

#### 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 Rundeisen 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 Graphitrohrföfen-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 (Teflon™), 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 Auswerterroutinen 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 (Prolon, 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 Immissionsituationen 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 chromatographic 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 these 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  $\mu\text{m}$  is like a infinite thick sample, because the detected fluorescence radiation is coming only from the first 30 - 40  $\mu\text{m}$ . The thickness of the aerosol layer on top of this filter media is thinner than 30  $\mu\text{m}$ , 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 these 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 (Teflon<sup>TM</sup>), polycarbonate filter (NUCLEPORE), 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 imission 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 celluloseester 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 charateristic 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 sulfurdioxide and some typical anthropogenic elements like sulfur, copper, zink and lead.

The interpretation of the correlations and the elemental contents could be drastically improved if a receptor modell, as proposed by STEIGER (1991), can be used. This receptor modelling allows to calculate the impact of an emission source on the imissions 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 determinaton 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 usefull 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.