrometrischer Verfahren zu untersuchen. Zum Einsatz kamen die Flammen- und Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS und GF-AAS), die optische Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und die Atommassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Für die als Anionen vorliegenden Elemente (Phosphor, Schwefel, Chlor und Brom) wurde die Ionenchromatographie, nach neutraler Elution der Filterstandards, eingesetzt. Die so ermittelten "wahren" Gehalte der Filterstandards wurden dann als Vorgaben für die Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers verwendet.

Zur Überprüfung der so ermittelten Kalibrationen wurde das von der U. S. Environmental Protection Agency (EPA) in dem Report EPA/600/P-95/801aF (1986) vorgeschlagene Verfahren verwendet. Die ermittelte Empfindlichkeit der verschiedenen Elemente wird gegen die Ordnungszahl aufgetragen. Für Elemente, die mit vergleichbarer Anregung analysiert werden, ergibt sich eine steigende Empfindlichkeit mit der Ordnungszahl, die sowohl eine Folge der geringeren Absorption der Fluoreszenzstrahlung als auch der höheren Fluoreszenzausbeute ist. Mittels dieses Plots kann die Kalibrierung jedes einzelnen Elementes im Vergleich zu den anderen Elementen betrachtet werden, so dass Ausreisser der Referenzverfahren oder der Röntgenfluoreszenzspektrometrie erkannt werden können.

Eine zusätzliche Überprüfung der Röntgenfluoreszenzspektrometrie erfolgte mittels der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse am Versuchsreaktor des GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT GMBH. Die hier ermittelten Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung für alle Elemente, die beiden Verfahren analytisch zugänglich waren.

Im späteren Einsatz des Röntgenfluoreszenzspektrometers für die Routineanalytik erfolgte eine stichprobenartige Kontrolle der Ergebnisse mit den oben erwähnten naßchemischen Verfahren. Die hierbei beobachteten Differenzen lagen im Bereich der Unsicherheiten von Aufschluss und Analysenverfahren.

Die Grenzen des eingesetzten Kalibriermodells für unendlich dünne Schichten (FPM für dünne Schichten) wurden einer theoretischen Betrachtung unterzogen. Für Elemente mit niederenergetischer Fluoreszenzstrahlung wie Natrium ist selbst ein Mischesterfilter von 100 μm Dicke eine unendlich dicke Probe, da die gesamte Fluoreszenzstrahlung, die im Detektor registriert werden kann, aus den oberen 30-40 μm stammt. Die Dicke der beaufschlagten Schicht ist zwar dünner als diese 30 μm , aber dennoch sind hier die Grenzen des Kalibrieransatzes für dünne Schichten überschritten. Dennoch lassen sich die Filter nach der Herstellungsmethode mittels Aerosolgenerator sehr gut für Natrium, Magnesium und Aluminium kalibrieren und diese Kalibrierungen auf die Analyse von Aerosolen anwenden, da die räumliche Verteilung der Analyten in den Standards denen in den unbekanntenen Proben entspricht, so dass sich die Unzulänglichkeiten des

Kalibriermodells nicht bemerkbar machen. Dies gilt nicht für das oben erwähnte Verfahren mit aufgetropften Standardlösungen. Hier werden Minderbefunde für Natrium von ca. 95% registriert.

Da die Kalibrierung dünner Schichten weitgehend frei von Interelementeffekten ist und im Wesentlichen vom Abscheideverhalten der Aerosole auf dem Filter geprägt ist, wurde der parallele Einsatz verschiedener Filtermaterialien untersucht. Dazu wurden mehrere verschiedene Materialien, die als Oberflächenfilter für die Aerosolanalytik eingesetzt wurden, analysiert. Dies waren die ohnehin in dieser Arbeit verwendeten Cellulose-nitrat/Celluloseacetat-Mischesterfilter, PTFE-Filter (TeflonTM), Polycarbonatfilter (NUCLEPORE), Nylonfilter und mit Polycarbonatfasern verstärkte PTFE-Filter. Nicht in diese Betrachtung miteinbezogen wurden Tiefbettfilter aus Glas- oder Quarzfasern, da hier die Partikel ein völlig anderes Tiefenprofil der Abscheidung aufweisen.

Die Untergrundspektren der verschiedenen Materialien zeigten deutliche Unterschiede, die zum Teil in Blindwerten und zum Teil in der sehr unterschiedlichen Flächenmasse begründet waren. Dies machte die Erstellung unabhängiger Auswerteroutinen erforderlich, bei denen jeweils nur das zu subtrahierende Untergrundspektrum verändert wurde.

Mittels vier paralleler Probenahmestrecken in einem Immissionsmesscontainer unseres Institutes war es möglich, die gleiche Luftmasse zu beproben. Deshalb wurden auch nur vier der oben erwähnten Filtermaterialien für diesen Vergleich mit realen Aerosolen herangezogen. Die Nylonfilter wurden aussortiert, da sie nur als Backupfilter in Filterkaskaden zur Sammlung saurer Schadgase eingesetzt werden.

Die Ergebnisse der parallelen Beprobung zeigten Übereinstimmungen der Ergebnisse im Rahmen der erzielbaren analytischen Genauigkeit, so dass die an Mischesterfiltern ermittelten Kalibrierfunktionen auf andere Filtersysteme übertragbar sind. Die Kalibrierung kann darüber hinaus für alle dünnen Schichten auf dünnen Substraten angewandt werden, wenn eine homogene Belegung gewährleistet ist und ein Untergrundspektrum für das Substrat aufgenommen wird. Eine mögliche Anwendung wäre das Eindampfen von Lösungen auf Polymerfilmen (Prolen, Polycarbonat, Polyester), um damit eine Anreicherung zu erzielen. Aufgrund des sehr niedrigen Untergrundes sind die Nachweisgrenzen für diese Art der Probenpräparation sehr niedrig.

Die erarbeitete Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers für Membranfilter wurde im Rahmen eines BMBF geförderten Projektes für die Untersuchung von jeweils ca. 50 Tagesproben von vier Messkampagnen an drei verschiedenen Standorten in Deutschland eingesetzt. Die Belegungen der Filter für 26 Elemente wurden ermittelt und in mittlere Tageskonzentrationen umgerechnet. Diese mittleren Gehalte konnten dann untereinander und mit den übrigen ermittelten Parametern korreliert werden.

Es zeigte sich, dass die beprobten Aerosole an den verschiedenen Standorten charakteristisch für die jeweiligen Standorte sind. Die Variation zwischen verschiedenen Standorten ist größer als die Variation an einem Ort bei verschiedenen Jahreszeiten.

Die Korrelationen der Elementanalytik der Röntgenfluoreszenz mit der kontinuierlichen Gasanalytik zeigte in den Sommermesskampagnen keine nennenswerten Korrelationen. Im Winter gab es eine Korrelation zwischen den typischen Smogkomponenten Stickoxide, Schwefeldioxid und den ebenfalls typischen anthropogenen Elementen Schwefel, Kupfer, Zink und Blei.

In sämtlichen Kampagnen lassen sich charakteristische Gruppen von Elementen isolieren, die an allen Standorten gemeinsam vorkommen. So steht der Gehalt von Strontium immer in einem konstanten Verhältnis zum Calciumgehalt, und so gibt es auch zwischen Natrium und Chlor eine hohe Korrelation. Auch die üblichen Erdkrustenelemente Calcium, Aluminium, Titan und Eisen zeigen untereinander meist eine recht hohe Korrelation. Andere Elemente, wie Vanadium, Chrom, Nickel und Zinn, korrelieren sehr selten mit einem der anderen gemessenen Parameter.

All diese Korrelationen machen es wahrscheinlich, dass der Einsatz eines von STEIGER (1991) vorgeschlagenen Rezeptormodelles die Identifizierung der Quellen für die Elemente im Aerosol ermöglichen kann. Hierzu sind aber umfangreiche Studien zur Ermittlung der Emissionsprofile nötig. Eine Betrachtung der Datensätze ohne Vorgabe der möglichen Emissionsprofile (wie im Rahmen dieser Arbeit mit einer einfachen Hauptkomponentenanalyse durchgeführt) gibt zwar Hauptkomponenten, also Faktoren, welche die Variation der Variablen beschreiben, aber diese sind nicht mit realen Quellen hinterlegt. Daher kann es leicht zu Fehlgruppierungen und zu Fehlinterpretationen kommen.

Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist als analytisches Verfahren nachweisstark genug, eine Vielzahl von Elementen in den Aerosolen sowohl städtischer als auch ländlicher Regionen zu bestimmen. Durch die einfache Präparation und den hohen Probendurchsatz eignet sich das Verfahren gerade für die Reihenuntersuchung in Messkampagnen. Die große Datenmenge kann dann mittels chemometrischer Verfahren zur Interpretation von Immissionssituationen und Quellenanalysen eingesetzt werden.

Summary

Energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) is a powerful multi-element method for the analysis of elemental contents. In addition to the good sensitivity for a broad range of elements the EDXRF shows some advantages in comparison to the analysis of solutions. The x-ray fluorescence spectrometry is a non-destructive method and therefore is reducing the risk of both, the loss of elements and the contamination, during the digestion procedure. On one hand is a reduced effort in sample preparation, on the other hand are new influences like grain size effects, unknown homogeneity and matrix effects.

The aim of this work was to use the x-ray spectrometry for the analysis of the elemental contents of airborne particulate matter. The aerosols deposited on a filter surface are near perfect samples for XRF. The low mass in the pathway of the x-rays leads to low scattering and this results in a very low background. The layer of particles on the filter surface is very thin. In this thin layer the probability of inter-element effects is drastically reduced. Finally the sample preparation is very simple: a round punch was used to cut a piece from the filter paper that fits into the sample cups of the X-Lab, SPECTRO A. I.

The calibration was based on a fundamental parameter model (FPM) for thin layers and was using standards. These filter standards were produced in two different ways. For approach number one a multi-element solution was dropped in a non-overlapping pattern on the surface of the filter media. Due to the non-overlapping droplets the chromatogra-

phic effects during the drying were reduced to a minimum. The second approach used a simple nebulizer to create an aerosol from a multi-element solution. This aerosol was then dried and collected on the filter media.

Both approaches showed a linear relation between the concentration of the elements and the peak area of the x-ray spectra. The calibration based on the aerosol generator approach was more sensitive. This is a result of the different spatial resolution of the elements. In any soaking process, like the droplet method, the elements are quite evenly distributed through the complete thickness of the filter material. The aerosols of the nebulization technique are collected as dry particles and therefore they are deposited on the surface of the filter. The difference in sensitivity is the largest for the elements with soft x-rays. For the heavier elements (atomic number larger than iron, 26) the sensitivity is nearly the same for both kinds of calibration.

All filter materials contain some contaminations. The correction for these blank values is quite complicated because the fluorescence radiation of these contaminations is absorbed partially in the layer of aerosols deposited on top of the material. The signal for this blank values is reduced as a function of the load with airborne particulate matter. This prohibits a simple blank subtraction. The same elements might be a contamination of the filter material and an element of interest in the aerosol. The signal for a given element will be the signal of the blank value, reduced by the absorption in the layer plus the signal of the element from the aerosol. This can only be solved in an iterative approximation. In this work an iterative algorithm was developed and applied. The use of this correction improved the results, especially for sulfur.

X-ray fluorescence has to be calibrated with standards, even if a fundamental calibration model is used. The elemental contents of the droplet standards were calculated from the dropped volume and the concentrations. For the nebulized multi-element solution the filter standards had to be analyzed with some reference methods. For this purpose some of the calibration standards were digested in acids to allow the use of classical atomic spectrometry methods. Depending on the limits of detection, the speed and the accuracy atomic absorption, both flame (F-AAS) and graphite furnace (GF-AAS), optical emission (ICP-OES) and mass spectrometry with an inductively coupled plasma (ICP-MS) were used. For the anionic elements (phosphorus, sulfur, chlorine, bromine) ion chromatography, after elution of the filter standards, was used as a reference method. These reference values were used as assays for the calibration of the x-ray spectrometer.

To cross check the calibrations the method listed in the Report EPA/600/P-95/801aF (1986) of the U. S. environmental protection agency (EPA) was utilized. The sensitivity for each element was plotted versus the atomic number. For all elements analyzed under comparable conditions (in this case the same secondary targets) the sensitivity will increase with the atomic number. This is an effect of the increased fluorescence yield, the better excitation and the lower absorption. This plot helps to compare the calibration for each element with all other elements, enabling to identify outliers as an effect of errors in the reference methods.

In addition the x-ray spectrometer was independently cross checked by a comparison with the instrumental neutron activation analysis (INAA) at the GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT GMBH. The INAA showed matching results for all elements analyzed by both methods.

The used calibration model for infinite thin samples was controlled carefully. For the low-Z elements, like sodium, even the thin filter membrane of 100 μm is like a infinite thick sample, because the detected fluorescence radiation is coming only from the first 30 - 40 μm . The thickness of the aerosol layer on top of this filter media is thinner than 30 μm , but still, the model for infinite thin samples is no longer correct. Surprisingly, the standards prepared via aerosol nebulization lead to good results, even for the low-Z elements sodium, magnesium and aluminium. The reason for this good calibrations is the comparable spatial distribution of the elemental contents in both the standards and the collected, real aerosols.

The calibration for this thin layers is unaffected by inter-element effects and the spatial distribution of the particles is mainly controlled by the filtration technique (impaction or diffusion). Therefore, several different kinds of surface filter media were analyzed in this work. In detail cellulose-nitrate/cellulose-acetate filters, PTFE-filters (TeflonTM), polycarbonate filter (NUCLEOPORE), nylon filters and PTFE filters with fibre backing. No depth filtration filters, like quartz or glass fibre filter, paper filters were used, because they have a completely different spatial distribution of the particles.

Due to the slightly different background spectra, mainly as a result of the quite different weight per area, different evaluation routines with different background subtractions were created.

With four parallel samplers in a mission container of our institute it was possible to collect the same aerosol on four different kinds of filter media at once. The results show comparable results for all kinds of filter media. Therefore the calibration, which was based on cellulose ester filter media can be converted to other surface filter types without preparing new reference standards.

The developed calibration of the x-ray fluorescence spectrometer for membranous filters was used to analyze the about 50 daily samples of four different measurement campaigns at three different sites in Germany. The concentration for 26 elements per filter were analyzed and converted in average daily concentration in air. These average concentrations were correlated with themselves and the other measured parameters.

The collected aerosols seem to be characteristic for the different sites. The variation between the different locations is larger than the variation at the same site in different seasons. The correlation analysis of the elemental results of the EDXRF with the results of the analysis of gas components showed no significant correlation during summer, but a strong correlation between the well known smog components nitric oxides and sulfur dioxide and some typical anthropogenic elements like sulfur, copper, zinc and lead.

The interpretation of the correlations and the elemental contents could be drastically improved if a receptor model, as proposed by STEIGER (1991), can be used. This receptor modelling allows to calculate the impact of an emission source on the emissions at a given site. To make the calculations possible emission profiles for all of the major aerosol sources are necessary. Without the input of the different sources the correlation plots can be easily misinterpreted.

The x-ray fluorescence spectrometry is sensitive enough to allow the determination of a large number of elements in urban and rural areas. The quick and simple sample

preparation, combined with quite short measuring time, make the EDXRF a very useful method for the analysis of large amounts of samples, like measurement campaigns. The large amount of data available can then be used for chemometrical methods to search for the emission sources.

5. Literatur

- Adams, F. C., Van Grieken, R. E. (1975): Absorption Correction for X-Ray Fluorescence Analysis of Aerosol Loaded Filters. *Anal. Chem.* 47, 1767-1773.
- Adams, F. C., Billiet, J. (1976): Experimental Verification of the X-Ray Absorption Correction in Aerosol Loaded Filters. *X-Ray Spectrom.* 5, 188-193.
- Anselmo, V. C., Rios, J. J. (1984): Preparation of Standards on Glass Fibre Filters for X-Ray Fluorescence Spectroscopy. 77th Meeting of the Air Pollution Control Association (APCA).
- Behlen, A. (1996): Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre - Konzentrationsbestimmung und trockene Deposition auf Natursteine. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd.29 (Dannecker, W.; ed.).
- Berger, H. (1985): Anwendung atomspektrometrischer Methoden - insbesondere der Graphitrohrfen-AAS - zur Bestimmung ökotoxischer Elemente in typischen Umweltproben. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Berner, V. (1983): Röntgenspektroskopische Untersuchungen von Proben urbaner Aerosole. *Staub-Reinhalt. Luft* 43, 189-192.
- Bertin, E. P. (1975): Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, 2te Auflage. Plenum Press, New York.
- Billiet, J., Dams, R., Hoste, J. (1980): Multielement Thin Film Standards for XRF Analysis. *X-Ray Spectrom.* 9, 206-211.
- Brumme, M., Haschke, H., Heckel, J. (1992): Untersuchungen der Einsatzmöglichkeiten der Energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektroskopie für die Elementanalyse von Staubfiltern mit dem Spectro X-Lab. Applikationsbericht 309, Firma Spectro, Kleve.
- Brumme, M. (1990): Die Barkla-Polarisationseinrichtung in der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse. Dissertation, Fachbereich Physik, TU Dresden.
- Brumme, M., Heckel, J., Irmer, K. (1990): Influence of Polarization of Exciting X-radiation an Sensitivity of Energy Dispersive X-ray Fluorescence Trace Analysis at Rocks and Soils. *Isotopenpraxis* 26, 341-342.
- Criss, J. W. (1976): Particle Size and Composition Effects in X-ray Fluorescence Analysis of Pollution Samples. *Anal. Chem.* 48, 179-186.
- Criss, J. W., Birks, L. S. (1968): Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry: Empirical Coefficients vs. Fundamental Parameters. *Anal. Chem.* 40, 1080-1086.

- O'Connor, B. H., Kerrigan, G. C., Thomas, W. W., Gasseng, R. (1975): Analysis of the Heavy Element Content of Atmospheric Particulate Fractions Using X-ray Fluorescence Spectrometry. *X-Ray Spectrom.* 4, 190-195.
- 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 Spectrom.* 6, 83-85.
- Coetzee, P. P. (1987): Multi-element X-Ray Fluorescence Analysis of Thin Filters Using a Mono-standard Calibration Procedure. *Fres. Z. Anal. Chem.* 328, 23-26.
- Coetzee, P. P., Bloem, R. (1993): Mono-standard Calibration Approach to Multi-element XRF Analysis of Thin Films Using Polychromatic Excitation. *Fres. J. Anal. Chem.* 347, 82-86.
- Doerffel, K. (1990): *Statistik in der analytischen Chemie*, 5. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig.
- Dzubay, T. G., Lamothe, P. J., Yasuda, H. (1977): Polymer Films as Calibrations Standards for X-Ray Fluorescence Analysis. *Adv. X-Ray Anal.* 20, 411-421.
- Eberspächer, H., Schreiber, H. (1976): Über die Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosol-Präparaten. *X-Ray Spectrom.* 5, 49-54.
- EPA Air Quality Criteria for Particulate Matter (1986): 4.3 Analysis of Particulate Matter. Seite 4-81 bis 4-86.
- Van Espen, P., Adams, F. (1974): Tube-excited Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis, Part II: Energy-dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Air Particulate Matter. *Anal. Chim. Acta* 75, 61-85.
- Van Espen, P., Nullens, H., Adams, F. C. (1977): Automated Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples. *Z. Anal. Chem.* 285, 215-225.
- Van Espen, P., Adams, F. (1981): Calibration of Tube Excited Energy-dispersive X-Ray Spectrometers with Thin Film Standards and with Fundamental Constants. *X-Ray Spectrom.* 10, 64-68.
- Fassel, V. A. (1986): Analytical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy - Past, Present, Future. *Fres. Z. Anal. Chem.* 324, 511ff.
- La Fisca, T. A., Nagourney, S. J., Pietarinen, C. (1991): The Determination of Lead in Total Suspended Air Particulates by X-ray Fluorescence Spectroscopy. *Talanta* 38, 995-998.
- Friedlander, G., Kennedy, J. W. (1962): *Lehrbuch der Kern- und Radiochemie*. Verlag Karl Thieme, München.

- Giauque, R. D., Garrett, R. B., Goda, L. Y. (1978): Calibration of Energy Dispersive X-Ray Spectrometers for Analysis of Thin Environmental Samples. In: Dzubay (1978): X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples. Ann Arbor Science, USA, 153-164.
- Gilfrich, J. V., Burkhalter, P. G., Birks, L. S. (1973): X-ray Spectrometry for Particulate Air Pollution - A Quantitative Comparison of Techniques. Anal. Chem 45, 2002-2009.
- Van Grieken, R. E., Adams, F. C. (1976): Folding of Aerosol Loaded Filters During X-Ray Fluorescence Analysis. X-Ray Spectrom. 5, 61-67.
- Hahn-Weinheimer, P., Hirner, A., Weber-Diefenbach, K. (1995): Röntgenfluoreszenz-analytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendungen in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden.
- Hamester, M. (1993): Minimierung von Störeinflüssen bei der Anwendung der ICP-Atommassenspektrometrie in der Spurenanalytik. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 19 (Dannecker, W.; ed.).
- Hammerle, R. H., Marsh, R. H., Rengan, K., Giauque, R. D., Jaklevic, J. M. (1973): Test of X-Ray Fluorescence Spectrometry as a Method for Analysis of the Elemental Composition of Atmospheric Aerosols. Anal. Chem. 45, 1939-1940.
- 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 Spectrom. 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. Fres. J. Anal. Chem. 355, 375-378.
- Haupt, O. (1999): Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen und Entwicklung eines automatisierten Probenahme- und Analysensystems. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 34 (Dannecker, W.; ed.).
- Heller-Zeisler, S. F., Fajgelj, A., Bernasconi, G., Tajani, A., Zeisler, R. (1998): Examination of a procedure for the production of a simulated filter-based air particulate matter reference material. Fres. J. Anal. Chem. 360, 435-438.
- Henrion, R., Henrion, G. (1994): Multivariate Datenanalyse. Springer Verlag, Berlin.
- Holynska, B., Markowicz, A. (1981): Experimental Evaluation of the Rhodes-Hunter Model for the Particle-Size Effect in X-Ray Fluorescence Analysis of "Thin" Samples. X-Ray Spectrom. 10, 61-63.

- Jenkins, R., De Vries, J. L. (1970): Practical X-Ray Spectrometry. Macmillan & Co Ltd., London-Basingstoke.
- Jenkins, R., Manne, R., Robin, R., Senemand, C. (1991): IUPAC. Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis VIII. Nomenclature System for X-Ray Spectroscopy. Pure Appl. Chem. 63, 735-746.
- 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. In X-Ray Anal. 26, 391-394.
- Kellogg, R. B., Roache, N. F., Dellinger, B. (1981): Preparation of Multielement Solutions for X-ray Fluorescence Analysis with a Liquid-Aerosol Generator. Anal. Chem. 53, 546-549.
- Klouda, G. A., Klinedinst, D. B., Steel, E. B. (1996): J. Aerosol Sci. 27, S351-S355.
- Krasnopolskaya, N. N., Volkov, V. F. (1986): Particle Size Effects in the X-Ray Fluorescence Analysis of Monolayer Samples. X-Ray Spectrom. 15, 3-6.
- Krause, P. (1993): Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser-ICP-MS in der Umweltanalytik. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 20 (Dannecker, W.; ed.).
- Kriews, M., Dannecker, W., Naumann, K., Wätjen, U. (1988): On the Preparation of an Ambient Aerosol Reference Material for Elemental Analysis. J. Aerosol Sci. 19, 1295-1298.
- Kriews, M. (1992): Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spurenstoffen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 15 (Dannecker, W.; ed.).
- Krivan, V., Franek, M., Baumann, H., Pavel, J. (1990): Sequential Multielement Analysis of a Single Aerosol Filter by Different Instrumental and Wet-chemical Methods. Fres. J. Anal. Chem. 338, 583-587.
- Lachance, G. R., Claisse, F. (1995): Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Theory and Application. John Wiley Sons, Chichester.
- Landsberger, S., Wu, D., Vermette, S. J., Cizek, W. (1997): J. Radioanal. Nucl. Chem. 215, 117-127.
- Markowicz, A. (1979): A method of Correction for Absorption Matrix Effects in Samples of "Intermediate" Thickness in EDXRF Analysis. X-Ray Spectrom. 1979, 14-18.

- Markowicz, A. (1983): Evaluation of a Correction Method for the Particle-size Effekt in X-ray Fluorescence Analysis of Thin and Monolayer Samples. *X-Ray Spectrom.* 12, 134-137.
- Mason, B., Moore, C. (1982): *Principles of Geochemistry*. John Wiley, New York.
- Matherny, M., Balgava, V. (1993): Optimization of Thin-layer Methods in the Energy Dispersive Fluorescence X-Ray Spectroscopy of inorganic atmospheric pollutants. *Fres. J. Anal. Chem.* 346, 162-164.
- Meyberg, F. B. (1986): Anwendung der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zur Elementbestimmung in umweltrelevanten Proben. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: *Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 5* (Dannecker, W.; ed.).
- Naumann, K. (1983): Differenzierte Probenahme und Analytik von Aerosolen unter Anwendung atomspektrometrischer Methoden - ein Beitrag für künftige Immissionsüberwachungen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Otto, M. (1997): *Chemometrie*. Verlag Chemie, Weinheim.
- 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 Spectrom.* 16 (1987) 45-49.
- Pella, P. A., Newbury, D. E., Steel, E. B., Blackburn, D. H. (1986): Development of National Bureau of Standards Thin Glass Films for X-ray Fluorescence Spectroscopy. *Anal. Chem.* 58, 1133-1137.
- Pötzl, K., Kanter, H. J. (1980): Ein neues Verfahren zur Herstellung von Eichstandards für die Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen. Vortragsreferat 8. Conf. Aerosols in Science, Medicine and Technology, Wien.
- Reinhardt, H. (1996): Bromatbestimmung mit der IC. Schwerpunktarbeit, Institut für Anorg. u. Angew. Chemie der Universität Hamburg.
- Rhodes, J. R., Hunter, C. B. (1972): Particle Size Effects in X-Ray Emission Analysis: Simplified Formulae for Certain Practical Cases. *X-Ray Spectrom.* 1, 113-117.
- 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. *Fres. J. Anal. Chem.* 355, 379-381.
- Schrader, W., Grobanski, Z., Schulze, H. (1981) Einführung in die AES mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP). *Angew. Atom-Spektroskopie* (Fa. Perkin-Elmer) 28.
- Smodiš, B., Stropnik, B. (1994): Use of Nuclear-related Analytical Techniques in Studies of Trace and Minor Elements in Air Pollution. *Analyst* 119, 2061-2065.

- Sperling, M. (1986): Optimierung der Anregungsbedingungen in einem induktiv gekoppelten Plasma für die Atomemissionsspektrometrie. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 4 (Dannecker, W.; ed.).
- Stankiewicz, W. K., Myzk, Z. A., Roter, B. (1995): Mikrochim. Acta 123, 137-142.
- Stechmann, H. (1993): Charakterisierung kraftfahrzeugspezifischer partikelförmiger Emissionen und Quantifizierung ihrer Beiträge zu Aerosolen und Gewässerverunreinigungen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 20 (Dannecker, W.; ed.).
- 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. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 11 (Dannecker, W.; ed.).
- Stoffregen, J. (1991): Charakterisierung der Immissionssituationen von Kulturbauten und Gesteinsprüfkörpern in verschiedenen Orten Deutschlands mit Hilfe mobiler und stationärer Meßstationen. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 13 (Dannecker, W.; ed.).
- Tertian, R., Claisse, F. (1982): Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Heyden & Sons Ltd.
- Ulrich, A. (1994): Elektrothermische Verflüchtigungseinheit zur Analyse flüssiger und fester Stoffe mit der ICP-MS. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 25 (Dannecker, W.; ed.).
- VDI-Richtlinie 2267, Blatt 11 (1986): Messen der Blei-Massenkonzentration mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4.
- VDI-Richtlinie 2267, Blatt 12 (1989): Messen der Massenkonzentration von Chrom, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel und Zink mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4.
- Verbeke, P., Van Espen, P., Adams, F. (1978): Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis for Sulphur, Chlorine, Potassium and Calcium in Aerosols. Anal. Chim. Acta 100, 31-43.
- Wätjen, U., Dannecker, W., Kriews, M. (1990): On the Status of preparing an aerosol filter reference material for elemental analysis. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B49, 360-365.
- Wätjen, U., Kriews, M., Dannecker, W. (1993): Status report: Preparing an ambient aerosol filter reference material for elemental analysis. Fres. J. Anal. Chem. 345, 261-264.

-
- Weast, R. C. (ed) (1986): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 67th Edition. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- Weiß, J. (1991): Ionenchromatographie, 2. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Welz, B. (1983): Atomabsorptionsspektrometrie, 3. Auflage. Verlag Chemie, Weinheim.
- Wittenburg, C., Behlen, A., Steiger, M., Dannecker, W. (1998): Die Messung von Luftschadstoffen und deren Deposition auf verschiedene Sandsteine an historischen Bauwerken. In: Denkmalpflege und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung II, Fraunhofer IRB-Verlag, Stuttgart, 27-60.

6. Anhang

Tabelle A1: Einzelwerte der Kalibrierung mittels beaufschlagter Standards (Normierte Impulse in Counts/(s mA), Vorgabe und berechnet in ng/cm²)

Natrium				Schwefel			
Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet	Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/10 E	0,342	6453	5759	MF Blind	8,723	400	1655
MF 1/10 M	0,353	6515	5945	MF 3/10 d	40,864	6055	7754
MF 1/5 H	0,371	7361	6252	MF 3/10 e	43,361	6739	8228
MF 1/5 C	0,492	8119	8289	MF 3/5 g	61,271	9500	11627
MF 1/2 L	1,04	16264	17530	MF 3/2 k	79,179	14047	15025
MF 1/2 B	1,294	18328	21816	MF 3/2 e	85,408	14792	16207
MF 1/2 F	1,064	18688	17940	MF 3/2 a	128,091	24566	24306
MF 1/1 B	1,99	32092	33533	MF 3/1 D	159,402	32874	30248
MF 1/1 F	2,022	32963	34076	MF 3/1 g	167,88	34345	31856
MF 1/1 L	2,043	33435	34440				
Magnesium				Chlor			
Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet	Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/10 M	0,205	509	564	MF Blind	2,628	382	442
MF 1/5 J	0,258	663	710	MF 3/10 d	32,66	4666	5498
MF 1/5 H	0,24	700	661	MF 3/10 e	46,493	6788	7826
MF 1/5 C	0,303	702	833	MF 3/5 g	94,186	13316	15854
MF 1/2 L	0,607	2053	1671	MF 3/5 j	100,36	14090	16893
MF 1/1 B	0,994	2492	2737	MF 3/2 e	153,793	23988	25887
MF 1/1 L	1,047	2783	2884	MF 3/2 k	149,822	24720	25218
MF 1/1 F	1,073	2901	2957	MF 3/2 a	215,139	35898	36213
				MF 3/1 D	291,892	52110	49132
				MF 3/1 g	325,549	59265	54797
Aluminium				Kalium			
Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet	Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF Blind	0,059	208	50	MF 1/10 B	0,431	1156	1024
MF 1/10 B	0,699	844	591	MF 1/10 I	0,55	1355	1307
MF 1/10 I	0,852	1112	720	MF 1/10 E	0,594	1455	1412
MF 1/10 E	0,888	1329	751	MF 1/10 M	0,623	1542	1481
MF 1/10 M	0,959	1575	811	MF 1/5 H	0,752	1977	1788
MF 1/5 J	1,227	1688	1038	MF 1/5 J	0,824	2114	1960
MF 1/5 H	1,116	1701	944	MF 1/5 C	0,966	2238	2298
MF 1/5 C	1,398	1717	1183	MF 1/2 L	2,924	6764	6953
				MF 1/2 F	3	7100	7132
				MF 1/2 B	3,298	7858	7842
				MF 1/1 B	5,606	13802	13329
				MF 1/1 F	6,448	14809	15331
				MF 1/1 L	6,415	15480	15253
Phosphor							
Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet				
MF 3/5 g	1,474	226	714				
MF 3/5 j	1,45	276	702				
MF 3/5 a	1,687	283	817				
MF Blind	0	519	0				
MF 3/2 k	1,999	723	968				
MF 3/2 e	2,282	920	1106				
MF 3/2 a	3,39	1455	1642				
MF 3/1 D	4,051	2031	1962				
MF 3/1 g	4,596	2352	2226				

Tabelle A1: Fortsetzung

Calcium				Chrom			
Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet	Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF Blind	0,336	877	479	MF Blind	0,047	23	21
MF 1/10 B	1,32	2251	1883	MF 1/10 B	0,063	27	28
MF 1/10 I	1,519	2300	2167	MF 1/10 M	0,079	34	36
MF 1/10 M	1,624	2521	2317	MF 1/10 E	0,075	35	34
MF 1/10 E	1,571	2613	2242	MF 1/5 J	0,114	49	51
MF 1/5 J	2,061	3177	2942	MF 1/5 H	0,11	53	49
MF 1/5 C	2,342	3569	3342	MF 1/5 C	0,128	58	57
MF 1/2 L	6,165	8593	8796	MF 1/2 L	0,239	105	107
MF 1/2 F	6,32	8949	9019	MF 1/2 F	0,241	111	108
MF 1/2 B	7,008	10623	9999	MF 1/2 B	0,258	118	116
MF 1/1 B	11,471	15891	16367	MF 1/1 B	0,43	185	193
MF 1/1 F	13,215	18154	18856	MF 1/1 F	0,469	203	210
MF 1/1 L	13,111	19036	18708	MF 1/1 L	0,469	216	210

Titan				Mangan			
Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet	Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 2/10 K	0,119	92	93	MF 1/10 B	0,087	32	32
MF 2/10 M	0,152	111	119	MF 1/10 I	0,101	38	38
MF 2/10 C	0,145	115	113	MF 1/10 E	0,11	40	41
MF 2/10 E	0,164	119	129	MF 1/10 M	0,113	42	42
MF 2/5 I	0,28	220	220	MF 1/5 J	0,149	54	55
MF 2/5 E	0,301	224	236	MF 1/5 H	0,139	54	52
MF 2/2 E	0,497	382	390	MF 1/5 C	0,164	65	61
MF 2/1 C	1,139	897	892	MF 1/2 L	0,494	179	183
MF 2/1 G	1,195	948	937	MF 1/2 F	0,492	192	183
				MF 1/2 B	0,554	206	206
				MF 1/1 B	0,915	330	339
				MF 1/1 F	1,067	390	396
				MF 1/1 L	1,04	395	386

Vanadium				Eisen			
Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet	Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 2/10 C	0,08	43	43	MF Blind	0,188	27	90
MF 2/10 E	0,094	58	51	MF 1/10 B	1,221	605	582
MF 2/5 C	0,158	81	85	MF 1/10 I	1,469	711	701
MF 2/5 I	0,174	86	94	MF 1/10 E	1,511	748	721
MF 2/5 E	0,188	109	101	MF 1/10 M	1,669	797	796
MF 2/2 E	0,286	130	154	MF 1/5 J	2,198	1045	1049
MF 2/2 B	0,353	179	190	MF 1/5 H	1,955	1155	933
MF 2/2 I	0,394	240	213	MF 1/5 C	2,526	1233	1205
MF 2/1 G	0,746	364	402	MF 1/2 L	7,468	3553	3562
MF 2/1 N	0,697	374	376	MF 1/2 F	7,662	3744	3655
MF 2/1 C	0,671	389	362	MF 1/2 B	8,476	4137	4043
MF 2/1 I	0,702	408	379	MF 1/1 B	14,456	6607	6896
				MF 1/1 F	16,741	7950	7985
				MF 1/1 L	16,757	7969	7993

Tabelle A1: Fortsetzung

Cobalt

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/1 L	0,05	1	21
MF 2/10 E	0,027	8	11
MF 2/5 C	0,038	13	16
MF 2/5 I	0,033	13	14
MF 2/5 E	0,038	14	16
MF 2/2 E	0,053	23	22
MF 2/2 B	0,069	26	29
MF 2/2 I	0,069	31	29
MF 2/1 N	0,118	50	49
MF 2/1 I	0,13	51	54
MF 2/1 C	0,114	51	47

Zink

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF Blind	0,023	96	7
MF 2/5 E	0,941	334	267
MF 1/10 B	0,943	334	267
MF 1/10 E	1,194	404	338
MF 1/10 I	1,131	404	320
MF 1/10 M	1,285	469	364
MF 1/5 J	1,737	523	492
MF 2/2 E	1,45	544	411
MF 2/2 I	1,926	587	546
MF 2/2 B	1,682	588	477
MF 1/5 C	1,998	661	566
MF 2/1 N	3,37	856	955
MF 2/1 I	3,401	887	963
MF 2/1 C	3,312	984	938
MF 2/1 G	3,552	1068	1006
MF 1/2 L	6,106	1602	1730
MF 1/2 F	6,241	1619	1768
MF 1/2 B	7,059	1883	2000

Nickel

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/10 B	0,08	28	26
MF 1/10 I	0,091	30	30
MF 1/10 E	0,094	31	31
MF 1/10 M	0,096	31	31
MF 1/5 J	0,114	36	38
MF 1/5 H	0,107	38	35
MF 1/5 C	0,127	46	42
MF 1/2 L	0,294	100	97
MF 1/2 F	0,311	101	102
MF 1/2 B	0,315	114	103
MF 1/1 B	0,551	162	181
MF 1/1 L	0,611	198	201
MF 1/1 F	0,625	201	205

Arsen

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/10 B	0,451	62	131
MF 1/10 I	0,558	84	162
MF 1/10 E	0,594	85	172
MF 1/10 M	0,646	97	187
MF 1/5 H	0,475	119	138
MF 1/5 J	0,552	123	160
MF 1/5 C	0,621	139	180
MF 1/2 L	1,588	438	461
MF 1/2 B	1,836	530	532
MF 1/1 B	3,27	952	948
MF 1/1 F	3,713	1020	1077
MF 1/1 L	3,503	1150	1016

Kupfer

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/10 B	0,402	127	111
MF 1/10 I	0,494	150	137
MF 1/10 E	0,54	158	149
MF 1/10 M	0,591	175	163
MF 1/5 J	0,734	225	203
MF 1/5 H	0,679	231	188
MF 1/5 C	0,875	278	242
MF 1/2 L	2,661	787	736
MF 1/2 F	2,764	798	764
MF 1/2 B	3,018	898	834
MF 1/1 B	5,206	1352	1439
MF 1/1 L	6,012	1625	1662
MF 1/1 F	6,039	1647	1669

Selen

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/10 B	0,179	32	35
MF 1/10 M	0,236	39	46
MF 1/10 I	0,207	39	41
MF 1/10 E	0,225	42	44
MF 1/5 J	0,309	68	60
MF 1/5 C	0,363	70	71
MF 1/2 L	1,069	200	209
MF 1/1 B	2,068	381	404
MF 1/1 L	2,414	460	471
MF 1/1 F	2,38	509	465

Tabelle A1: Fortsetzung

Brom

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 3/10 D	2,8035	2580	2498
MF 3/10 E	3,0469	3329	2751
MF 3/5 J	4,8784	4030	4347
MF 3/5 G	4,8078	4171	4285
MF 3/5 A	5,0678	4545	4516
MF 3/2 E	7,3055	6744	6510
MF 3/2 A	11,688	10814	10416
MF 3/1 G	17,621	14697	15703
MF 3/1 D	16,346	14744	14567

Strontium

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/10 B	0,19	24	22
MF 1/10 I	0,233	27	27
MF 1/10 E	0,24	29	28
MF 1/10 M	0,252	29	29
MF 1/5 J	0,332	39	39
MF 1/5 C	0,378	43	44
MF 1/2 L	1,111	122	129
MF 1/2 F	1,123	130	130
MF 1/2 B	1,271	149	147
MF 1/1 B	2,182	246	253
MF 1/1 F	2,508	283	291
MF 1/1 L	2,513	300	291

Cadmium

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/10 B	0,01	12	15
MF 1/10 I	0 15	0	
MF 1/10 E	0,014	15	20
MF 1/10 M	0,016	16	24
MF 1/5 H	0,017	20	25
MF 1/5 J	0,015	21	22
MF 1/5 C	0,022	25	32
MF 1/2 L	0,045	76	66
MF 1/2 F	0,06	82	89
MF 1/2 B	0,061	89	90
MF 1/1 B	0,096	143	142
MF 1/1 L	0,118	174	175
MF 1/1 F	0,114	175	169

Zinn

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 2/10 K	0,037	30	52
MF 2/10 M	0,041	56	56
MF 2/5 C	0,082	108	114
MF 2/5 I	0,071	110	99
MF 2/2 E	0,124	172	172
MF 2/2 B	0,146	245	204
MF 2/1 G	0,268	339	373
MF 2/1 C	0,253	354	353

Antimon

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/10 M	0 3	0	
MF 2/10 K	0,035	37	40
MF 2/10 M	0,032	42	37
MF 2/10 E	0,041	48	48
MF 2/10 C	0,036	62	41
MF 2/5 E	0,087	81	100
MF 2/5 C	0,064	93	74
MF 2/5 I	0,072	103	83
MF 2/2 I	0,164	148	189
MF 2/2 E	0,151	169	174
MF 2/1 C	0,147	196	170
MF 2/2 B	0,15	217	173
MF 2/1 G	0,415	454	478

Barium

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/5 J	0,073	26	33
MF 1/2 L	0,111	82	84
MF 1/2 F	0,12	88	96
MF 1/2 B	0,106	96	77
MF 1/1 B	0,161	159	152
MF 1/1 F	0,194	186	197

Blei

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MF 1/10 B	0,701	258	226
MF 1/10 I	0,87	307	281
MF 1/10 E	0,899	309	290
MF 1/10 M	0,989	342	319
MF 1/5 H	1,171	448	377
MF 1/5 J	1,303	464	420
MF 1/5 C	1,537	517	495
MF 1/2 L	4,685	1522	1510
MF 1/2 F	4,765	1591	1536
MF 1/2 B	5,277	1756	1701
MF 1/1 B	9,067	2907	2922
MF 1/1 F	10,51	3255	3387
MF 1/1 L	10,559	3375	3403

Tabelle A2: Einzelwerte der Kalibrierung mittels betroffener Standards (Normierte Impulse in Counts/(s mA), Vorgabe und berechnet in ng/cm²)

Natrium				Calcium			
Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet	Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MFD 1/1 1	0,037	8252	10065	MFD 1/10 3	0,604	556	629
MFD 1/1 2	0,034	8252	8244	MFD 1/10 1	0,566	556	545
MFD 1/1 3	0,034	8252	8374	MFD 1/10 2	0,601	556	621
Magnesium				MFD 1/5 1	0,855	1113	1178
Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet	MFD 1/5 2	0,841	1113	1147
MFD 1/5 2	0,070	220	1364	MFD 1/5 3	0,827	1113	1118
MFD 1/5 3	0,068	220	1302	MFD 1/2 1	1,509	2782	2612
MFD 1/2 2	0,077	550	1667	MFD 1/2 2	1,552	2782	2707
MFD 1/2 3	0,043	550	279	MFD 1/2 3	1,519	2782	2634
MFD 1/1 1	0,063	1100	1107	MFD 1/1 2	2,915	5564	5696
MFD 1/1 2	0,061	1100	1027	MFD 1/1 3	2,893	5564	5648
MFD 1/1 3	0,054	1100	745	MFD 1/1 1	2,830	5564	5511
Aluminium				Titan			
Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet	Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MFD 1/10 3	0,088	275	-121	MFD 2/10 3	0,033	27	40
MFD 1/10 1	0,109	275	198	MFD 2/10 1	0,032	27	39
MFD 1/10 2	0,096	275	-1	MFD 2/10 2	0,029	27	35
MFD 1/5 1	0,134	550	594	MFD 2/5 1	0,043	54	51
MFD 1/5 2	0,150	550	851	MFD 2/5 2	0,036	54	43
MFD 1/5 3	0,162	550	1038	MFD 2/5 3	0,041	54	48
MFD 1/2 1	0,147	1375	804	MFD 2/2 1	0,114	135	126
MFD 1/2 2	0,208	1375	1771	MFD 2/2 2	0,122	135	135
MFD 1/2 3	0,195	1375	1565	MFD 2/2 3	0,108	135	119
MFD 1/1 2	0,253	2750	2474	MFD 2/1 2	0,256	271	277
MFD 1/1 3	0,239	2750	2253	MFD 2/1 3	0,258	271	279
MFD 1/1 1	0,313	2750	3425	MFD 2/1 1	0,250	271	270
Kalium				Vanadium			
Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet	Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MFD 1/10 3	0,031	413	443	MFD 2/10 3	0,020	14	17
MFD 1/10 1	0,032	413	450	MFD 2/10 1	0,017	14	15
MFD 1/10 2	0,016	413	390	MFD 2/10 2	0,018	14	16
MFD 1/5 1	0,138	825	843	MFD 2/5 1	0,034	28	29
MFD 1/5 2	0,152	825	891	MFD 2/5 2	0,034	28	29
MFD 1/5 3	0,127	825	799	MFD 2/5 3	0,034	28	29
MFD 1/2 1	0,400	2063	1812	MFD 2/2 1	0,073	69	63
MFD 1/2 2	0,490	2063	2148	MFD 2/2 2	0,074	69	63
MFD 1/2 3	0,466	2063	2056	MFD 2/2 3	0,070	69	61
MFD 1/1 2	1,059	4126	4256	MFD 2/1 2	0,163	138	141
MFD 1/1 3	1,004	4126	4052	MFD 2/1 3	0,167	138	144
MFD 1/1 1	1,028	4126	4140	MFD 2/1 1	0,159	138	137

Tabelle A2: Fortsetzung

Chrom				Cobalt			
<u>Standard</u>	<u>Norm. Imp.</u>	<u>Vorgabe</u>	<u>berechnet</u>	<u>Standard</u>	<u>Norm. Imp.</u>	<u>Vorgabe</u>	<u>berechnet</u>
MFD 1/10 3	0,042	5	7	MFD 2/10 3	0,022	1	1
MFD 1/10 1	0,040	5	6	MFD 2/10 1	0,028	1	4
MFD 1/10 2	0,042	5	7	MFD 2/10 2	0,023	1	2
MFD 1/5 1	0,049	11	10	MFD 2/5 1	0,024	3	2
MFD 1/5 2	0,048	11	10	MFD 2/5 2	0,028	3	4
MFD 1/5 3	0,050	11	11	MFD 2/5 3	0,024	3	2
MFD 1/2 1	0,081	27	27	MFD 2/2 1	0,037	7	8
MFD 1/2 2	0,082	27	28	MFD 2/2 2	0,030	7	5
MFD 1/2 3	0,075	27	24	MFD 2/2 3	0,028	7	4
MFD 1/1 2	0,128	55	52	MFD 2/1 2	0,054	14	16
MFD 1/1 3	0,147	55	62	MFD 2/1 3	0,048	14	13
MFD 1/1 1	0,130	55	53	MFD 2/1 1	0,048	14	13
Mangan				Nickel			
<u>Standard</u>	<u>Norm. Imp.</u>	<u>Vorgabe</u>	<u>berechnet</u>	<u>Standard</u>	<u>Norm. Imp.</u>	<u>Vorgabe</u>	<u>berechnet</u>
MFD 1/10 3	0,033	11	11	MFD 1/10 3	0,073	5	7
MFD 1/10 1	0,038	11	13	MFD 1/10 1	0,070	5	6
MFD 1/10 2	0,030	11	10	MFD 1/10 2	0,069	5	6
MFD 1/5 1	0,071	22	27	MFD 1/5 1	0,083	11	11
MFD 1/5 2	0,062	22	23	MFD 1/5 2	0,082	11	11
MFD 1/5 3	0,052	22	19	MFD 1/5 3	0,083	11	11
MFD 1/2 1	0,124	55	49	MFD 1/2 1	0,127	27	27
MFD 1/2 2	0,139	55	56	MFD 1/2 2	0,130	27	28
MFD 1/2 3	0,130	55	52	MFD 1/2 3	0,119	27	24
MFD 1/1 2	0,271	110	112	MFD 1/1 2	0,209	55	57
MFD 1/1 3	0,278	110	114	MFD 1/1 3	0,207	55	56
MFD 1/1 1	0,262	110	108	MFD 1/1 1	0,201	55	54
Eisen				Kupfer			
<u>Standard</u>	<u>Norm. Imp.</u>	<u>Vorgabe</u>	<u>berechnet</u>	<u>Standard</u>	<u>Norm. Imp.</u>	<u>Vorgabe</u>	<u>berechnet</u>
MFD 1/10 3	0,542	275	306	MFD 1/10 3	0,165	55	64
MFD 1/10 1	0,563	275	320	MFD 1/10 1	0,159	55	62
MFD 1/10 2	0,558	275	316	MFD 1/10 2	0,150	55	59
MFD 1/5 1	0,933	550	559	MFD 1/5 1	0,308	110	113
MFD 1/5 2	0,935	550	559	MFD 1/5 2	0,312	110	115
MFD 1/5 3	0,915	550	546	MFD 1/5 3	0,299	110	110
MFD 1/2 1	2,109	1375	1317	MFD 1/2 1	0,748	275	265
MFD 1/2 2	2,110	1375	1317	MFD 1/2 2	0,750	275	266
MFD 1/2 3	2,018	1375	1258	MFD 1/2 3	0,694	275	247
MFD 1/1 2	4,445	2750	2823	MFD 1/1 2	1,622	550	568
MFD 1/1 3	4,555	2750	2894	MFD 1/1 3	1,652	550	578
MFD 1/1 1	4,157	2750	2637	MFD 1/1 1	1,500	550	525

Tabelle A2: Fortsetzung

Zink

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MFD 2/10 1	0,134	27	44
MFD 2/10 3	0,121	27	40
MFD 2/5 1	0,189	55	61
MFD 2/5 3	0,192	55	62
MFD 2/5 2	0,171	55	56
MFD 1/10 2	0,364	110	114
MFD 1/10 1	0,351	110	110
MFD 1/10 3	0,382	110	119
MFD 2/2 3	0,382	137	119
MFD 2/2 2	0,394	137	123
MFD 2/2 1	0,418	137	130
MFD 1/5 3	0,676	220	208
MFD 1/5 1	0,708	220	217
MFD 1/5 2	0,703	220	216
MFD 2/1 3	0,962	275	294
MFD 2/1 2	0,938	275	287
MFD 2/1 1	0,930	275	284
MFD 1/2 3	1,633	550	496
MFD 1/2 2	1,746	550	530
MFD 1/2 1	1,748	550	531
MFD 1/1 2	3,733	1100	1130
MFD 1/1 3	3,846	1100	1164
MFD 1/1 1	3,468	1100	1050

Arsen

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MFD 1/10 3	0,188	27	16
MFD 1/10 1	0,168	27	11
MFD 1/10 2	0,185	27	15
MFD 1/5 1	0,340	55	57
MFD 1/5 2	0,248	55	33
MFD 1/5 3	0,341	55	58
MFD 1/2 1	0,857	137	197
MFD 1/2 2	0,868	137	200
MFD 1/2 3	0,534	137	110
MFD 1/1 2	1,083	274	259
MFD 1/1 3	1,093	274	261
MFD 1/1 1	1,086	274	259

Selen

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MFD 1/10 3	0,082	11	13
MFD 1/10 1	0,079	11	12
MFD 1/10 2	0,085	11	13
MFD 1/5 1	0,140	22	22
MFD 1/5 2	0,142	22	23
MFD 1/5 3	0,141	22	23
MFD 1/2 1	0,333	56	55
MFD 1/2 2	0,328	56	54
MFD 1/2 3	0,304	56	50
MFD 1/1 2	0,691	111	115
MFD 1/1 3	0,707	111	118
MFD 1/1 1	0,633	111	105

Strontium

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MFD 1/10 3	0,085	5	6
MFD 1/10 1	0,086	5	6
MFD 1/10 2	0,086	5	6
MFD 1/5 1	0,151	11	11
MFD 1/5 2	0,147	11	11
MFD 1/5 3	0,141	11	11
MFD 1/2 1	0,329	27	26
MFD 1/2 2	0,336	27	27
MFD 1/2 3	0,303	27	24
MFD 1/1 2	0,687	54	55
MFD 1/1 3	0,710	54	57
MFD 1/1 1	0,641	54	52

Cadmium

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MFD 1/10 3	0,011	5	19
MFD 1/10 1	0,000	5	2
MFD 1/10 2	0,000	5	2
MFD 1/5 1	0,000	11	2
MFD 1/5 2	0,006	11	12
MFD 1/5 3	0,009	11	16
MFD 1/2 1	0,018	27	30
MFD 1/2 2	0,016	27	26
MFD 1/2 3	0,012	27	20
MFD 1/1 2	0,034	55	54
MFD 1/1 3	0,040	55	64
MFD 1/1 1	0,030	55	49

Zinn

Standard	Norm. Imp.	Vorgabe	berechnet
MFD 2/10 3	0,012	14	23
MFD 2/10 1	0,000	14	5
MFD 2/10 2	0,017	14	30
MFD 2/5 1	0,015	27	27
MFD 2/5 2	0,017	27	29
MFD 2/5 3	0,012	27	23
MFD 2/2 1	0,036	69	57
MFD 2/2 2	0,038	69	60
MFD 2/2 3	0,043	69	68
MFD 2/1 2	0,091	137	136
MFD 2/1 3	0,095	137	143
MFD 2/1 1	0,096	137	144

Tabelle A2: Fortsetzung

Antimon

<u>Standard</u>	<u>Norm. Imp.</u>	<u>Vorgabe</u>	<u>berechnet</u>
MFD 2/10 3	0,000	14	16
MFD 2/10 1	0,009	14	29
MFD 2/10 2	0,000	14	16
MFD 2/5 1	0,000	28	16
MFD 2/5 2	0,000	28	16
MFD 2/5 3	0,008	28	28
MFD 2/2 1	0,039	69	75
MFD 2/2 2	0,031	69	62
MFD 2/2 3	0,041	69	77
MFD 2/1 2	0,085	139	143
MFD 2/1 3	0,087	139	146
MFD 2/1 1	0,075	139	128

Barium

<u>Standard</u>	<u>Norm. Imp.</u>	<u>Vorgabe</u>	<u>berechnet</u>
MFD 1/10 3	0,000	6	-32
MFD 1/10 1	0,058	6	39
MFD 1/10 2	0,052	6	31
MFD 1/5 1	0,053	11	32
MFD 1/5 2	0,000	11	-32
MFD 1/5 3	0,000	11	-32
MFD 1/2 1	0,087	28	73
MFD 1/2 2	0,037	28	14
MFD 1/2 3	0,078	28	62
MFD 1/1 2	0,000	56	-32
MFD 1/1 3	0,127	56	122
MFD 1/1 1	0,071	56	54

Blei

<u>Standard</u>	<u>Norm. Imp.</u>	<u>Vorgabe</u>	<u>berechnet</u>
MFD 1/10 3	0,306	110	130
MFD 1/10 1	0,291	110	125
MFD 1/10 2	0,304	110	129
MFD 1/5 1	0,552	220	226
MFD 1/5 2	0,541	220	222
MFD 1/5 3	0,515	220	212
MFD 1/2 1	1,335	549	532
MFD 1/2 2	1,321	549	527
MFD 1/2 3	1,224	549	489
MFD 1/1 2	2,850	1099	1124
MFD 1/1 3	2,975	1099	1173
MFD 1/1 1	2,644	1099	1044

Tabelle A3: Elementkonzentrationen in den 24h-Proben der Messkampagne in Halberstadt (HAL2), alle Angaben in ng/m³

Probe	Datum	Al	As	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg
M62	22.10.93	677	16	< 16	4,3	2377	1,2	719	3,6	10,1	13	739	558	191
M63	23.10.93	519	8	< 16	2,3	2678	< 1,1	406	2,1	9,5	5	356	314	173
M64	24.10.93	370	5	< 16	1,7	1568	< 1,1	223	1,3	3,9	2	134	213	126
M65	25.10.93	323	9	< 16	2,0	1041	1,2	442	3,2	5,0	5	595	218	< 300
M66	26.10.93	550	11	< 16	3,1	942	< 1,1	1081	2,7	6,7	7	899	269	182
M67	27.10.93	608	10	< 16	3,4	8596	< 1,1	2044	4,2	7,3	9	988	419	294
M68	28.10.93	1210	18	32	3,4	7541	2,0	1452	5,2	10,2	29	1839	747	344
M69	29.10.93	1175	33	43	5,0	7618	< 1,1	251	5,7	11,2	22	1400	637	328
M70	30.10.93	712	121	< 16	7,4	4233	1,9	146	2,9	9,0	48	827	480	200
M76	31.10.93	865	28	< 16	6,6	2320	1,8	558	3,3	7,1	17	959	611	258
M77	01.11.93	601	29	< 16	4,0	685	< 1,1	147	2,8	6,0	12	396	383	< 300
M78	02.11.93	837	23	16	3,7	3334	< 1,1	311	3,6	7,1	19	896	516	171
M79	03.11.93	852	30	18	4,1	3824	2,0	346	3,9	7,7	38	983	555	150
M80	04.11.93	601	26	< 16	5,7	1721	< 1,1	283	3,2	8,0	16	645	512	90
M81	05.11.93	706	29	< 16	5,1	4151	< 1,1	270	5,0	9,9	22	674	549	125
M82	06.11.93	858	57	< 16	8,3	1354	2,5	924	3,6	11,4	18	857	683	< 300
M83	07.11.93	256	22	< 16	3,6	233	2,6	461	2,0	6,9	8	323	310	< 300
M84	08.11.93	135	10	< 16	2,0	175	< 1,1	271	2,3	6,0	4	237	187	< 300
M85	09.11.93	78	10	< 16	1,7	433	< 1,1	242	< 2,2	5,9	4	540	160	< 300
M86	10.11.93	873	13	22	3,0	3190	< 1,1	825	3,8	11,1	10	1020	739	287
M87	11.11.93	676	14	< 16	2,5	2742	1,1	564	1,6	11,8	16	752	452	229
M88	12.11.93	482	12	12	3,3	1467	< 1,1	499	2,1	12,2	7	540	356	197
M89	13.11.93	1097	< 0,8	< 16	7,6	4173	< 1,1	2435	26,4	76,0	20	926	< 42	< 300
M465	14.11.93	189	6	< 16	3,0	571	2,3	331	1,4	5,1	3	170	222	< 300
M466	15.11.93	< 75	5	< 16	1,5	256	< 1,1	248	1,9	4,1	3	64	< 42	< 300
M458	16.11.93	153	7	< 16	2,5	258	< 1,1	219	2,5	4,4	3	128	206	< 300
M459	17.11.93	1187	23	< 16	8,3	2792	< 1,1	1373	9,8	21,1	15	940	942	< 300
M460	18.11.93	464	9	< 16	2,3	1380	< 1,1	291	2,9	3,9	4	447	284	182
M461	19.11.93	1407	43	< 16	8,2	3980	< 1,1	885	6,5	9,8	24	1480	940	451
M462	20.11.93	1006	35	< 16	7,3	3287	3,8	583	5,3	8,9	16	1610	656	336
M463	21.11.93	1093	40	< 16	7,8	1485	3,1	326	4,8	9,1	14	738	708	< 300
M464	22.11.93	1082	54	< 16	7,0	2455	< 1,1	627	5,6	8,6	16	746	665	328
M469	23.11.93	840	56	< 16	7,2	1943	2,7	412	7,0	7,7	13	849	728	< 300
M470	24.11.93	403	27	< 16	8,2	1249	0,0	609	5,8	7,1	13	729	575	< 300
M471	25.11.93	1172	70	< 16	13,5	3754	4,7	3121	5,4	12,5	28	1553	935	327
M472	26.11.93	696	75	< 16	15,1	2270	6,0	4413	14,1	15,5	55	1396	1075	196
M473	27.11.93	884	103	< 16	7,0	1860	4,8	291	5,6	9,5	35	1192	722	302
M474	28.11.93	767	42	< 16	6,2	599	3,3	187	4,6	8,9	11	461	562	< 300
M475	29.11.93	474	25	< 16	6,5	583	< 1,1	314	3,1	4,9	8	325	487	< 300
M476	30.11.93	1024	151	< 16	10,7	1445	4,0	310	6,3	7,8	52	649	866	< 300
M477	01.12.93	1367	97	< 16	12,6	2993	4,8	466	5,4	9,4	32	919	930	334
M478	02.12.93	1033	68	< 16	13,6	2775	5,7	978	4,8	10,3	23	1026	1031	< 300
M71	03.12.93	92	6	< 16	2,0	370	< 1,1	194	1,7	5,5	3	122	118	< 300
M72	04.12.93	108	5	< 16	2,8	327	< 1,1	228	0,9	6,6	3	124	137	< 300
M73	05.12.93	73	5	< 16	2,9	241	< 1,1	2058	1,0	6,6	2	95	131	165
M74	06.12.93	169	8	< 16	3,2	551	< 1,1	418	1,0	8,9	3	188	153	< 300
M75	07.12.93	514	7	8	2,5	2153	0,7	499	3,4	9,4	5	404	430	268
M467	08.12.93	194	5	< 16	3,4	740	< 1,1	387	3,2	6,1	4	164	174	< 300
M468	09.12.93	142	4	< 16	2,2	644	2,2	1326	2,4	5,1	5	112	< 42	< 300
M90	10.12.93	131	3	< 16	2,8	459	< 1,1	1329	2,9	7,1	4	135	< 42	273
M91	11.12.93	135	4	< 16	3,1	506	< 1,1	946	2,3	7,6	4	145	< 42	< 300
M92	12.12.93	< 75	4	< 16	2,6	252	< 1,1	390	2,4	7,2	3	76	< 42	< 300
M93	13.12.93	152	7	< 16	3,0	553	2,2	407	3,3	8,1	4	168	< 42	< 300
M94	14.12.93	< 75	3	< 16	1,7	336	< 1,1	548	3,3	7,0	3	88	< 42	< 300
M95	15.12.93	280	6	< 16	2,6	1068	< 1,1	401	3,0	6,9	7	270	190	< 300

Tabelle A3: Fortsetzung

Probe	Datum	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
M62	22.10.93	30	568	5,2	<2,7	60	2712	2,9	3,1	3,2	10	71	4,9	181
M63	23.10.93	15	491	5,2	<2,7	20	2778	<1,5	2,2	<2,4	14	68	6,5	48
M64	24.10.93	9	660	2,9	<2,7	12	2884	0,9	1,3	0,9	15	83	1,7	23
M65	25.10.93	15	878	3,4	<2,7	42	1509	3,4	1,0	2,9	8	42	2,2	206
M66	26.10.93	17	741	3,9	<2,7	45	933	1,4	1,6	3,2	5	57	2,8	157
M67	27.10.93	29	1158	4,0	<2,7	38	2280	<1,5	1,7	2,6	27	66	2,5	201
M68	28.10.93	50	763	5,9	18	81	3709	2,1	2,1	6,4	35	145	5,1	223
M69	29.10.93	42	320	5,1	<2,7	81	8059	2,9	4,4	2,8	40	123	3,1	144
M70	30.10.93	25	268	4,2	<2,7	165	7093	<1,5	5,7	4,1	27	73	1,4	206
M76	31.10.93	28	651	4,9	<2,7	80	6461	3,8	4,9	4,5	18	84	2,4	184
M77	01.11.93	13	626	5,2	<2,7	72	6549	3,6	6,8	5,6	7	55	6,6	139
M78	02.11.93	27	262	5,5	<2,7	61	4647	3,2	4,1	4,6	22	113	5,5	133
M79	03.11.93	28	261	5,7	<2,7	115	4926	1,4	4,2	8,5	25	117	3,2	216
M80	04.11.93	18	369	6,4	<2,7	76	6348	2,4	9,4	6,8	13	74	8,4	148
M81	05.11.93	25	<600	6,3	<2,7	74	5668	<1,5	7,4	5,0	24	75	8,7	179
M82	06.11.93	33	558	7,3	<2,7	124	5254	4,0	5,2	4,2	11	74	6,9	282
M83	07.11.93	21	269	4,5	<2,7	88	2656	2,2	1,9	3,9	3	16	4,6	312
M84	08.11.93	11	175	3,4	<2,7	36	1616	1,6	1,2	<2,4	2	12	3,7	142
M85	09.11.93	13	236	3,3	<2,7	50	1510	1,4	1,0	1,8	2	7	3,4	46
M86	10.11.93	30	668	4,6	<2,7	45	1981	3,4	2,2	3,6	12	96	2,6	94
M87	11.11.93	22	599	4,6	<2,7	58	2596	<1,5	1,8	5,4	16	59	2,6	125
M88	12.11.93	17	1104	3,7	<2,7	43	1942	2,4	1,9	3,2	6	43	3,1	76
M89	13.11.93	49	<600	39,0	<2,7	81	8416	<1,5	5,6	39,3	<2,2	93	5,9	99
M465	14.11.93	8	958	4,8	<2,7	21	2053	<1,5	1,6	4,1	3	15	1,9	47
M466	15.11.93	5	<600	4,2	<2,7	18	1536	<1,5	1,3	<2,4	2	4	0,7	32
M458	16.11.93	8	527	6,2	<2,7	19	3134	<1,5	1,8	4,4	2	10	6,6	33
M459	17.11.93	44	3384	23,7	<2,7	82	9330	<1,5	5,7	9,4	13	80	20,9	173
M460	18.11.93	16	573	5,0	<2,7	24	2585	2,1	1,9	3,6	12	47	6,1	64
M461	19.11.93	48	1295	11,1	<2,7	84	6490	3,0	5,9	5,8	28	120	12,6	179
M462	20.11.93	44	1182	9,8	<2,7	73	5065	<1,5	5,2	7,2	20	100	8,3	198
M463	21.11.93	28	791	12,3	<2,7	84	6142	4,4	6,0	<2,4	16	84	18,0	165
M464	22.11.93	32	903	15,8	<2,7	89	6216	4,1	5,1	4,8	24	89	27,2	160
M469	23.11.93	31	1047	11,6	<2,7	122	8432	3,8	6,8	4,5	18	79	16,0	231
M470	24.11.93	25	1183	8,0	<2,7	81	6564	3,8	4,3	6,0	10	39	5,0	190
M471	25.11.93	53	1609	11,3	<2,7	229	12106	4,6	11,6	10,3	34	156	7,1	514
M472	26.11.93	50	1810	11,5	<2,7	280	13437	22,5	12,4	15,5	19	99	4,8	662
M473	27.11.93	37	1050	9,7	<2,7	211	11146	<1,5	9,7	10,6	23	89	6,9	406
M474	28.11.93	25	490	10,4	<2,7	92	7301	<1,5	5,6	<2,4	7	45	16,3	154
M475	29.11.93	17	937	9,4	<2,7	66	4924	3,2	4,0	4,0	6	32	13,3	159
M476	30.11.93	29	1081	13,0	<2,7	228	11048	4,7	12,5	9,5	16	78	17,5	375
M477	01.12.93	53	1012	13,2	<2,7	213	14451	7,3	14,3	11,0	32	127	15,4	447
M478	02.12.93	54	1749	10,7	<2,7	193	12674	6,0	10,2	7,2	28	96	7,8	420
M71	03.12.93	10	711	2,4	<2,7	17	1306	<1,5	1,1	1,0	2	9	0,9	30
M72	04.12.93	6	1491	2,9	<2,7	16	1710	1,7	1,2	1,5	2	9	1,9	32
M73	05.12.93	4	2823	2,4	<2,7	13	1126	0,9	0,9	1,6	3	5	0,9	38
M74	06.12.93	10	1682	4,5	<2,7	34	2189	<1,5	2,1	3,1	4	13	5,3	46
M75	07.12.93	24	891	3,1	<2,7	22	1824	2,0	1,6	2,0	10	49	1,6	49
M467	08.12.93	8	1628	5,8	<2,7	18	2146	<1,5	1,9	6,0	4	17	2,4	39
M468	09.12.93	7	2524	3,9	<2,7	15	1498	<1,5	1,4	<2,4	3	10	1,0	30
M90	10.12.93	7	3127	6,0	<2,7	15	1561	<1,5	1,7	3,4	4	8	2,6	37
M91	11.12.93	7	3025	6,5	<2,7	17	1802	<1,5	1,9	<2,4	4	12	2,7	33
M92	12.12.93	5	1727	12,4	<2,7	16	1883	<1,5	1,6	<2,4	2	4	2,4	52
M93	13.12.93	7	1401	6,1	<2,7	24	2290	1,7	2,1	<2,4	3	13	1,9	86
M94	14.12.93	8	1432	5,5	<2,7	15	1307	<1,5	1,3	3,6	3	4	0,8	42
M95	15.12.93	10	845	6,6	<2,7	22	2538	3,0	2,0	<2,4	6	27	2,0	60

Tabelle A4: Elementkonzentrationen in den 24h-Proben der Messkampagne in Halberstadt (HAL3), alle Angaben in ng/m³

Probe	Datum	Al	As	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg
M169	26.05.94	379	6,0	25	24	1052	< 1,1	153	2,8	8,0	6,3	349	206	124
M170	27.05.94	311	5,0	19	33	1048	< 1,1	320	2,2	7,6	7,0	520	217	180
M171	28.05.94	273	3,5	< 16	39	871	3,0	528	2,0	7,6	5,8	359	211	214
M172	29.05.94	224	4,6	< 16	28	669	< 1,1	248	2,0	7,1	4,4	424	211	164
M173	30.05.94	165	5,7	< 16	23	579	< 1,1	467	3,0	6,2	3,7	357	170	206
M174	31.05.94	368	2,4	< 16	36	1236	3,5	1492	2,1	7,1	4,4	389	245	338
M175	01.06.94	514	7,2	17	52	1356	2,5	202	3,7	7,4	5,5	433	234	180
M176	02.06.94	1582	8,9	13	52	5507	< 1,1	257	2,9	9,6	16,1	1489	768	398
M177	03.06.94	930	7,7	< 16	33	1608	1,6	158	3,1	8,3	10,0	697	361	246
M178	04.06.94	241	1,4	< 16	17	828	< 1,1	176	2,3	5,7	3,5	207	< 42	134
M179	05.06.94	145	4,3	< 16	20	449	< 1,1	181	2,3	5,9	5,8	121	< 42	115
M180	06.06.94	126	2,0	< 16	22	400	< 1,1	278	< 2,2	5,2	2,3	144	< 42	158
M181	07.06.94	414	4,5	< 16	37	1340	3,1	179	3,0	8,2	6,2	419	252	190
M182	08.06.94	763	10,2	< 16	32	2347	< 1,1	209	4,4	10,2	9,6	778	409	195
M183	09.06.94	465	6,5	< 16	31	1373	< 1,1	181	5,6	10,0	7,1	521	269	170
M184	10.06.94	254	2,7	< 16	29	825	< 1,1	190	3,0	8,3	5,0	244	160	164
M185	11.06.94	160	< 0,8	< 16	34	627	< 1,1	321	3,7	8,0	6,0	225	< 42	171
M186	12.06.94	161	7,2	< 16	28	678	< 1,1	305	3,5	7,6	5,0	295	< 42	126
M187	13.06.94	185	1,6	< 16	28	558	3,0	178	1,8	8,4	4,5	287	< 42	108
M188	14.06.94	421	3,1	< 16	27	1500	< 1,1	283	2,7	8,5	4,5	484	226	208
M189	14.06.94	702	7,0	< 16	56	2140	< 1,1	422	9,2	24,0	10,4	829	< 42	290
M190	16.06.94	568	4,5	< 16	38	1678	< 1,1	322	3,7	9,7	7,5	500	318	293
M191	17.06.94	215	3,0	< 16	23	772	< 1,1	311	2,3	7,7	4,5	321	202	176
M192	18.06.94	439	6,1	< 16	29	1409	< 1,1	291	2,7	8,5	6,5	505	306	218
M193	19.06.94	238	5,0	< 16	25	526	< 1,1	113	2,1	5,9	4,8	239	147	90
M194	20.06.94	94	1,4	< 16	10	251	< 1,1	74	1,5	3,4	1,8	102	< 42	55
M195	21.06.94	188	2,2	< 16	13	612	< 1,1	84	1,0	4,4	2,2	171	91	62
M196	22.06.94	920	7,2	13	39	2412	< 1,1	149	3,0	9,8	8,2	734	417	216
M197	23.06.94	491	3,7	15	28	1387	< 1,1	261	3,2	7,4	5,0	410	245	241
M198	24.06.94	775	3,6	10	34	2455	< 1,1	1373	2,9	8,2	6,6	712	422	403
M199	25.06.94	1445	8,9	35	29	4006	< 1,1	556	3,9	8,6	20,0	1250	746	403
M200	26.06.94	1498	11,9	22	42	2715	< 1,1	162	3,3	8,8	15,4	1273	648	320
M201	27.06.94	722	12,6	18	41	1696	3,7	167	4,2	7,4	7,6	1070	530	189
M202	28.06.94	876	7,7	< 16	66	2639	< 1,1	332	6,6	16,0	10,6	771	410	271
M203	29.06.94	2875	< 0,8	< 16	128	9037	< 1,1	1606	19,2	50,6	27,5	2378	< 42	870
M204	30.06.94	528	5,5	< 16	40	1288	< 1,1	241	3,8	9,7	6,3	498	310	179
M205	01.07.94	820	4,1	< 16	41	2132	< 1,1	350	4,9	12,3	9,9	772	463	287
M206	02.07.94	920	3,3	16	27	2520	< 1,1	217	6,0	7,8	8,2	845	502	267
M207	03.07.94	1103	27,7	16	36	2002	< 1,1	151	3,0	7,9	13,5	819	511	222
M208	04.07.94	1639	17,7	31	36	3714	< 1,1	150	6,8	10,7	16,7	1375	702	309
M209	04.07.94	2769	20,3	< 16	83	8916	< 1,1	714	18,7	39,6	33,7	2151	1184	649
M210	06.07.94	439	5,5	< 16	31	1640	< 1,1	149	< 2,2	8,6	7,2	474	281	139
M211	07.07.94	882	5,8	16	33	3147	< 1,1	189	9,0	11,0	9,8	893	605	210
M212	08.07.94	172	5,6	< 16	26	658	< 1,1	168	3,2	8,0	5,7	190	247	92
M213	09.07.94	176	5,7	< 16	41	468	< 1,1	167	3,8	7,9	5,2	306	171	91
M214	10.07.94	159	8,0	< 16	25	494	< 1,1	162	2,9	7,7	4,3	402	195	113
M215	11.07.94	832	4,3	15	26	2754	< 1,1	200	< 2,2	9,8	9,3	851	649	232
M216	12.07.94	1363	10,4	20	34	4026	< 1,1	184	4,5	10,2	16,7	1247	789	339
M217	13.07.94	1801	15,0	28	39	3826	< 1,1	185	3,4	10,4	18,5	1457	970	346
M218	14.07.94	1866	17,3	30	31	4386	< 1,1	223	5,3	12,6	38,1	1539	1138	374
M219	15.07.94	925	11,5	22	29	1994	3,8	175	3,7	9,8	14,2	777	641	222
M220	16.07.94	564	8,8	23	31	1503	< 1,1	140	3,4	7,0	8,0	648	406	137
M221	17.07.94	637	8,1	18	57	1580	< 1,1	148	2,6	9,2	7,0	568	441	145
M222	18.07.94	758	5,5	13	40	1956	< 1,1	145	2,7	7,6	6,1	663	484	212
M223	19.07.94	1291	6,6	19	29	6003	< 1,1	248	13,0	8,6	10,1	1235	687	280
M224	20.07.94	1560	12,7	27	24	4662	2,5	227	4,3	9,5	11,0	1461	772	335

Tabelle A4: Fortsetzung

Probe	Datum	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
M169	26.05.94	11	158	7,0	<2,7	24	2249	<1,5	2,4	<2,4	3,9	30	<1,9	65
M170	27.05.94	15	1011	7,6	<2,7	22	1660	<1,5	2,0	3,4	4,4	26	4,1	83
M171	28.05.94	12	1661	6,9	<2,7	17	1395	<1,5	1,7	<2,4	4,4	22	2,2	44
M172	29.05.94	14	939	6,3	6	22	1385	3,4	1,7	5,4	3,1	14	1,7	76
M173	30.05.94	10	1331	5,8	<2,7	21	1252	<1,5	1,5	<2,4	2,9	14	1,3	69
M174	31.05.94	12	1910	6,2	<2,7	16	1323	<1,5	1,5	6,2	4,7	24	1,7	70
M175	01.06.94	14	508	7,0	<2,7	29	2459	<1,5	2,1	6,0	4,1	36	3,2	146
M176	02.06.94	42	485	8,5	33	33	2518	<1,5	2,7	6,5	22,7	137	2,6	84
M177	03.06.94	22	620	7,1	15	33	1793	<1,5	2,4	7,3	5,7	59	2,5	68
M178	04.06.94	7	720	5,6	<2,7	11	1210	<1,5	1,3	3,6	3,4	15	1,0	35
M179	05.06.94	5	709	5,1	<2,7	22	1042	3,4	1,3	<2,4	2,6	10	<1,9	49
M180	06.06.94	6	923	5,4	<2,7	13	1208	<1,5	1,5	3,1	2,2	8	1,0	37
M181	07.06.94	14	977	7,0	<2,7	21	1858	3,6	2,0	5,0	5,0	30	2,9	56
M182	08.06.94	24	334	7,9	<2,7	37	2900	3,5	2,2	<2,4	7,5	61	2,6	92
M183	09.06.94	17	460	7,2	<2,7	24	2137	2,5	1,9	<2,4	4,6	32	2,4	58
M184	10.06.94	9	826	5,9	<2,7	15	1625	<1,5	2,0	<2,4	3,3	18	1,5	26
M185	11.06.94	10	1163	6,2	<2,7	14	1202	<1,5	1,3	6,4	2,5	14	2,3	49
M186	12.06.94	9	1003	6,7	13	42	1377	<1,5	1,4	4,3	2,9	11	1,8	256
M187	13.06.94	11	513	7,1	<2,7	14	1847	<1,5	1,6	3,4	2,5	12	2,8	21
M188	14.06.94	19	1166	6,1	6	17	1652	<1,5	1,7	<2,4	5,2	34	2,5	38
M189	14.06.94	30	1378	17,0	<2,7	46	2830	9,0	3,2	8,1	8,8	39	<1,9	81
M190	16.06.94	20	1769	7,4	<2,7	21	1838	<1,5	2,2	<2,4	7,7	40	2,7	63
M191	17.06.94	10	1198	6,1	18	22	1173	<1,5	1,3	<2,4	3,8	15	1,3	65
M192	18.06.94	14	975	6,4	14	25	1209	3,0	2,0	4,0	5,3	34	2,1	37
M193	19.06.94	10	322	4,6	14	17	977	<1,5	1,5	4,6	2,2	14	1,3	49
M194	20.06.94	4	240	3,1	<2,7	8	771	<1,5	0,8	1,6	1,1	6	1,0	11
M195	21.06.94	6	203	3,5	<2,7	11	988	<1,5	0,9	2,6	2,2	14	0,7	57
M196	22.06.94	27	422	8,9	7	26	2824	4,2	2,6	4,2	7,9	64	3,5	63
M197	23.06.94	15	984	7,0	6	19	1983	<1,5	1,8	<2,4	5,1	30	2,7	49
M198	24.06.94	26	1614	6,6	14	15	1302	<1,5	1,7	3,2	8,9	63	2,1	39
M199	25.06.94	39	1125	7,4	40	33	1189	<1,5	2,0	7,5	17,9	119	<1,9	86
M200	26.06.94	36	408	7,8	27	37	3854	2,5	3,7	5,4	12,7	122	3,5	101
M201	27.06.94	37	393	8,5	101	51	2701	5,8	3,8	6,5	7,1	56	5,1	289
M202	28.06.94	30	404	15,6	<2,7	39	4371	<1,5	5,0	<2,4	10,3	64	4,5	81
M203	29.06.94	75	2721	55,2	<2,7	83	9191	<1,5	9,2	<2,4	35,9	211	24,1	227
M204	30.06.94	22	577	10,3	39	25	3238	<1,5	3,5	4,8	5,2	39	6,0	59
M205	01.07.94	29	1092	9,8	70	21	2397	<1,5	2,9	<2,4	8,9	69	2,3	47
M206	02.07.94	27	926	7,8	50	18	1594	<1,5	1,6	4,6	11,0	69	3,9	44
M207	03.07.94	24	310	7,4	24	34	4376	<1,5	3,2	<2,4	9,8	81	3,8	57
M208	04.07.94	36	191	9,4	33	35	4880	<1,5	3,9	<2,4	18,5	147	3,1	76
M209	04.07.94	66	1263	31,8	46	93	8633	13,4	8,6	<2,4	44,1	206	<1,9	253
M210	06.07.94	16	317	8,1	38	25	2558	<1,5	3,0	<2,4	5,2	29	3,4	54
M211	07.07.94	33	361	8,2	61	19	2093	<1,5	2,3	2,5	15,3	76	3,2	52
M212	08.07.94	8	402	6,4	85	25	1783	<1,5	1,9	<2,4	3,8	11	2,4	94
M213	09.07.94	11	478	6,4	31	24	2087	<1,5	2,7	4,6	2,4	11	3,1	87
M214	10.07.94	12	706	6,5	28	38	2211	<1,5	2,0	<2,4	2,9	10	3,1	218
M215	11.07.94	25	389	7,5	56	19	2126	<1,5	2,2	<2,4	9,3	67	2,0	48
M216	12.07.94	36	394	8,0	105	33	2177	<1,5	2,6	6,5	17,8	128	2,8	78
M217	13.07.94	44	300	7,3	126	36	3377	<1,5	2,8	3,2	19,2	160	<1,9	75
M218	14.07.94	46	293	8,8	148	53	2547	<1,5	2,8	7,5	20,9	152	<1,9	132
M219	15.07.94	27	326	7,5	154	49	2256	<1,5	2,4	4,1	7,8	72	<1,9	278
M220	16.07.94	21	351	6,6	86	28	3032	<1,5	2,4	4,5	5,7	37	3,7	200
M221	17.07.94	22	277	7,1	42	30	4033	<1,5	3,1	4,1	6,4	50	2,5	79
M222	18.07.94	22	360	8,3	43	18	3067	<1,5	2,3	4,6	8,2	64	5,6	48
M223	19.07.94	41	495	8,6	62	25	2026	<1,5	1,9	3,7	28,0	107	6,8	106
M224	20.07.94	46	465	8,4	91	29	1455	<1,5	1,9	3,3	19,0	135	4,3	95

Tabelle A5: Fortsetzung

Probe	Datum	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
M225	13.10.94	11	1691	7,7	<2,7	10	849	<1,5	1,9	<2,4	6,1	12	2,6	12
M226	14.10.94	23	1425	7,7	<2,7	12	1165	<1,5	1,4	4,0	4,0	23	4,1	14
M227	15.10.94	13	246	7,3	<2,7	25	1450	2,5	2,7	7,0	2,3	15	3,4	57
M228	16.10.94	17	1904	8,1	<2,7	13	1523	<1,5	2,0	4,6	5,0	13	4,3	15
M229	17.10.94	23	3240	6,7	<2,7	7	866	3,3	1,3	<2,4	7,0	16	1,7	8
M230	18.10.94	29	1327	8,4	10	24	845	4,6	1,9	<2,4	10,2	32	3,9	44
M231	19.10.94	17	478	8,3	17	22	1304	<1,5	3,2	4,0	5,4	29	2,2	53
M232	20.10.94	25	389	8,2	41	45	2216	<1,5	3,3	4,4	5,7	44	4,7	98
M233	21.10.94	33	341	8,5	41	59	2510	4,2	3,2	4,5	7,5	61	4,2	109
M234	22.10.94	36	301	10,8	14	71	2951	4,3	4,7	5,4	7,2	58	5,3	140
M235	23.10.94	11	394	8,2	9	27	1433	<1,5	2,4	<2,4	2,4	11	2,4	46
M236	24.10.94	8	1435	11,9	<2,7	20	1351	<1,5	2,5	<2,4	2,7	6	4,6	22
M237	25.10.94	9	478	9,1	<2,7	24	1387	<1,5	2,6	<2,4	3,3	9	6,0	38
M238	26.10.94	9	627	8,4	<2,7	21	1247	<1,5	2,4	<2,4	2,6	10	2,9	40
M240	27.10.94	6	686	10,8	<2,7	21	1332	<1,5	2,1	5,0	2,1	4	5,7	30
M241	28.10.94	8	762	9,5	18	28	1130	<1,5	2,1	3,1	3,4	6	5,7	32
M242	29.10.94	7	874	9,8	15	27	1022	4,7	2,8	5,2	2,7	5	6,9	34
M243	30.10.94	5	708	6,9	4	17	687	<1,5	1,8	<2,4	2,1	5	3,1	29
M244	31.10.94	3	915	10,4	<2,7	12	990	<1,5	2,1	<2,4	2,4	4	2,9	7
M245	02.11.94			keine Probenahme wegen technischer Störung										
M246	03.11.94	13	1319	8,1	9	28	1434	3,4	3,1	3,8	11,7	24	3,6	57
M247	04.11.94	9	810	6,1	<2,7	26	2501	<1,5	3,6	21,8	2,4	16	1,7	47
M248	05.11.94	42	647	15,3	<2,7	131	3614	<1,5	8,6	9,8	8,9	56	7,6	289
M249	07.11.94	7	555	8,8	<2,7	87	1723	10,7	3,6	4,9	5,6	9	6,5	77
M250	08.11.94			keine Probenahme wegen technischer Störung										
M251	09.11.94	10	229	9,6	<2,7	28	1569	<1,5	2,0	2,9	2,0	9	6,2	54
M252	10.11.94	14	193	9,9	<2,7	36	1627	4,3	3,6	5,2	2,9	12	3,5	86
M253	11.11.94	14	191	8,7	<2,7	44	2218	<1,5	3,4	5,4	4,0	28	4,6	85
M254	12.11.94	8	253	8,4	<2,7	28	1704	<1,5	1,9	2,9	3,3	9	7,2	57
M255	13.11.94	7	189	8,2	<2,7	40	2674	<1,5	3,4	<2,4	2,7	10	4,9	65
M256	14.11.94	7	210	9,2	<2,7	34	1992	<1,5	3,6	6,4	2,3	8	5,2	50
M257	15.11.94	3	2998	6,4	<2,7	12	1137	<1,5	1,5	<2,4	3,4	3	2,9	10
M258	16.11.94	4	3659	6,1	<2,7	10	1002	<1,5	1,5	<2,4	4,7	4	1,3	10
M259	17.11.94	3	2638	6,4	<2,7	11	925	<1,5	1,8	<2,4	3,4	3	1,8	12
M260	18.11.94	3	3429	6,4	<2,7	7	951	<1,5	1,0	4,5	4,1	2	1,2	5
M261	19.11.94	5	442	6,3	<2,7	18	936	<1,5	1,6	4,7	1,9	4	1,0	21
M262	20.11.94	5	1001	7,7	<2,7	21	1260	2,9	2,4	<2,4	2,5	8	6,3	24
M263	21.11.94	6	2458	7,5	<2,7	10	1335	<1,5	1,6	<2,4	4,5	16	3,0	8
M264	22.11.94	6	2382	7,5	<2,7	23	1181	<1,5	2,6	<2,4	3,8	8	3,4	25
M265	23.11.94	18	303	9,3	<2,7	39	2230	<1,5	3,3	9,5	3,3	14	4,4	80
M266	24.11.94	14	848	11,3	<2,7	40	1548	6,1	3,1	3,1	4,2	21	8,9	51
M267	25.11.94	3	3481	6,3	<2,7	6	905	3,5	1,8	6,1	5,5	3	2,7	5
M268	26.11.94	7	1588	7,7	<2,7	26	931	<1,5	2,9	<2,4	4,2	14	5,4	30
M269	27.11.94	3	1187	6,4	<2,7	11	1098	<1,5	1,4	<2,4	2,1	6	3,8	7
M270	28.11.94	7	1733	7,6	<2,7	10	1517	2,6	2,0	<2,4	6,2	29	4,7	8
M271	29.11.94	3	2286	6,8	<2,7	7	1031	<1,5	1,6	<2,4	5,2	4	3,5	6
M272	30.11.94	4	1129	6,3	<2,7	8	985	<1,5	1,2	2,6	2,8	5	2,8	9
M273	01.12.94	9	557	6,8	<2,7	15	947	<1,5	1,4	4,7	3,5	14	2,2	28
M274	02.12.94	13	247	8,0	<2,7	45	1912	<1,5	5,3	<2,4	4,7	31	2,3	69
M275	03.12.94	21	231	8,3	<2,7	55	2096	4,9	5,8	7,3	3,8	37	3,4	115
M276	04.12.94	19	1431	10,1	<2,7	46	1389	3,3	3,3	5,1	4,8	19	5,4	86
M277	05.12.94	6	2140	6,8	<2,7	17	942	<1,5	2,1	4,1	4,1	4	2,6	29
M278	06.12.94	5	1855	5,4	<2,7	12	883	<1,5	1,9	2,2	3,2	6	2,2	18
M279	07.12.94	10	1311	7,4	<2,7	23	895	<1,5	2,0	<2,4	3,8	7	3,0	42

Tabelle A6: Elementkonzentrationen in den 24h-Proben der Messkampagne in Stralsund (STR3), alle Angaben in ng/m³

Probe	Datum	Al	As	Ba	Br	Ca	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg
M056	16.02.95	825	<0,8	17	23	104	<1,1	289	1,9	6,7	4,5	85	<42	80
M057	17.02.95	677	<0,8	24	17	194	<1,1	431	1,9	5,5	3,0	103	<42	85
M058	18.02.95	716	<0,8	<16	21	87	<1,1	330	1,1	6,4	2,0	55	<42	92
M059	19.02.95	2121	<0,8	<16	62	421	<1,1	609	<1,9	19,3	8,3	224	<42	252
M060	20.02.95	2439	<0,8	39	66	284	<1,1	361	5,5	16,1	8,3	273	<42	153
M096	21.02.95	1882	<0,8	<16	77	597	<1,1	3266	3,8	10,6	6,2	255	<42	498
M097	22.02.95	1366	<0,8	<16	70	478	<1,1	1436	5,2	12,7	5,8	196	<42	295
M098	23.02.95	1853	6,1	<16	57	932	<1,1	690	3,9	11,4	8,1	431	237	219
M100	24.02.95	1498	3,0	<16	55	679	<1,1	376	3,1	11,9	6,4	355	<42	230
M101	25.02.95	1371	5,3	<16	86	1664	3,4	688	5,6	12,9	13,6	750	450	332
M102	26.02.95	1394	4,4	34	68	1650	6,7	726	5,5	12,1	12,8	808	395	339
M103	27.02.95	1776	9,1	21	80	2481	6,0	803	5,8	12,3	18,4	1257	580	408
M104	28.02.95	1362	3,0	39	43	939	<1,1	706	4,4	9,0	7,6	415	<42	200
M105	01.03.95	796	<0,8	30	56	491	<1,1	464	3,0	9,1	6,3	180	<42	189
M106	02.03.95	1024	<0,8	<16	42	552	<1,1	357	4,3	8,1	5,6	243	<42	148
M107	03.03.95	1178	3,4	<16	44	1194	<1,1	445	4,2	8,6	9,4	490	221	195
M108	04.03.95	1308	2,9	<16	48	649	<1,1	294	4,8	10,3	6,9	292	<42	156
M109	05.03.95	1282	<0,8	<16	49	649	<1,1	563	2,8	6,9	6,1	311	<42	176
M110	06.03.95	316	5,7	20	52	560	<1,1	266	4,8	10,3	5,8	249	<42	103
M165	07.03.95	390	2,0	<16	51	1060	<1,1	550	3,7	10,1	7,2	413	242	237
M166	08.03.95	1152	9,5	<16	72	2675	<1,1	588	<1,9	16,0	19,2	1186	605	334
M167	09.03.95	1352	22,6	35	84	2991	<1,1	518	4,2	14,2	19,5	1264	688	347
M168	10.03.95	2465	17,6	39	85	5916	<1,1	1179	5,6	20,2	47,5	3105	1274	698
M283	11.03.95													
M284	12.03.95													
M285	13.03.95													
M286	14.03.95	3011	16,2	99	115	8610	<1,1	1082	9,0	24,8	36,8	2734	1482	767
M287	15.03.95	1974	14,2	53	84	5116	<1,1	771	6,5	17,1	21,1	1684	995	414
M288	16.03.95	1229	25,6	52	98	2987	<1,1	567	5,8	20,1	23,2	1209	650	292
M289	17.03.95	821	9,6	33	94	2023	<1,1	716	6,8	19,4	20,0	921	462	306
M290	18.03.95	<75	<0,8	<16	490	9278	<1,1	4713	72,4	267,4	59,9	1360	<42	1207
M291	19.03.95	208	3,0	<16	82	701	<1,1	2832	4,0	16,1	7,6	207	<42	497
M292	20.03.95	195	<0,8	26	100	688	<1,1	4896	5,7	15,9	6,1	165	<42	684
M293	21.03.95	323	<0,8	<16	87	932	5,3	3777	6,6	13,4	6,6	270	<42	614
M294	22.03.95	789	3,5	<16	97	1935	<1,1	3230	8,3	21,9	14,0	690	481	616
M295	23.03.95	520	5,9	<16	197	1208	<1,1	1162	4,8	18,1	11,5	428	<42	445
M296	24.03.95	994	18,9	<16	207	2026	<1,1	1277	8,2	21,9	21,8	985	597	440
M297	25.03.95	610	4,6	39	133	1484	<1,1	982	5,0	19,6	14,2	598	<42	376
M298	26.03.95	304	<0,8	<16	120	900	<1,1	6798	7,0	17,7	6,7	215	<42	854
M299	27.03.95	255	<0,8	<16	103	899	<1,1	4235	6,0	19,9	9,0	271	<42	636
M300	28.03.95	859	<0,8	<16	80	1053	<1,1	2969	6,9	19,2	27,5	502	<42	493
M301	29.03.95	198	<0,8	<16	85	713	9,8	1649	4,0	18,8	8,8	278	<42	395
M302	30.03.95	357	<0,8	<16	84	1029	<1,1	1652	5,0	22,6	14,7	406	<42	448
M303	31.03.95	1753	4,2	<16	123	3862	<1,1	4357	9,3	30,8	24,4	1755	1040	982
M304	01.04.95	570	5,2	<16	110	1420	<1,1	886	9,3	32,4	18,3	618	<42	461
M305	02.04.95	413	<0,8	<16	79	1088	<1,1	5307	5,1	20,0	8,2	304	<42	863
M306	03.04.95	4435	4,8	49	158	3496	<1,1	7230	<1,9	25,6	12,3	1917	1397	2157
M307	04.04.95	505	<0,8	8	31	591	<1,1	717	2,8	7,4	4,2	265	174	276
M308	05.04.95	847	<0,8	<16	116	1823	<1,1	5402	8,0	19,8	12,5	683	464	861
M309	06.04.95	951	4,5	36	117	2135	<1,1	1480	7,2	23,1	18,7	992	<42	576
M310	07.04.95	689	<0,8	<16	75	1542	<1,1	1855	6,5	20,3	12,0	536	<42	547
M311	08.04.95	237	<0,8	<16	120	881	7,6	6015	8,1	21,9	7,0	180	<42	833
M312	09.04.95	344	<0,8	<16	72	860	<1,1	2655	6,4	18,5	7,1	276	<42	482
M313	10.04.95	1921	8,1	<16	88	3841	<1,1	2274	8,8	22,2	25,9	1784	1034	724
M314	11.04.95	1542	6,0	56	103	3322	<1,1	791	6,4	27,8	28,0	1639	837	501
M315	12.04.95	2338	18,8	86	117	5106	<1,1	1640	15,6	35,8	43,4	2706	1111	774

Tabelle A6: Fortsetzung

Probe	Datum	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn
M056	16.02.95	32	561	3,9	<2,7	8	348	<1,5	1,1	4,9	1,0	3	0,8	16
M057	17.02.95	28	592	2,6	<2,7	6	322	<1,5	0,6	<2,4	1,6	6	0,6	11
M058	18.02.95	26	542	3,3	<2,7	7	309	<1,5	1,1	4,6	0,9	2	0,8	11
M059	19.02.95	58	1537	9,7	<2,7	25	1205	<1,5	2,4	<2,4	3,3	12	2,5	42
M060	20.02.95	83	822	11,6	<2,7	27	1071	9,6	2,7	<2,4	3,7	6	<1,9	59
M096	21.02.95	84	3302	10,1	<2,7	18	1008	<1,5	3,1	10,1	5,0	16	1,7	33
M097	22.02.95	52	1952	12,5	<2,7	22	1045	<1,5	2,0	<2,4	3,1	12	2,1	30
M098	23.02.95	71	1316	12,1	<2,7	29	1072	<1,5	2,8	10,4	5,6	28	1,8	65
M100	24.02.95	56	1185	12,7	<2,7	25	1150	<1,5	3,1	<2,4	4,5	19	2,5	51
M101	25.02.95	48	1413	13,1	9	37	1435	<1,5	2,6	<2,4	9,0	56	2,1	92
M102	26.02.95	38	1260	12,6	<2,7	31	1432	<1,5	3,0	10,0	9,0	60	<1,9	73
M103	27.02.95	43	1405	14,0	26	39	1578	<1,5	2,6	<2,4	12,7	93	3,8	101
M104	28.02.95	37	944	12,0	<2,7	21	992	<1,5	1,9	6,8	5,0	28	<1,9	43
M105	01.03.95	26	1487	10,5	<2,7	18	1524	6,2	2,0	7,2	3,2	12	1,9	25
M106	02.03.95	38	836	8,5	<2,7	17	924	<1,5	1,5	<2,4	3,1	14	<1,9	36
M107	03.03.95	35	809	8,9	5	22	888	<1,5	2,0	8,6	5,8	32	1,4	58
M108	04.03.95	45	663	10,7	<2,7	22	1087	11,8	2,2	10,9	4,5	19	1,9	49
M109	05.03.95	48	858	10,8	<2,7	19	854	<1,5	1,5	10,8	4,4	20	1,5	34
M110	06.03.95	9	353	8,5	<2,7	25	1535	<1,5	2,8	<2,4	3,9	18	2,9	83
M165	07.03.95	11	1541	9,2	7	19	1436	<1,5	1,5	6,3	6,8	31	<1,9	49
M166	08.03.95	39	1077	12,7	37	46	1954	<1,5	3,2	7,2	13,2	92	<1,9	135
M167	09.03.95	41	795	13,5	79	60	2500	<1,5	3,2	7,4	20,0	102	10,1	139
M168	10.03.95	71	1533	16,5	116	61	2243	<1,5	3,4	12,7	26,9	215	4,5	187
M283	11.03.95			keine Probenahme wegen technischer Störung										
M284	12.03.95			keine Probenahme wegen technischer Störung										
M285	13.03.95			keine Probenahme wegen technischer Störung										
M286	14.03.95	69	1184	17,2	124	66	3914	<1,5	3,1	<2,4	37,7	231	6,0	174
M287	15.03.95	54	702	13,9	72	55	2461	6,4	3,0	<2,4	22,9	147	5,6	144
M288	16.03.95	45	709	18,8	<2,7	66	3532	<1,5	4,3	<2,4	14,1	86	8,9	167
M289	17.03.95	26	1370	15,7	<2,7	39	3115	<1,5	3,7	<2,4	10,7	61	3,1	100
M290	18.03.95	78	6758	194,1	<2,7	135	17078	<1,5	23,2	147,7	58,9	72	30,9	136
M291	19.03.95	8	3953	12,5	<2,7	29	1949	<1,5	2,3	<2,4	5,7	12	2,3	44
M292	20.03.95	7	5079	12,9	<2,7	17	1633	<1,5	2,8	<2,4	5,8	7	2,4	32
M293	21.03.95	10	4569	13,9	<2,7	19	1608	<1,5	1,6	11,4	6,6	17	3,5	25
M294	22.03.95	24	3771	21,0	<2,7	33	1911	6,6	3,3	9,3	11,2	52	3,1	81
M295	23.03.95	19	2953	19,7	<2,7	40	2627	<1,5	4,0	<2,4	8,8	33	8,7	61
M296	24.03.95	38	1552	21,2	<2,7	72	4584	<1,5	6,2	<2,4	10,6	62	14,8	165
M297	25.03.95	23	1919	19,8	<2,7	44	3398	<1,5	4,8	10,2	9,9	43	7,0	79
M298	26.03.95	9	7270	17,3	<2,7	15	1895	<1,5	<0,4	11,0	9,3	13	4,8	22
M299	27.03.95	11	4512	17,1	<2,7	27	2129	<1,5	2,6	<2,4	7,6	14	2,9	45
M300	28.03.95	18	3329	16,6	<2,7	21	1523	<1,5	2,9	<2,4	8,9	52	3,6	89
M301	29.03.95	12	2185	14,9	<2,7	31	1718	<1,5	1,4	13,9	5,6	9	<1,9	78
M302	30.03.95	16	2772	19,6	<2,7	32	1910	<1,5	3,6	<2,4	8,1	26	5,9	44
M303	31.03.95	45	4363	20,6	<2,7	46	2651	<1,5	4,3	14,9	20,6	136	8,7	90
M304	01.04.95	20	2512	22,8	<2,7	44	3960	<1,5	4,4	<2,4	8,8	46	8,6	70
M305	02.04.95	13	5875	16,7	<2,7	17	2252	<1,5	3,4	<2,4	8,8	25	5,1	25
M306	03.04.95	44	7497	21,9	<2,7	35	3782	<1,5	4,4	<2,4	29,9	199	10,6	51
M307	04.04.95	7	1342	6,1	<2,7	10	1023	<1,5	1,2	2,3	4,4	26	2,1	16
M308	05.04.95	19	5403	19,0	<2,7	27	1932	<1,5	3,2	<2,4	12,6	57	<1,9	46
M309	06.04.95	31	2801	23,2	<2,7	42	2933	<1,5	4,2	<2,4	12,5	66	6,1	77
M310	07.04.95	18	3115	23,0	<2,7	28	2737	<1,5	2,2	13,9	9,7	44	5,6	45
M311	08.04.95	10	6533	22,0	<2,7	18	2299	<1,5	3,0	<2,4	7,4	14	4,2	20
M312	09.04.95	11	3275	16,9	<2,7	22	1642	<1,5	2,3	<2,4	5,5	19	2,9	31
M313	10.04.95	43	2335	20,5	22	57	2294	<1,5	2,7	16,8	18,4	146	6,3	166
M314	11.04.95	43	1648	20,3	32	45	2966	<1,5	3,4	14,7	17,4	120	5,7	112
M315	12.04.95	77	2775	25,4	46	75	3654	<1,5	3,8	<2,4	23,9	181	8,0	302

Lebenslauf

- Name: Clemens Pascal Schäfer
geb. 11.10.1963 in Tübingen
Familienstand: verheiratet, zwei Töchter
- Schulbildung: Grundschule Winkelwiese in Tübingen, 1969-1973
Gesamtschule Tübingen, 1973-1977
Ernst-Schlee-Gymnasium in Hamburg, 1977-1983
- Hochschulstudium: Chemie
Universität Hamburg, 1984-1992
Diplomarbeit 6.5.91-6.2.92
Institut für Anorg. u. Angew. Chemie, AK Prof. Dr. W. Dannecker
Titel: "Untersuchungen zur Quantifizierung von Matrixeinflüssen in der Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektrometrie"
- seit Februar 1992 Promotion
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, AK Prof. Dr. W. Dannecker
Titel: "Untersuchungen der Elementgehalte luftgetragener Stäube mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie"
- Berufstätigkeiten 1.8.91 bis 30.4.1992
Studentische Hilfskraft im Rahmen des BMBF geförderten Projektes "Kulturbauten".
- 1.10.91 bis 31.3.1992
Lehrauftrag im "Kleinen chemischen Praktikum für Nebenfachstudenten"
- 1.10.1992 bis 30.6.1995
Wissenschaftlicher Mitarbeiter im BMBF geförderten Projekt "Immissionsmessungen an Kulturbauten mittels Messwagen"
- 1.7.1995 bis 31.12.1996
Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des BMBF geförderten Verbundprojektes "Entwicklung eines Direktanalyseystems für luftgetragene Stäube" in Zusammenarbeit mit der Fa. SPECTRO A. I.
- Seit 1.2.1997
Technischer Angestellter bei der Firma SPECTRO A. I. im Bereich Applikation Röntgenfluoreszenz

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich bisher keinen Versuch zur Promotion an einer Universität unternommen habe. Zur Durchführung und Abfassung der vorliegenden Dissertation wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet.