

**Einsatz der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie
zur Untersuchung kleiner Substanzmengen staubförmiger Proben**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Rüdiger Harmel
aus Ratzeburg

Hamburg 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Rehder

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 18.09.2001

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden in der Zeit von April 1996 bis September 2000 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Walter Dannecker gilt mein besonderer Dank sowohl für die Überlassung des Themas als auch für sein Interesse an der Arbeit sowie die gewährten Freiheiten in der Forschung.

Den Herren Dr. O. Haupt und Dr. C. Schäfer sei gedankt für die intensive Zusammen- und Entwicklungsarbeit, ohne die Teile dieser Arbeit nicht möglich gewesen wären.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die vielfältigen Möglichkeiten zum Gedankenaustausch und zur Weiterbildung meiner Fähigkeiten.

Meinen Eltern und meiner Familie gilt mein Dank für die Gelegenheit, das Studium aufzunehmen, durchzuführen und zu einem Abschluss zu bringen.

Meiner Frau Heinke und meiner Tochter Antonia möchte ich für die ständige Abwechslung und Motivation danken, die mich auch am Schluss der Arbeit begleitet haben.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Tabellenverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Grundlagen der Analysemethoden	4
2.1 Röntgenfluoreszenzspektroskopie	4
2.1.1 Geschichte	4
2.1.2 Röntgenstrahlung und ihre Wechselwirkung mit Materie	6
2.1.3 Messverfahren	9
2.2 Analytische Referenzmethoden	15
2.2.1 Druckloser oxidativer Aufschluss	15
2.2.2 Optische Emissionsspektrometrie	17
2.2.3 Massenspektrometrie	18
3 Luftstaub-Probenahme mit dem X-DUST-Gerätesystem	20
3.1 Aufbau des X-DUST-Gerätesystems	23
3.1.1 Staubprobenahmesystem	25
3.1.2 Analysensystem	28
3.1.3 Nachweisgrenzen	30
3.1.4 Ablauf der Probenahme	31
3.2 Auswertung der im März 1999 gezogenen Proben	32
3.3 Auswertung der Proben vom August/September 1999	34
3.3.1 Korrelation der Ergebnisse mit dem Beta-Staubmeter	40

3.3.2	Korrelation der Ergebnisse des X-DUST mit dem X-LAB	42
3.3.3	Korrelation der RFA-Ergebnisse mit der ICP-MS	42
4	Kalibrierung für kleine Gesteinsprobenmengen	45
4.1	Filterwägung	46
4.1.1	Waagenüberprüfung	47
4.1.2	Luftfeuchteabhängigkeit	48
4.2	Aufbringung als luftgetragener Staub	52
4.2.1	Belegungsapparatur für trockenen Staub	52
4.2.2	Fixierung der Staubbelegung	56
4.2.3	Kalibrierung	59
4.3	Aufbringung als Suspension	66
4.3.1	Belegungsapparatur für suspendierten Staub	67
4.3.2	Kalibrierung	72
5	Anwendungsbeispiele der Röntgenfluoreszenzspektrometrie	80
5.1	Untersuchungen zur Charakterisierung eines Organozink-Komplexes	80
5.2	Untersuchungen Tributylzinn-haltiger Anstrichfarben	82
5.3	Untersuchungen von Rückständen in Kerosin	85
5.4	Weitere Anwendungsfälle der Röntgenfluoreszenz- spektrometrie	87
6	Zusammenfassung	90
7	Literatur	98
8	Anhang	104
	Lebenslauf	149

Tabellenverzeichnis

1	Targetbelegung und Messparameter des SPECTRO X-LAB	12
2	Säuren für Filteraufschluss	16
3	Zeitprogramm Filteraufschluss	16
4	Parameter der Luftstaubprobenahmen im März bzw. August/September 1999	22
5	Steuerbefehle des Sammelgerätes sowie Ein- und Ausgabe von Parametern .	24
6	Beispiel für die Checksummen-Berechnung	27
7	Betriebs- und Messparameter des Röntgenfluoreszenzspektrometers im X-Dust	29
8	Nachweisgrenzen und Blindwerte des X-DUST-Gerätesystems	31
9	Ergebnisse der Immissionsuntersuchungen im August/September 1999	35
10	Korrelationsmatrix der Ergebnisse vom Aug./Sep. 1999	37
11	Faktorenanalyse der Ergebnisse vom Aug./Sep. 1999	38
12	Arsen-Elementverhältnisse	38
13	Korrelation der Ergebnisse X-DUST/Betastaubmeter	41
14	Korrelation X-LAB/X-DUST	42
15	Korrelation ICP-MS/X-LAB	43
16	Überprüfung der Waage mit Kalibriergewichten	47
17	Membranfilterwägung	47
18	Luftfeuchteabhängigkeit der Filtermasse	51
19	Wiederfindung bei trockener Staubbelegung	54
20	Zur trockenen Kalibrierung verwendete Standardreferenzmaterialien	60
21	Kalibrierdaten für Aerosolfilter	61
22	Nachweisgrenzen für die trockene Belegung	65
23	Massenwiederfindung bei Belegung mit in Wasser suspendierten Stäuben . .	70
24	Relative Steigung bei Stabilitätsmessung	71
25	Für die Suspensionskalibrierung verwendete Standardreferenzmaterialien . .	72

26	Kalibrierdaten für Suspensionsfilter	73
27	Nachweisgrenzen Suspensionsbelegung	74
28	Liste der untersuchten Sedimentgesteine mit Abkürzungen	75
29	Wiederfindungsraten für Sedimentgesteine	79

Abbildungsverzeichnis

1	Emissionslinien der Röntgenfluoreszenzspektroskopie	7
2	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	9
3	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	11
4	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse	12
5	Schemazeichnung des Kopfes einer Seitensterröhre	14
6	Schemazeichnung des Kopfes einer Endsterröhre	14
7	Schematischer Geräteaufbau beim X-DUST-Probenahme- und Analysensystem	24
8	Darstellung des Ablaufs im X-DUST bei einer 4 h-Probenahme	32
9	Zeitlicher Verlauf der Konzentration während der Probenahme im März 1999	33
10	Korrelation aufeinanderfolgender Messwerte eines Elementes	40
11	Korrelation ICP-MS/RFA für Calcium und Eisen	43
12	Änderung der Filtermasse bei Luftfeuchteanpassung auf 27%r.F.	49
13	Luftfeuchteabhängigkeit der Filtermasse	50
14	Schema der Belegungsapparaturen für luftgetragene Stäube	53
15	REM-Aufnahmen eines trocken belegten Membranfilters	55
16	Fixierung der Belegung mit Haarspray	57
17	REM-Aufnahme eines trocken belegten Membranfilters, der nicht fixiert wurde	58
18	Fixierung der Belegung mit PVA	59
19	Kalibriergeraden Aerosolfilter	63
20	Empfindlichkeit der Kalibrierfunktionen der trockenen Beaufschlagung . . .	65
21	Filterbelegungsapparatur für Suspensionen	67
22	REM-Aufnahme eines mit Suspension belegten Filters	68
23	REM-Aufnahme eines Blindfilters (SCHLEICHER & SCHÜLL)	69
24	Kalibriergeraden Suspensionsfilter	76
25	Empfindlichkeit der Kalibrierfunktionen bei Belegung mit Suspension	78

26	RFA-Spektrum des Organozink-Komplexes	81
27	RFA-Spektrum einer Schlammprobe aus einem Reparatur-Dock	84
28	RFA-Spektrum einer Probe vom Unterwasseranstrich eines Schiffes	85
29	RFA-Spektrum eines Filters mit filtrierbarem Kerosin-Rückstand	87

1 Einleitung und Problemstellung

Der Umweltschutz hat in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen. Die Natur, ehemals eine kostenlos zu nutzende Ressource, ist ein wertvolles Gut geworden, das es mindestens zu erhalten, eher zu verbessern gilt. Mit der wachsenden Erkenntnis über Schadstoffe und Schadmechanismen im Naturkreislauf hat sich die Vielfalt der zu überwachenden Parameter mehr und mehr erhöht, weil sich immer mehr Elemente und Verbindungen als selbst ökotoxisch relevant herausstellen oder als Tracer wichtig sind für das Verständnis von Stoffflüssen und die Analyse von Schadstoffquellen.

Weltweit sind nur 10% der partikulären Emissionen anthropogenen Ursprungs, der Großteil stammt aus natürlichen Quellen wie der Erdkruste (Gesteinserosion, Aufwirbelung von Bodenpartikeln), biologischem Material (Pollen und Sporen) und den Ozeanen (Seaspray). Jedoch kommen eine Vielzahl von Elementen allein in anthropogenem Aerosol vor, das daher sowohl auf der Emissions- wie auch auf der Immissionsseite intensiven Kontrollen und Regelungen unterliegt. Durch die Verringerung der Emissionsgrenzwerte für Industrieanlagen gemäß dem Bundesimmissionsschutzgesetz sowie der zugehörigen „Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft“ (TA Luft) und die daraus resultierenden Bemühungen der Anlagenbetreiber zur Verbesserung der Abgasnachreinigung hat sich die Immissionsituation hinsichtlich vieler toxisch relevanter Elemente deutlich verbessert. Dies führte im Gegenzug dazu, dass die Nachweisgrenzen der zur Analyse verwendeten Geräte verbessert sowie neue Probenahmemethoden entwickelt werden mussten, um diese verringerten Konzentrationen überhaupt bestimmen zu können.

Die Vertiefung und Verfeinerung der Kenntnisse in der Aerosolforschung führte zu einem vergrößerten Informationsbedarf, der sich kostengünstig nur noch über variable Multielement-Untersuchungsmethoden decken lässt, um so möglichst viele Messparameter gleichzeitig bestimmen zu können. Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse bietet sich für die Elementanalyse an, da sie die Möglichkeit eröffnet, ohne zusätzlichen Messaufwand aus den

aufgenommenen Fluoreszenzspektren die Elementgehalte sowohl von toxischen als auch von anderen, evtl. zur Analyse von Emissionsquellen, Werkstoffproben, Depositionen in Gewässern, Suspensionen in Abwässern usw. bedeutsam werdenden Elementen zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein spezielles Gerätesystem für die Direktanalyse von Emissionsstäuben auf Filtern, das in unserem Arbeitskreis zusammen mit einem industriellen Partner (Fa. SPECTRO A.I., Kleve) entwickelt worden ist (DANNECKER und HAUPT (1999), HAUPT (1999)), erstmals auch für die Elementbestimmung in luftgetragenen Stäuben eingesetzt werden. Hierbei sollte eine quasikontinuierliche, vollautomatische Aerosolprobenahme auf einem speziell entwickelten Quarzfaserfilterband durchgeführt werden, das unmittelbar nach Beendigung der Probenahme weitertransportiert wird zur Durchführung der Analyse mit dem integrierten Röntgenfluoreszenzspektrometer. Für das unter der Typbezeichnung X-DUST in unserem Arbeitskreis entwickelte Probenahme- und Analysensystem waren die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für insgesamt 16 Elemente in Emissionsstaubproben, die auf einem temperaturstabilen Filterband gesammelt worden waren, bestimmt worden. Wegen der gegenüber Emissionsstaub-Konzentrationen (meist bis 20 mg/Nm^3) deutlich niedrigeren Luftstaub-Konzentrationen von bis zu $100 \text{ } \mu\text{g/Nm}^3$ und der meist feineren Kornfraktionen der luftgetragenen Stäube mussten sowohl die Sammelparameter als auch die für den Einsatz der RFA notwendigen Staubbelegungen des Filters ausgetestet und die Verfahrenskenndaten optimiert werden. Zur Kalibrierung des quasikontinuierlichen Elementbestimmungsverfahrens für Aerosole sollte das bereits erprobte Filterstandardverfahren (HAUPT et al. (1995), HAUPT et al. (1999)) eingesetzt werden, bei dem mit einem Aerosolgenerator aus gezielt angesetzten Salzlösungen Einzelfilterstandards mit bestimmten Elementbeaufschlagungen hergestellt werden.

Weiterhin sollten vergleichende Aerosol-Probenahmen mit einem zweiten Staubsammelsystem (z.B. Betastaubmeter) durchgeführt sowie das RFA-Analysenverfahren mit anderen Elementbestimmungsverfahren (z.B. ICP-OES, ICP-MS) verglichen werden.

Als weiteres Anwendungsgebiet der RFA sollte ihr Einsatz zur schnellen Multielementanalyse von feinkörnigen Proben, wie sie nach Aufmahlen von Gesteinsmaterialien auftreten, untersucht werden. Bei Forschungsprojekten über Werksteinzerfall und -konservierung im Zuge der Denkmalpflege können häufig nur kleine Gesteinsprobenmengen, oftmals nur sog. Kratzproben zur Untersuchung gebracht werden. Mit den bisherigen Probenpräparationstechniken für die RFA sind Probenmengen von wenigstens 4 g erforderlich, die fein aufgemahlen, dann zusammen mit Wachs zu einer Tablette gepresst und mit der RFA vermessen werden. Eine Alternative stellt der Schmelzaufschluss mit Lithiumtetraborat (3,5 g) dar, bei dem nur 0,5 g pulverisiertes Probenmaterial notwendig sind. Probenmengen < 500 mg konnten bisher mit der RFA nicht untersucht werden. Daher sollte der Versuch gemacht werden, die bisherigen Erfahrungen mit den Probenpräparationstechniken bei den Emissionsstaubproben (HAUPT, 1999) sowie den Aerosolproben auf Einzelfiltern (SCHÄFER, 1999) auf Gesteinsprobenmengen von weniger als 100 mg anzuwenden. Hierzu sollten neue Probenpräparationstechniken entwickelt, getestet und so optimiert werden, dass die für den erfolgversprechenden Einsatz der RFA notwendigen dünnen Schichten an Probenmaterial auf einem Träger entstehen.

2 Grundlagen der Analysemethoden

2.1 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

2.1.1 Geschichte

Nach der Entdeckung durch WILHELM CONRAD RÖNTGEN im Herbst 1895 nahm die Erforschung der von ihrem Entdecker zunächst X-Strahlen genannten neuen Art von Strahlung einen rasanten Verlauf. Ende des 19. Jahrhunderts wurden in vielen Laboratorien Experimente mit Funkenentladungen und Kathodenstrahlen durchgeführt. Daher ist es nicht verwunderlich, dass schon vor RÖNTGENS erstem öffentlichen Vortrag am 23. Januar 1896 vor der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft in Würzburg die bereits durch frühe mündliche Weitergabe bekannt gewordene Entdeckung der neuen Strahlen zu ersten Wiederholungen der Experimente in der ganzen Welt führte, da die erforderlichen Apparaturen zur Erzeugung der Strahlen in nahezu jedem Laboratorium verfügbar waren.

Schon vor dieser intensiven Erforschung der Natur und Wirkung der 1897 nach ihrem Entdecker benannten Röntgenstrahlen, gab es Beobachtungen bei der Arbeit mit Kathodenstrahlen, die erst im Nachhinein auf die Wirkung von Röntgenstrahlen zurückgeführt werden konnten. So wiesen Photoplatten, die bei den Kathodenstrahl-Experimenten in der Nähe der Apparatur lagen, Schleier oder auch Muster auf, die aber seitens der Forscher nur zur Reklamation beim Hersteller führten. Erst die Fluoreszenz eines mit Bariumplatinzyanür (Bariumtetracyano-platinat(II)) bestrichenen Leuchtschirmes führte schließlich RÖNTGEN zu ersten systematischen Untersuchungen dieser „Zauberstrahlen“, die sogar Materie zu durchdringen vermochten (GLASSER, 1995).

Die Versuche zur Absorption der Strahlung durch Materie lieferten dann auch die erste Anwendung in der Medizin; die erste Röntgenaufnahme überhaupt ist die von RÖNTGENS eigener Hand. Diese Durchleuchtung von Materie führte bald zu einer Flut von Veröffentlichungen, die sich im Mai 1896 in der ersten Zeitschrift über Röntgenstrahlen niederschlug

(„Archives of Clinical Skiagraphy“, Hrsg.: Sydney Rowland; 1897 umbenannt in „Archives of the Röntgen Ray“). Neben der Verbreitung im medizinischen Bereich wurde auch an Anwendungen im Bereich der Materialprüfung gearbeitet, u.a. zur Prüfung der Rissfreiheit bei der Herstellung von Gusseisen oder zur Überprüfung von Schweißnähten, um z.B. fehlerhafte Teile im Brückenbau oder auch im Kanonenbau zu erkennen. Ebenso setzten Kriminalisten die Röntgenstrahlen zur Durchleuchtung von sogenannten Höllenmaschinen (Vorläufer der Briefbomben) ein und Zollbeamte zur Prüfung von Paketen, um versteckte Hohlräume oder in harmloser Verpackung verstecktes Schmuggelgut zu entdecken. Desgleichen wurden Fälscher überführt, da die unterschiedliche Absorption von Röntgenstrahlen durch verschiedene Papierstärken innerhalb eines Blattes auf Radierungen in Urkunden hinwies oder echte und falsche Perlen eine unterschiedlich Absorption von Röntgenstrahlen zeigten.

Im Rahmen der Experimente mit Röntgenstrahlen wurde zur Verbesserung der Strahlungsausbeute versucht, den Aufbau der Röhre zur Erzeugung der Röntgenstrahlen in verschiedenster Weise zu optimieren. Dabei führte eine Röhre mit im Glas eingeschmolzenen Calciumwolframat-Kristallen THOMAS EDISON zur ersten Kaltlichtquelle (EDISON, 1896), die bei nur geringer Energiezufuhr eine große Helligkeit, aber kaum Röntgenstrahlen abgab.

Nachdem in der Anfangszeit qualitative oder halbquantitative Betrachtungen der Strahlungsstärke ausreichten, interessierte man sich im Verlauf der Forschung mehr und mehr für eine genauere Quantifizierung der Strahlungsintensität. Dazu wurde zunächst die Schwärzung einer Photoplatte oder die Fluoreszenz eines Leuchtschirmes mit einem Photometer gemessen. Als genauere Methode erwies sich aber die Entladungskurve eines Kondensators, der seine Ladung durch die ionisierende Wirkung der Röntgenstrahlen verliert.

Die Entwicklung dieser Gerätschaften ermöglichten es MOSELEY 1913, den Zusammenhang zwischen Frequenz der Röntgenfluoreszenzstrahlung (ν) und Ordnungszahl (Z) eines durch Elektronenbeschuss zur Fluoreszenz angeregten reinen Elementes zu formulieren:

$$\nu \sim Z^2$$

Die damit theoretisch mögliche Analyse von Elementgemischen stand zu dieser Zeit aber erst am Anfang, da die Energieauflösung der verwendeten Detektoren noch nicht ausreichte. Um 1930 wurde dann von HEVESY und Mitarbeitern in Freiburg i.Br. erstmals praktische Röntgenspektroskopie zur chemischen Analytik natürlicher Substanzen betrieben (VON HEVESY et al., 1930). Nach dem Zweiten Weltkrieg entwickelte sich dann die Technik soweit, dass die Photoplatte und der Leuchtschirm durch photoelektrische Detektoren ersetzt werden konnten. Diese ermöglichten den industriellen Einsatz in einer serienmäßigen Fertigung und bildeten den Ausgangspunkt einer Geräteentwicklung, die zur weiten Verbreitung und vielseitigem Einsatz dieser zerstörungsfrei arbeitenden Multielementmethode führte.

2.1.2 Röntgenstrahlung und ihre Wechselwirkung mit Materie

Als Röntgenstrahlung wird elektromagnetische Strahlung mit einer Energie von 50 eV bis 100 keV bezeichnet, das entspricht einer Wellenlänge zwischen 25 und 0,01 nm. Die Übergänge zum langwelligeren ultravioletten Licht und zu den kurzwelligeren Gammastrahlen sind aber fließend. Die Röntgenstrahlung entsteht entweder bei der Beschleunigung geladener Teilchen (Abbremsen von Elektronen in Materie = Bremsstrahlung; Umlenken bewegter Elektronen oder Protonen im magnetischen Feld eines Speicherringes = Synchrotronstrahlung) oder bei Elektronenübergängen im Atom (charakteristische Strahlung). Die charakteristische Strahlung wird erzeugt, indem Elektronen aus den inneren Schalen des Atoms durch elektromagnetische Strahlung geeigneter Wellenlänge oder durch Beschuss mit schnellen Teilchen (H^{\oplus} , $He^{2\oplus}$) herausgeschlagen werden. Die entstandenen leeren Orbitale werden dann mit Elektronen aus energetisch höher liegenden Schalen unter Abgabe eines Energiequants charakteristischer Größe aufgefüllt. Je nach Schale, aus der das Elektron entfernt wurde, bezeichnet man die emittierte Strahlung als K-, L-, M-, ...-Strahlung. Je nach Orbital, aus dem die Leerstelle aufgefüllt wird, werden zur Bezeichnung verschiedene Indizes verwendet. Nach SIEGBAHN wird der intensitätsstärkste Übergang mit dem Index α , der nächste mit β bezeich-

net. Weitere numerische Indizes dienen der genauen Unterscheidung bei der Feinaufspaltung der Linien, die aber nur mit hoher Auflösung detektiert werden kann. Eine Übersicht einiger möglicher Übergänge und deren Bezeichnung nach SIEGBAHN zeigt Abb. 1.

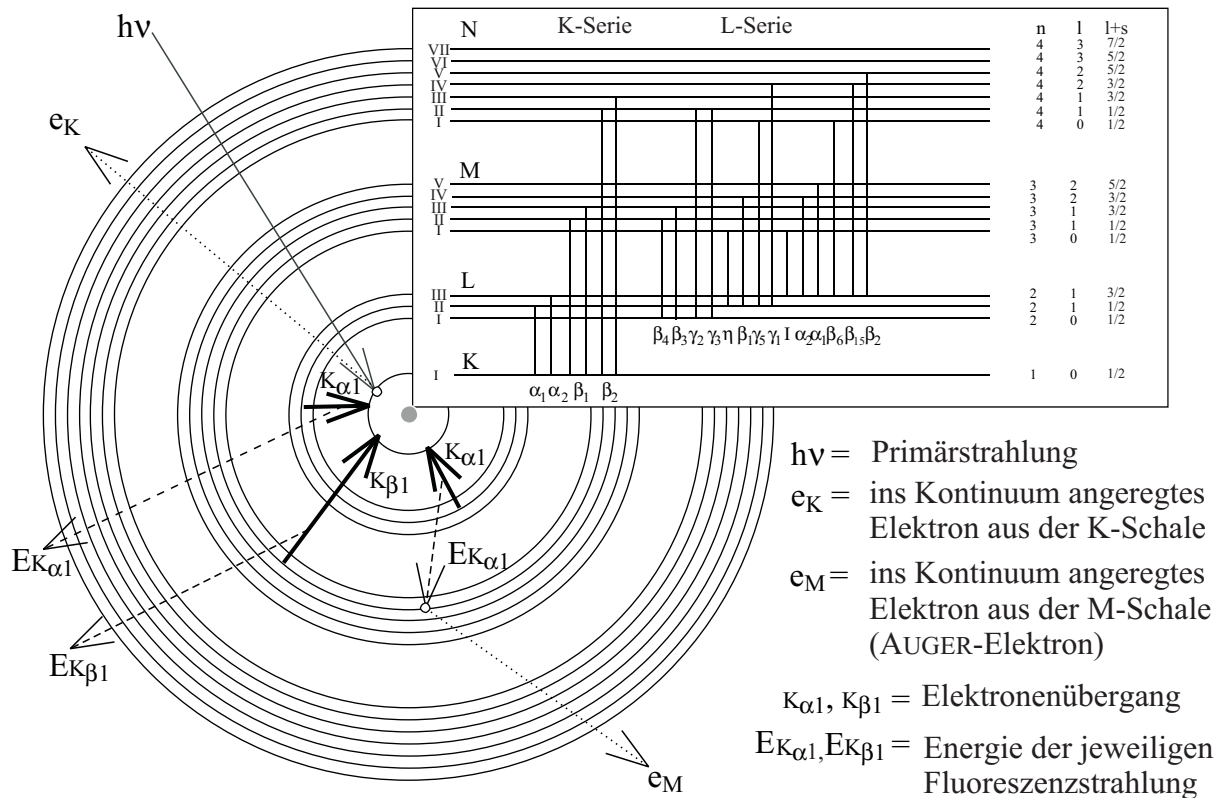


Abb. 1: Anregungsvorgang und Emissionslinien der Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Röntgenstrahlung wird beim Durchdringen von Materie auf verschiedene Weise abgeschwächt. Zum einen durch den erwünschten Photoeffekt, bei dem ein Elektron aus den inneren Schalen entfernt wird und ein Elektron aus einer weiter außen liegenden Schale die Leerstelle auffüllt. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Schalen wird als Röntgenquant abgegeben, dessen Energie charakteristisch für das jeweilige Element ist. Dieses freiwerdende Energiequant kann aber auch ein Elektron auf einer weiter außen liegenden Schale entfernen, so dass ein zweifach ionisiertes Atom zurückbleibt. Dieser sog. AUGER-Effekt tritt vor allem bei leichteren Elementen auf und verringert dort die Fluoreszenzausbeute, die definiert ist als das Verhältnis der emittierten Fluoreszenzquanten zur Anzahl der erzeugten Lücken. Zum

anderen kann die Röntgenstrahlung auch kohärent oder inkohärent gestreut werden. Bei der kohärenten RAYLEIGH-Streuung wird die Energie der Strahlung nicht geändert. Die inkohärente COMPTON-Streuung ist vergleichbar mit dem elastischen Stoß. Ein Teil der Energie wird auf ein Elektron in der Schale übertragen, so dass sich Energie und Vektor der Strahlung ändern; die Änderung der Energie ist dabei abhängig vom Winkel der gestreuten Strahlung. Da diese Effekte schwer voneinander zu trennen sind, werden sie im Massenschwächungskoeffizient (μ) zusammengefasst.

Für Röntgenstrahlen gilt das LAMBERT-BEERSche Gesetz in der folgenden Form, mit der die Intensität der Röntgenstrahlen (I_x) in der Tiefe (x) bei einem linearen Schwächungskoeffizienten (μ_l) (Schwächung der Strahlung pro cm durchstrahlter Materie) beschrieben wird:

$$I_x = I_0 e^{-\mu_l x}$$

Der Schwächungskoeffizient ist abhängig von der Wellenlänge der Strahlung, der Ordnungszahl der Materie und der Dichte der Atome in der Probe. Die Dichte der Atome lässt sich auch einfach als Dichte (ρ) ausdrücken, auf die der Schwächungskoeffizient normiert werden kann; es ergibt sich der Massenschwächungskoeffizienten (μ) nach folgender Gleichung:

$$\mu = \frac{\mu_l}{\rho}$$

Die Dichteabhängigkeit kann jetzt direkt als unabhängige Variable in die Gleichung einfließen:

$$I_x = I_0 e^{-\mu \rho x}$$

Der Massenschwächungskoeffizient ist damit nur noch von der Wellenlänge und der Ordnungszahl der Atome in der Probe abhängig und kann in tabellierter Form angegeben werden (JENKINS und DE VRIES, 1970). Für ein Mehrstoffsystem kann der Massenschwächungskoeffizient einfach als Summe der einzelnen Koeffizienten berechnet werden, wobei jeweils

mit dem Massenanteil (C_j) der Elemente (j) in der Probe normiert wird:

$$\mu_{\Sigma} = \sum_{j=1}^k \mu \cdot C_j$$

Der Verlauf des Massenschwächungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist keine stetige Kurve, denn der Photoeffekt macht den Hauptanteil der Schwächung der Röntgenstrahlung aus. Da die Elektronen ein diskretes Energieniveau haben, weist der Kurvenverlauf Absorptionskanten auf, bei denen gerade die Energie erreicht wird, die zur Ionisation des Atoms ausreicht, so dass der Massenschwächungskoeffizient nicht stetig ansteigt.

2.1.3 Messverfahren

Die älteste auch heute noch verwendete apparative Methode zur analytischen Untersuchung von Substanzproben ist die Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) (Abb. 2). Da die Energieauflösung bei diesem Aufbau durch den Analysatorkristall gegeben ist und somit der Detektor keinen Beitrag zur Auflösung leistet, können relativ einfache Detektoren wie ein Durchflusszähler nach GEIGER-MÜLLER oder ein Szintillationszähler verwendet werden, deren Energieauflösung gering ist.

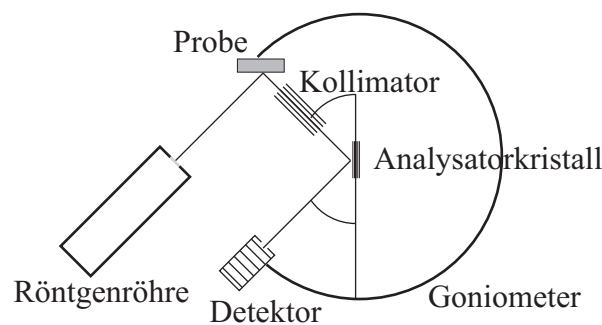


Abb. 2: Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA)

Bei der WDRFA wird die Probe direkt von der Röntgenröhre bestrahlt; die Fluoreszenzstrahlung gelangt über einen Kollimator, der der Verringerung der Divergenz und damit einer Verbesserung der Auflösung dient, auf einen Analysatorkristall (Einkristalle mit verschiede-

nen Netzebenenabständen angeordnet auf einer Trommel), wo sie gebeugt wird, um dann im Detektor registriert zu werden. Je nach Stellung des Goniometers (Θ) und Netzebenenabstand des Kristalls (d) wird dabei Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge (λ) detektiert, die sich aus der BRAGG'schen Gleichung ergibt:

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta$$

Die Auflösung eines solchen Aufbaus hängt vom verwendeten Kristall ab und liegt etwa im Bereich von 10 eV.

Dieser Spektrometertyp ist vor allem für die schnelle Beobachtung einzelner Wellenlängen (Elemente) geeignet, eine Übersichtsanalyse ist aber nur durch eine zeitaufwendigere sequentielle Detektion möglich. Um rasch einen festen Satz von Elementen zu analysieren, werden deshalb Simultanspektrometer verwendet, bei denen die Röntgenröhre (Endfenster-röhre, s. Abb. 6) über der Probe angebracht ist und die Kombination aus Kollimator, der aus Platzgründen durch einen Austrittsspalt ersetzt ist, Analysatorkristall und Detektor in mehrfacher Ausfertigung ringförmig um die Probe angeordnet wird. Die Analysendauer wird dadurch zwar verringert; es ist aber mit diesem Aufbau nicht mehr möglich, andere Elemente als die voreingestellten zu bestimmen, da das Goniometer fehlt, um den Detektionswinkel zu verändern.

Im Zuge des Fortschrittes der Halbleitertechnik konnte die Energieauflösung der Kombination aus Detektor und Vielkanalanalysator soweit verbessert werden, dass in den siebziger Jahren erste Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalysegeräte (EDRFA) auf den Markt kamen. Ein EDRFA-Gerät lässt sich wesentlich platzsparender aufbauen als eine Wellenlängendispersive RFA, da die Energieauflösung nicht über ein mechanisches Goniometer erfolgt, sondern im Halbleiter-Detektor stattfindet. Dieser Detektor besteht aus mit Lithium gedriftem Silicium und besitzt eine Auflösung von etwa 150 eV. Wie der Aufbau in Abb. 3 zeigt, wird die Strahlung der Röntgenröhre wie bei der WDRFA direkt auf die Probe geleitet, evtl.

durch eine dünne Metallfolie als Filter, um bestimmte Primärstrahlungsanteile zu verringern. Die Fluoreszenzstrahlung gelangt dann direkt in den Detektor, wobei durch eine kartesische Geometrie das Untergrundrauschen durch diffus gestreute Primärstrahlung verringert wird und damit das Nachweisvermögen durch ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis ansteigt.

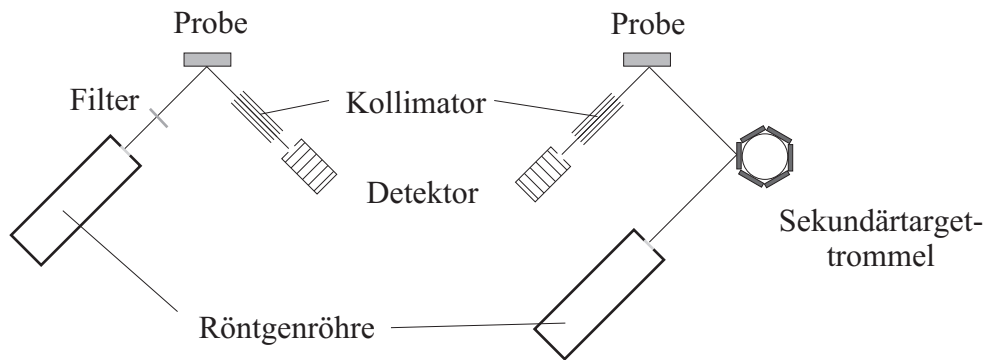


Abb. 3: Energie-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA)

Für das energie-dispersive Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB von der Firma SPECTRO A.I. in Kleve findet sich eine genaue Beschreibung bei HAUPT (1999). Es setzt Sekundärtargets ein (s. Abb. 3, rechts), wobei entweder Reinelemente zum Einsatz kommen, die durch ihre Fluoreszenzstrahlung bestimmte Elementbereiche wesentlich besser zur Anregung bringen können als die Primärstrahlung der Röntgenröhre, oder BARKLA-Polarisationstargets, an denen die Primärstrahlung im 90° -Winkel und nur in einer Polarisationssebene gestreut wird, so dass bei der vorliegende kartesischen Anordnung von Target, Probe und Detektor die Streustrahlung erheblich reduziert werden kann (HECKEL et al., 1992).

Tab. 1 zeigt die Belegung der Targettrommel sowie die jeweils eingesetzten Messbedingungen und die analysierten Elementbereiche des X-LAB. Elemente mit einer Ordnungszahl größer 60 werden wegen der hochenergetischen Absorptionskante nicht mehr über die K-Schale angeregt, sondern über die L-Schale.

Nach ersten Versuchsaufbauten am Atominstitut der Österreichischen Universitäten in Wien 1974 wurde der in Abb. 4 gezeigte Aufbau eines Totalreflexionsröntgenfluoreszenzspektrometers (TRFA) 1981 von Fa. SEIFERT, Ahrensburg erstmals in ein kommerzielles

Tab. 1: Targetbelegung und Messparameter des SPECTRO X-LAB

Target	Filter	Spannung [kV]	Strom [mA]	Messbereich [keV]	Messzeit [s]	Probenart	Element- bereich
Pd ^a	Pd	48	30	20	700	Filter	26–38(K) 72–92(L)
Sm ^a	Sm	60	30	40	300	Filter	39–59
Co ^a	Fe	30	30	10	300	Filter/Pellet	19–25
Cd-L ^a	–	20	30	10	400	Filter/Pellet	11–17
Si ^a	–	20	20	10	300	Filter	11–13
B ₄ C ^b	Pd	45	30	20	700	Pellet	26–38(K) 72–92(L)
Al ₂ O ₃ ^b	Ta	60	30	40	300	Pellet	39–71
Pd ^c	–	45	20	–	50	Pellet	zur Matrix- bestimmung

^aSekundärtarget ^bBARKLA-Polarisationstarget ^cCOMPTON-Target

Gerät umgesetzt. Diese Form des Aufbaus ermöglicht es, den Spektrenuntergrund zu verringern und damit das Signal/Rausch-Verhältnis um mehrere Größenordnungen zu verbessern.

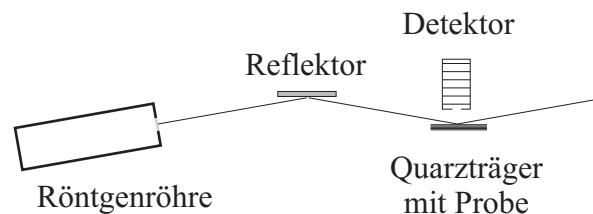


Abb. 4: Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA)

Die Primärstrahlung der Röntgenröhre wird über einen Reflektor auf einen hochreinen Quarzträger geleitet, auf den die Probenlösung aufgebracht wurde. Die Bestrahlung erfolgt unter streifendem Einfall bei einem Winkel von ca. $0,1^\circ$. Bei diesem Winkel wird die Röntgenstrahlung fast vollständig am Probenträger reflektiert, die Eindringtiefe liegt im Bereich von 20–70 nm, so dass fast nur die Probe zur Fluoreszenz angeregt wird und der Probenträger kaum, was das Signal/Rausch-Verhältnis deutlich verbessert. Der Detektor wird sehr nahe über der Probe im rechten Winkel mit einem Abstand von nur 2–3 mm zum Probenträger angebracht. Dadurch kann ein Großteil der in der Probe erzeugten Fluoreszenzstrahlung auch

detektiert werden, da wegen des kurzen Weges zum Detektor die Strahlungsverluste gering bleiben. So werden Nachweisgrenzen bis unterhalb von 10^{-12} g pro cm^2 bestrahlte Fläche des Quarzprobenträgers erzielt. Abhängig von der Menge der aufgetragenen Probe, meist im Bereich von 100 μL , errechnet sich daraus eine entsprechend niedrige noch detektierbare Konzentration. Durch die nur geringen Probenmengen, die mit der TRFA gemessen werden können, sind kaum Matrixeffekte zu beobachten, so dass meist eine einfache Einelement-Kalibration ausreicht (PRANGE, 1989).

Um die Probe aber auf den Probenträger aufzubringen, ist es notwendig, diese aufzuschließen und als Lösung aufzubringen. Damit entfällt für dieses Messprinzip der bei der ED- und WDRFA hervorgehobene Vorteil des zerstörungsfreien Arbeitens und der Verringerung des Kontaminationsrisikos bei der Probenvorbereitung. Ebenso wie bei der EDRFA wird bei der TRFA ein Halbleiterdetektor verwendet, der es erlaubt, ohne großen Zeitaufwand eine Multielementmessung durchzuführen, da der Detektor gleichzeitig das gesamte Energiespektrum aufnimmt. Dadurch ist es bei der Auswertung unbekannter Proben mit diesen Methoden auch einfacher als mit der WDRFA, Elementinterferenzen durch Linienüberlagerung festzustellen, da immer das gesamte Spektrum aufgenommen wird, in dem alle Fluoreszenzlinien im entsprechenden Energiebereich zu sehen sind, sowohl die interferierenden als auch die störungsfreien. Aus den ungestörten Linien läßt sich dann zurückrechnen auf die überlagerten, so dass sich am Ende alle Elemente im Spektrum ausrechnen lassen.

Die Auflösung der EDRFA ist mit 150 eV allerdings um eine Größenordnung schlechter als die der WDRFA mit 10 eV. Linieninterferenzen wie die Überlagerung von Fe-K_β und Co-K_α in der EDRFA lassen sich mit der WDRFA problemlos trennen. Bei der Auswertung des EDRFA-Spektrums wird daher das Problem rechnerisch gelöst, indem die aus der ungestörten Co-K_β über das Linienverhältnis von α/β auf die Größe der Co-K_α -Linie geschlossen und dann wiederum von der Fe-K_β -Linie abgezogen wird. Nach dieser Rechnung sollte sich bei Eisen das korrekte α/β -Linienverhältnis ergeben.

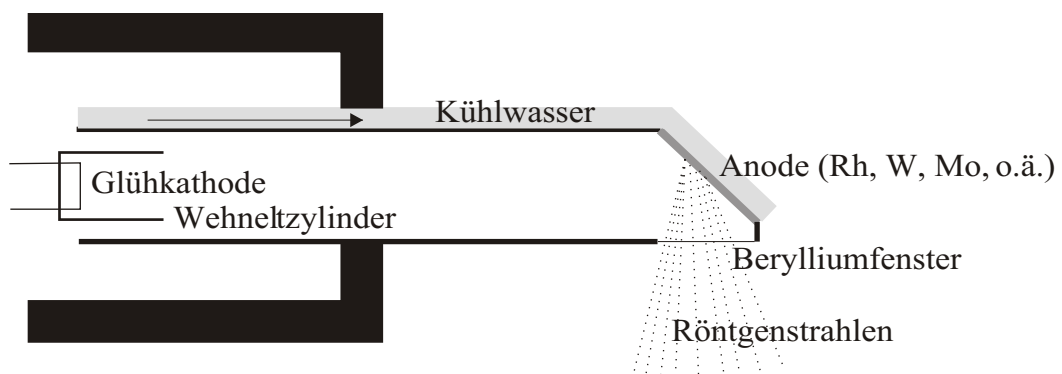


Abb. 5: Schemazeichnung des Kopfes einer Seitenfensterröhre

Zur Erzeugung der anregenden Röntgenstrahlen werden vor allem zwei Typen von Röntgenröhren eingesetzt. Bei der im SPECTRO X-LAB eingesetzten Seitenfensterröhre (Abb. 5) tritt die Primärstrahlung seitlich aus. Die Röhre kann bis zu einer Spannung von 100 kV betrieben werden und ist daher auch für die Anregung der schwereren Elemente gut geeignet.

Der zweite Typ ist die Endfensterröhre (Abb. 6), bei der die Primärstrahlung am Kopfende austritt. Wegen der Nähe von Anode und Kathode kann nur eine Spannung von maximal 60 kV angelegt werden. Durch die Geometrie des Strahlungsaustritts kann sie aber viel näher an die Probe herangebracht werden, wodurch die Anregung leichter Elemente effektiver ist als bei der Seitenfensterröhre, da die zur Anregung benötigte langwellige Strahlung durch den kurzen Luftweg nicht so sehr abgeschwächt wird. Und da die Strahlenwege kürzer werden, kann der ganze Aufbau kompakter werden (s. auch Kap. 3.1.2 Analysensystem des X-DUST).

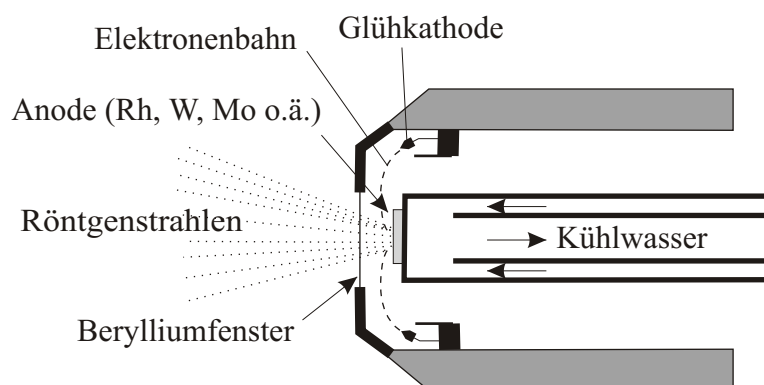


Abb. 6: Schemazeichnung des Kopfes einer Endfensterröhre

Eine weitere mögliche Quelle von Röntgenstrahlung sind radioaktive Präparate wie z.B. ^{55}Fe , ^{109}Cd oder ^{241}Am . Da diese, verglichen mit einer Röntgenröhre, wesentlich weniger Platz benötigen, ist eine Verringerung von Größe und Gewicht des Gerätes möglich. Zudem ist für die Strahlungserzeugung weder Strom noch eine Kühlung notwendig, dies wird vor allem für transportable Feldmessgeräte z.B. für Bodenuntersuchungen ausgenutzt (PIOREK, 1990). Durch die geringere Strahlungsintensität der Radioisotope und die in der Regel schlechtere Energieauflösung des Detektors liegen die Nachweisgrenzen höher als bei einem Laborspektrometer mit Röntgenröhre, bei dem ein relativ hoher Energieverbrauch für die Anregung und die Detektorkühlung besteht.

2.2 Analytische Referenzmethoden zur Überprüfung der Messergebnisse

Zur Validierung der RFA-Ergebnisse an filtergetragenen Proben, die sowohl bei der Herstellung von Filtern zur Gesteinskalibration (Kap. 4) als auch bei den Filtern der Luftstaubprobenahme mittels eines automatischen Probenahmesystems (Kap. 3) erhalten wurden, mussten jeweils die gleichen Referenz- und Aufschlussmethoden verwendet werden, die im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

2.2.1 Druckloser oxidativer Aufschluss

Zur Analyse der Filterproben mit atomspektrometrischen Referenzverfahren ist ein Aufschluss notwendig, um die Proben in wässrige Lösungen zu überführen. Frühere Untersuchungen von NAUMANN (1983) an Membranfiltern und BERGER (1985) an Quarzfaserfiltern sowie die Optimierungen von KRIEWS (1992) führten zu einem Aufschluss in 100 mL-PTFE-Bechern mit aufgelegtem PTFE-Deckel.

Da die Filterfläche der hier verwendeten Filter nur etwa 2% der in der obigen Literatur angegebenen ausmachte, konnten die verwendeten Säuremengen, vor allem Fluss- und Per-

chlorsäure entsprechend reduziert werden. Es wurde aber jeweils soviel Salpetersäure hinzugegeben, dass der gesamte Filter benetzt war.

Tab. 2: Säuren für Filteraufschluss nach BERGER (1985)

Zupipettierte Säuren:	Konz:	Qualität:	Hersteller:	Anwendung bei:	Verwendung ^a
3,0 mL HNO ₃	65%	Suprapur	Fa. MERCK	leicht Oxidierbarem	MF, QF
0,5 mL HF	40%	Suprapur	Fa. MERCK	silikatischer Matrix	MF, QF
0,5 mL HClO ₄	70%	Suprapur	Fa. MERCK	schwer Oxidierbarem	QF

^aMF: Membranfilteraufschluss QF: Quarzfaserfilteraufschluss

Tab. 3: Zeitprogramm Filteraufschluss nach KRIEWS (1992)

Temp. [°C]:	Zeit [min]:		Verwendung
RT	30	(Deckel geschlossen)	MF,QF
100	90		MF,QF
180	120		MF,QF
250	240		QF
110	60	Hydrolyse mit 2 mL H ₂ O (Deckel halb geöffnet)	MF,QF

Die Filter wurden mit den in Tab. 2 angegebenen Säuren versetzt und dann nach dem in Tab. 3 angegebenen Temperatur-/Zeitprogramm aufgeschlossen. Dabei wurde zunächst bei geschlossenem Deckel unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurden unter zweimaliger Zugabe von Wasser die entstandenen Fluoride hydrolysiert, bei halbgeöffnetem PTFE-Deckel Fluorwasserstoff ausgetrieben und die Probenlösungen eingengt. Nach dem Auffüllen auf 10 mL in einem Teflonröhrchen konnten die Proben atomspektrometrisch vermessen werden.

Die für die Luftstaubprobenahme verwendeten Quarzfaserfilter wurden beim Aufschluss mit Perchlorsäure versetzt und abschließend bei 250°C erhitzt. Die Membranfilter der Geosteinskalibration wurden lediglich mit Salpetersäure und Flusssäure aufgeschlossen und bis 180°C erhitzt, da hier keine schwer oxidierbare Matrix vorlag.

2.2.2 Optische Emissionsspektrometrie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES)

Die Optische Emissionsspektrometrie beruht auf der Anregung der äußeren Elektronen freier Ionen oder Atome. Beim Übergang aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand wird die Energiedifferenz in Form von Lichtquanten abgegeben; diese sind charakteristisch für das jeweilige Atom oder Ion. Die Intensität der emittierten Strahlung ist der Anzahl der Atome oder Ionen proportional und kann somit für analytische Zwecke genutzt werden. Die einfachste Form der Anregung ist eine Flamme, in die die Messlösung eingebracht wird. Sie erreicht Temperaturen bis zu 3000 K, die ausreichen, um die leicht anregbaren Alkali- und Erdalkalielemente zur Emission anzuregen. Dieses wird z.B. bei der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie ausgenutzt. Um aber auch andere, schwerer anregbare Elemente detektieren zu können, werden höhere Temperaturen benötigt. Daher wird zur Atomisierung und Anregung der zu analysierenden Probe ein energiereiches, induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma (ICP) verwendet; die Frequenz lag früher bei 27,12 MHz, heute aus Gründen der Verträglichkeit mit Anwendungen im Funk-Bereich bei 40,68 MHz. Als Plasmagas wird Argon verwendet, das in der Spule eines Hochfrequenzgenerators als ionisiertes Gas bei Temperaturen von 6000–10000 K als ringförmiges Plasma vorliegt (OTTO, 2000).

Die Messlösungen werden dem Plasma über einen Zerstäuber zugeführt, der dafür sorgt, dass das Plasma, bei konstanter Probenzuführungsrate, mit einem gleichförmigen Aerosol beschickt wird, denn die Masse des Aerosols beeinflusst die Stabilität und Temperatur des Plasmas sowie die Tröpfchengröße die Anregung der Atome durch das Plasma. Weil das Größenspektrum des Aerosols von der Viskosität, dem Salzgehalt und der Dichte der Lösung abhängt, kann es notwendig sein, bei höheren Ionenkonzentrationen in der Messlösung hinsichtlich des Salz- und Säuregehaltes angepasste Standards zu verwenden (SPERLING, 1986).

Da die Probe durch die hohen Anregungstemperaturen vollständig atomisiert wird, ist bei der ICP-Anregung kaum eine Matrixabhängigkeit zu beobachten. Daher umfasst der lineare

Kalibrierbereich etwa fünf bis sechs Größenordnungen. Durch die hochenergetische Anregung entsteht aber auch ein sehr linienreiches Spektrum, das eine sorgfältige Auswahl der Analyselinie notwendig macht, weil es oftmals zu Überlagerungen mit Begleitelementen oder Molekülbanden kommt. Um auch eng beieinanderliegende Linien unterscheiden zu können, ist außerdem ein hochauflösender Monochromator mit einem Gitter mit 1000–3600 Linien pro Millimeter notwendig, das zur Erzielung einer höheren Dispersion reflektiv ausgelegt ist (ECHELLE-Gitter).

Für die Messungen wurden zwei verschiedene Geräte verwendet. Ein SPECTROFLAME der Firma SPECTRO A.I., Kleve, ein simultanes Spektrometer mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma, das auf einem ROWLAND-Kreis eine den zu detektierenden Linien entsprechende Detektorenzahl in Form einzelner Photomultiplier besitzt. Das zweite Gerät war ein PLASMA II der Firma PERKIN-ELMER, Überlingen, ein sequentielles Spektrometer mit ICP-Anregung, das zwei evakuierbare Monochromatoren mit EBERT-Anordnung (Brennweite 100 cm) verwendet. Ein Monochromator mit einem 1800-Linien-Gitter und einer spektralen Auflösung von 18 pm für den Bereich von 160–800 nm, der andere mit einem 3600-Linien-Gitter und einer Auflösung von 9 pm für den Bereich von 160–400 nm. Die Kalibrierung erfolgte jeweils extern mit unterschiedlich konzentrierten Multielementstandardlösungen.

2.2.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasma-Ionenquelle (ICP-MS)

Die Atommassenspektrometrie stellt eine empfindliche Multielementmethode dar, die auf Grund der Vielzahl der bestimmbareren Elemente und der niedrigen Nachweisgrenzen gut als Referenzmethode für die Röntgenfluoreszenzspektrometrie geeignet ist.

In einem Argonplasma ähnlich der ICP-OES wird die zerstäubte Probe getrocknet, atomisiert und ionisiert, um dann über ein Interface in das im Hochvakuum befindliche Quadrupol-

Massenspektrometer zu gelangen und dort nach dem Masse/Ladungsverhältnis getrennt und detektiert zu werden.

Eine ausführliche Beschreibung des in dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometers vom Typ ELAN 500 der Firma SCIEX/PERKIN-ELMER findet sich bei KRAUSE (1993). Kalibriert wurde das Gerät mit externen Multielementstandardlösungen, die in ihrem Säuregehalt und der Ionenkonzentration den zu vermessenden Probenlösungen angepasst wurden. Zur Korrektur der Gerätedrift wurde den Standards und Proben gemäß HAMESTER (1993) ein interner Standard (Rhodium) zugesetzt, auf den die Zählraten bei der Auswertung normiert wurden.

3 Luftstaub-Probenahme mit dem automatischen Probenahme- und Analysensystem X-DUST

In den Jahren 1995–1999 war in unserem Arbeitskreis mit finanzieller Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) und in enger Kooperation mit dem industriellen Projektpartner SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS aus Kleve das automatisch arbeitende Probenahme- und Analysensystem X-DUST entwickelt worden (DANNECKER und HAUPT (1999) sowie SCHÄFER et al. (1999)). Mit diesem Gerätesystem konnte erstmals eine quasikontinuierliche isokinetische Staubprobenahme an rauchgas- bzw. prozessgasführenden Kanälen partikelemittierender Anlagen gemäß der VDI-Richtlinie 2066 durchgeführt werden (HAUPT et al., 2000).

In dieses kombinierte Staubprobenahme- und Analysensystem X-DUST war ein eigens entwickeltes, energiedispersiv arbeitendes Röntgenfluoreszenzspektrometer eingebaut worden, mit dem die quantitative Analyse der Elementgehalte in Stäuben, die auf einem speziellen Filterband abgeschieden wurden, auch an heißen Abgas- bzw. an Prozessgasströmen erstmals zeitnah zur Probenahme erfolgen konnte. Als Ziele dieser Geräteentwicklung sind zu nennen:

- Durchführbarkeit der Probenahme auch in feuchten Rauchgasen unter Anreicherung der Partikelphase auf speziellen Filtermaterialien
- Automatisierbarkeit der Probenahme im Hinblick auf eine nachgeschaltete direkte Bestimmung der Elementzusammensetzung
- Verwendung eines schnellen, nachweisstarken, möglichst zerstörungsfrei arbeitenden Analysensystems zur Untersuchung der Elementgehalte, ohne Notwendigkeit eines nasschemischen Aufschlussverfahrens
- Ein flexibles Sammelsystem, das an die real vorliegenden Staubkonzentrationen angepasst werden kann und mit dem nach Möglichkeit Halbstunden-Probenahmen

durchführbar sind

- Archivierbarkeit der analysierten Staubproben zu Dokumentationszwecken und für Vergleichsanalysen mit anderen Methoden.

Zum Erreichen dieser Ziele musste auf ein neuartiges Filterband zurückgegriffen werden, das den Anforderungen der automatischen Probenahme genügt. Die üblicherweise auch für Immissionsprobenahmen verwendeten Glasfaserfilterbänder (REICH, 1984) besitzen zwar eine große Stabilität und gute Abscheidecharakteristiken, haben aber hohe und schwankende Elementblindwerte, so dass sie für Gesamtstaubmassenbestimmungen durch radiometrische Messungen über die β -Absorption eingesetzt werden können, bei der Elementanalytik aber sehr hohe Nachweisgrenzen haben.

In Zusammenarbeit unseres Arbeitskreises mit der Fa. MUNKTELL Filter AB (Grykso, Schweden) und deren deutschem Vertriebspartner, der Fa. CRYO-TECHNIK (Hamburg) wurde im Rahmen des EUROMAR/ATMOMAR-Verbundforschungsvorhabens ein spezielles Quarzfaserfilterband für die Aerosolprobenahme im marinen Bereich entwickelt (STAHL-SCHMIDT et al. (1998) und DANNECKER et al. (1999)).

Quarzfaserfilter sind Tiefbettfilter und vergleichbar mit Glasfaserfiltern, haben einen hohen Abscheidegrad und eine große Beladungskapazität für Feinstäube, sind aber als Filterband den mechanischen Belastungen eines automatisierten Probenahmegerätes mit zeitgesteuertem Filterwechsel nicht gewachsen. Da Quarzfaserfilter aber einen geringeren und vor allem konstanteren Blindwert haben als Glasfaserfilter, wurden sie bereits als Einzelfilter unter der Typenbezeichnung MK 360 von der Fa. MUNKTELL für Immissions- und Emissionsprobenahmen vertrieben und vereinzelt eingesetzt.

Beim schwedischen Quarzfaser-Filterhersteller konnten durch Optimierung des Herstellungsprozesses die Blindwertschwankungen und auch die Höhe des Elementblindwertes deutlich verringert und durch Zusatz eines organischen Polymers die mechanische Stabilität entscheidend erhöht werden. Dieses neuartige Filterband ist jetzt unter der Bezeichnung MK 370

im Handel und konnte auf Grund seiner hohen Reißfestigkeit erstmals bei der automatisierten Probenahme im Analysensystem X-DUST genutzt werden.

Auch an emittierenden Anlagen mit ihren feuchten und korrosiv wirkenden Rauchgasen konnte dieses Quarzfaserfilterband wegen seiner thermischen und chemischen Resistenz in dem oben angeführten Projekt für die Emissionsmessungen mit dem X-DUST mit Erfolg eingesetzt werden (HAUPT et al., 2000).

Membranfilter werden im Immissionsbereich häufig als Einzelfilter für Aerosolprobenahmen verwendet, haben jedoch wegen ihrer fehlenden Tiefbett-Filtrationseigenschaft keine ausreichende Beladungskapazität bei hoher Staub- oder Salzkonzentration; außerdem besitzen sie nicht die notwendige mechanische Stabilität, um als Filterband bei einer automatisierten Probenahme eingesetzt werden zu können.

Daher sollte als weiterführende Anwendung der Einsatz des X-DUST mit dem neuen Quarzfaserfilterband auch im Immissionsbereich untersucht werden, da mit dem X-DUST-System ein flexibles Gerät zur Verfügung stand, das sich auf Grund der Anpassungsfähigkeit der Probenahme und unter Verwendung des blindwertarmen Quarzfaserfilterbandes auch für die Sammlung geringer Luftstaubkonzentrationen und die Analyse niedriger Elementgehalte in luftgetragenen Stäuben eignete. Deshalb wurden mit diesem Gerät an unserem Institut im März sowie im August/September 1999 Langzeitprobenahmen durchgeführt.

Tab. 4: Parameter der Luftstaubprobenahmen im März bzw. August/September 1999

Zeitraum	05.03.99 14:00 – 10.03.99 14:00	24.08.99 15:15 – 03.09.99 15:15 06.09.99 15:15 – 13.09.99 11:15
Sammelintervall	8 h	4 h
Anzahl der Proben	15	105
Volumenstrom	3 m ³ /h	6,5 m ³ /h
mittleres Probenahmenvolumen	24,6 m ³	25,8 m ³
Filterdurchmesser / -fläche	30 mm / 7,07 cm ²	

Wegen der niedrigen Immissionsstaubkonzentrationen (10–200 µg/m³) musste ein Sammelintervall von jeweils 8 h bzw. 4 h eingestellt werden, um genügend Aerosolmasse je Ae-

rosolprobe für die unmittelbar anschließende RFA-Untersuchung zur Verfügung zu haben. Die Parameter der Probenahme finden sich in Tab. 4.

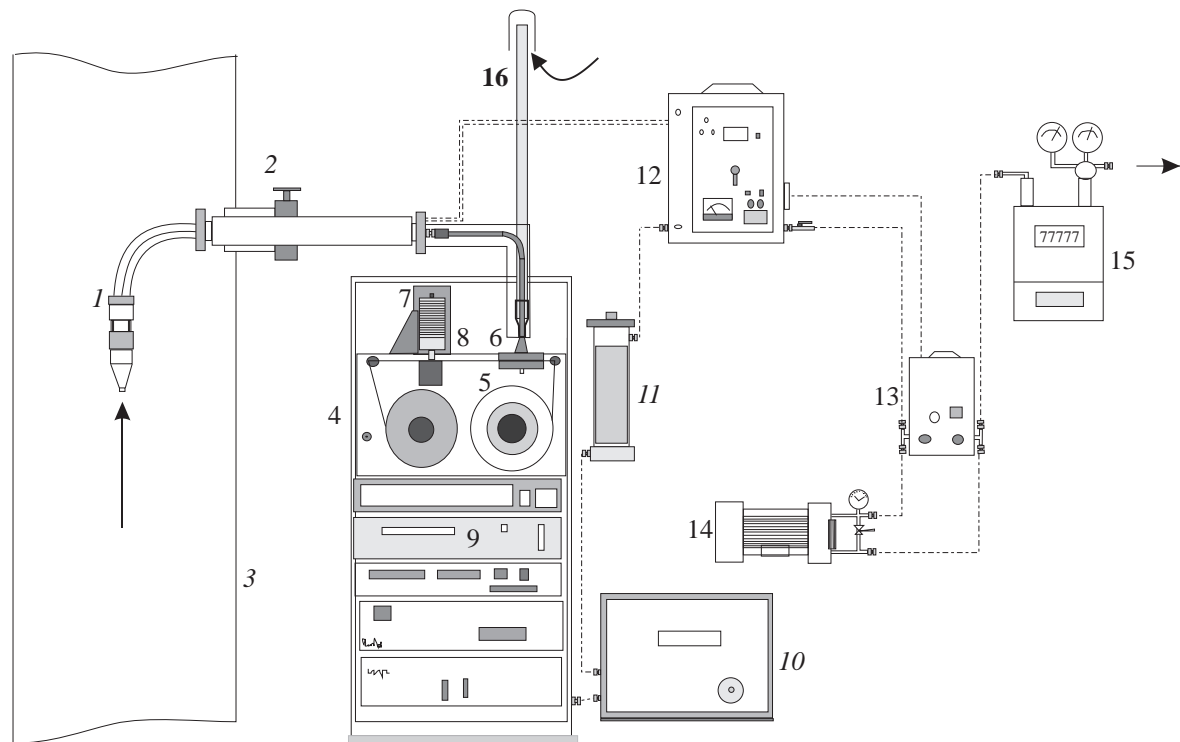
Wie sich bei den ersten Messungen im März zeigte (s. Kap. 3.2), konnte bei erhöhter Pumpenleistung die Zeitauflösung der Probenahme durch Halbierung des Probenahmeintervalls deutlich verbessert werden, auch ohne die Nachweisgrenzen für die im Luftstaub in der Regel nur in geringer Konzentration vorliegenden Elemente wie Mn, Ni, Cu, Zn oder As zu unterschreiten (s. Mediane der März-Probenahme in Tab. 8).

Die Unterbrechung während der Untersuchungen im September ergab sich durch einen größeren Umbau an der Stromversorgung unseres Institutes, die dazu führte, dass die Probenahme für das entsprechende Wochenende unterbrochen werden musste.

3.1 Aufbau des X-DUST-Gerätesystems

Am ursprünglichen Geräteaufbau des X-DUST nach DANNECKER und HAUPT (1999) zur Durchführung von Emissionsmessungen mussten nur wenige Modifizierungen vorgenommen werden, um damit eine Immissionsprobenahme zu ermöglichen (Abb. 7). Die *kursiv* bezeichneten Teile konnten entfallen, so die beheizte Probenahmesonde (1), die ein Auskondensieren der feuchten Rauchgase und damit Partikelverluste vermeiden sollte, der Gaskühler aus Titan (10) samt Trockenturm (11), die zum Schutz der Gasuhr (15) vor den korrosiven Gasen nötig waren. Stattdessen wurde das mit (16) bezeichnete Glasrohr über einen Adapter mit den beheizbaren Titanfilterbacken (6) verbunden. Der Filterkopf (16) war nach Überlegungen von LASKUS et al. (1980) nachgebaut worden. Er diente dem Schutz des Systems vor eindringendem Regen sowie vor dem Eintrag grober Partikel.

Die Absaugregelautomatik (12) und der Bypassregler (13), im Emissionsbetrieb für die isokinetische Probenahme notwendig, wurden nur noch als Ventil für die Pumpenleistung verwendet und könnten im Regelbetrieb entfallen. Sie ermöglichten in der Erprobungsphase eine leichte Einstellung des Volumenstroms.



- | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| 1 Probenahmesonde | 7 Rhodium-Röntgenröhre | 13 Bypassregler |
| 2 Halterung | 8 Si(Li)-Detektor | 14 Vakuumpumpe |
| 3 Reingaskanal | 9 Personal Computer, dahinter SPS | 15 Gasuhr |
| 4 Probenahmegerät | 10 Gaskühler | 16 Glasrohr |
| 5 Quarzfaser-Filterband | 11 Trockenturm | |
| 6 beheizte Filterbacken aus Titan | 12 Absaugregelautomatik | |

Abb. 7: Schematischer Geräteaufbau beim X-DUST-Probenahme- und Analysensystem

Tab. 5: Steuerbefehle des Sammelgerätes sowie Ein- und Ausgabe von Parametern

Steuer- und Abfragebefehle		Parameterübergabe	
SAMM	Probenahme beginnen (Pumpe an)	TEMP	Adaptertemperatur [°C]
STOP	Zyklus abbrechen	TIME	Sammelzeit in [s]
PARA	Abfrage der Überwachungsparameter	Rückmeldungen	
Filterbandtransport		OK	Befehl erkannt
AAUF	Adapter auf	E 01	fehlerhafte Checksumme
ADZU	Adapter zu	E 02	unbekannter Befehl
FVOR	Filterbandtransport vorwärts	BUSY	Gerät führt gerade Aktion aus
FRUE	Filterbandtransport rückwärts		

3.1.1 Staubprobenahmesystem

Das Probenahmesystem (4) des X-DUST ist aufgebaut aus Bauteilen eines Beta-Staubmeters F-904-K der Fa. VEREWA/DURAG (Hamburg), die durch bauliche und technische Veränderungen den Anforderungen einer integrierten Analyseneinheit angepasst werden mussten. Die Steuerung und Überwachung der Probenahme erfolgt mit Hilfe einer seriellen RS-232-Schnittstelle, über die Statusinformationen mit dem Steuerrechner (9) ausgetauscht werden können. Die Informationen werden als lesbare ASCII-Zeichen (American Standard Code for Information Interchange) übertragen. Jeder Befehl oder jede Anfrage des Steuerrechners an das Probenahmegerät beginnt mit dem ASCII-Zeichen 2 (STX = Start of TeXt) und schließt mit einer zweistelligen Checksumme und dem ASCII-Zeichen 3 (ETX = End of TeXt). Die Checksumme dient der Überprüfung der Datenübertragung; ist sie fehlerhaft, so wird der Befehl nicht ausgeführt. Die Checksumme wird durch die exklusive Oder-Verknüpfung der einzelnen Bytes des zu übertragenden Textes berechnet und dann in eine Hexadezimalzahl umgewandelt. Auf jeden übertragenen Befehl des Rechners erfolgt eine Rückmeldung des Sammelgerätes. Erhält der Rechner keine Rückmeldung, so wird ein Defekt des Gerätes angenommen und jegliche Tätigkeit gestoppt. Nur die Befehle enden mit einer Checksumme, die Antworten des Probenahmegerätes dagegen enthalten keine. Gehört zum Befehl oder zur Antwort noch ein numerischer Parameter, so wird er vom eigentlichen Befehl durch ein Leerzeichen getrennt. Die Anzahl der Stellen des numerischen Parameters ist in der Befehlsdefinition festgelegt worden und kann nicht variiert werden. Ist die zu übertragende Zahl kleiner, werden vorne solange Nullen ergänzt, bis die vorgegebene Stellenanzahl erreicht ist. Um z.B. die Adaptertemperatur auf 70°C einzustellen, muss dem Probenahmegerät der Befehl: `STX TEMP_070IB ETX` gesendet werden.

Eine Übersicht der verwendeten Befehle und Antworten gibt Tab. 5. Die Befehle und Antworten bestehen aus maximal vier Buchstaben sowie optional einem numerischen Parameter. Der Befehlssatz teilt sich in verschiedene Bereiche:

Steuer- und Abfragebefehle: SAMM startet eine Beprobung. Es erfolgt dabei kein automatischer Filtertransport, dieser muss jeweils mit den entsprechenden Befehlen separat erfolgen.

STOP unterbricht sofort jeglichen gerade laufenden Vorgang. Eine Sammlung wird abgebrochen, ein Filtertransport beendet.

PARA liefert Überwachungsparameter in Form von fünf Stellen mit Null (Nein) oder Eins (Ja) und direkt anschließend einer dreistelligen Angabe der Ist-Temperatur der Filterbacken. Die Ja/Nein-Parameter sind: Adaptertemperatur im Bereich ($\pm 3^\circ\text{C}$) der Soll-Temperatur; Filterriss; Bandende; Vakuum (Filter nicht mehr durchlässig); Busy-Flag (Gerät mit Sammlung oder Filtertransport beschäftigt). Über diesen Befehl erfolgt die Überwachung der Probenahme. Ist einer der entsprechenden Ja/Nein-Parameter gesetzt, z.B. weil das Filterband gerissen ist, so wird sofort ein STOP-Befehl gesendet und der Probenahmezyklus unterbrochen. Der PARA-Befehl ist, abgesehen von STOP, der einzige Befehl, der während eines Zykluses bearbeitet wird. Bei allen anderen Befehlen kommt als Rückmeldung lediglich BUSY.

Filterbandtransport: Öffnen und Schließen des Adapters (AAUF, ADZU) wird vor allem beim Einlegen des Filterbandes benötigt.

Beim Filtertransport (FVOR, FRUE) erfolgt das Öffnen und Schließen der Backen automatisch. Der Filtertransport erhält einen fünfstelligen Parameter, der die Anzahl der Schritte angibt, die der Schrittmotor für den Bandtransport vor oder zurück gehen soll. Die Ermittlung des Umrechnungsfaktors von Schritten in Millimeter erfolgte im Rahmen der Erprobung des Gerätes. Ermittelt wurde ein Faktor von 55,355 Schritten pro Millimeter, das entspricht 6089 Schritte bzw. 11 cm für den Abstand zwischen Probenahmestelle und Detektor.

Parameterübergabe: Adaptertemperatur (TEMP) mit dreistelliger Temperaturangabe, da die Heizbacken (6) bis maximal 150°C geheizt werden können.

Sammelzeit (TIME) mit fünfstelliger Angabe der Sammelzeit in Sekunden, wobei aus programmtechnischen Gründen nur eine maximale Sammelzeit von ca. 9 Stunden (32767 s) möglich ist.

Rückmeldungen: OK zeigt an, dass der Befehl des Rechners erkannt und ausgeführt wurde. Die Fehlermeldungen sind numerisch und haben folgende Bedeutung: E 01: Checksumme war fehlerhaft, weitere Bearbeitung wird abgelehnt; E 02: Checksumme korrekt, aber Befehl unbekannt, wird ignoriert. Wenn das Sammelgerät gerade mit einer Probenahme oder einem Filtertransport beschäftigt ist, wird grundsätzlich mit BUSY geantwortet. Ausgenommen ist der STOP-Befehl und die PARA-Anfrage, bei der dann das Busy-Flag gesetzt ist.

Ein Beispiel für die Checksummen-Berechnung zeigt Tab. 6. Der Befehl zum Starten der Sammlung (Einschalten der Pumpe) lautet vollständig: STXSAMM12ETX. Er besteht aus den Begrenzungszeichen STX und ETX, dem Befehl selbst (SAMM) sowie der Checksumme, die durch die XOR-Verknüpfung der ASCII-Werte der einzelnen Zeichen des Befehls berechnet wird. Das erhaltene Byte wird dann als zweistellige Hexadezimalzahl dargestellt und vor dem ETX-Zeichen als lesbarer ASCII-Code eingefügt.

Neben der Probenahmereinheit stand noch eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) des Typs SIMATIC S7/200 der Fa. SIEMENS (Hamburg) mit einer CPU 212 zur Verfügung. Diese sorgt für die Übergabe weiterer Betriebsparameter wie Temperatur und beprobtes Volumen an den Steuerrechner. Die SPS besitzt zur Programmierung und zur Kommunikation mit anderen Geräten eine RS485-Schnittstelle, die über einen Schnittstellenumwandler mit der RS232-Schnittstelle

Tab. 6: Beispiel für die Checksummen-Berechnung

ASCII	Binär	Hex
S	01010011	53
A	01000001	41
M	01001101	4D
M	01001101	4D
XOR	00010010	12

des Steuerrechners verbunden war. Um die Steuerung der externen Komponenten zu vereinheitlichen, verwendet das selbstentwickelte Programm der SPS zur Kommunikation mit dem

Steuerrechner das gleiche ASCII-Protokoll wie die Probenahmeeinheit. Als Befehle werden übergeben T1–T3, P1, V1. T für die Temperatur, die an drei verschiedenen Stellen über einen temperaturabhängigen Widerstand PT100 gemessen, P für den Luftdruck, der mit einem Höhenmesser der Fa. CONRAD ELEKTRONIK (Deutschland) bestimmt, und V für das beprobte Volumen, das über die Gasuhr (15) BK4 der Fa. ELSTER Handel GmbH (Mainz) ermittelt werden kann. Es wurde sowohl die Umgebungslufttemperatur als auch die Temperatur am Ausgang der Gasuhr bestimmt, die durch die Abwärme der Pumpe erhöht war. Dadurch konnte auf das tatsächlich beprobte Luftvolumen zurückgerechnet werden.

Zur exakten Temperaturmessung ist an die SPS ein Analogein-/ausgabemodul EM 235 angeschlossen, das ausgangseitig einen konstanten Strom liefern kann. Dieser Strom fließt durch die in Reihe angeschlossenen temperaturabhängigen PT100-Widerständen, an denen dann bei der gewählten Stromstärke von 5 mA je nach Temperatur eine Spannung von ca. 0,5–0,9 V abfällt, die jeweils individuell über die drei Analogeingänge gemessen und in der SPS anhand einer vorher aufgenommenen Kalibrierkurve in °C umgerechnet wird.

Bei der Volumenmessung erzeugt ein Impulsgeber IN-Z31 an der Gasuhr für je 10 L durchgeflossenes Volumen einen Impuls, der an einem Zähleringang der SPS registriert wird. Diese aufsummierten Impulse werden von der SPS in Liter umgerechnet und auf den entsprechenden Befehl hin dem Steuerrechner mitgeteilt, der nach Beendigung der Filteranalyse die Volumenkonzentration ermitteln kann.

3.1.2 Analysensystem

Das unmittelbar neben dem Staubprobenahmesystem positionierte RFA-Spektrometer besteht aus einer Rhodium-Endfenster-Röntgenröhre des Typs EG-60J der Fa. VARIAN (Utah, USA) mit einer Dauernennleistung von 400 W und einer maximalen Hochspannung von 50 kV. Das Strahlenaustrittsfenster ist aus Beryllium und hat eine Dicke von 75 µm. Die Röhre wird in einem geschlossenen Kreislauf mit Öl gekühlt, das die Wärme in einem Wärmetauscher an die

Umgebungsluft abgibt. Die benötigte Hochspannung wird von einem Röntgenerators des Typs XLG 60 P 400 / X 2364 der Fa. SPELLMAN (New York, USA) erzeugt. Der Generator wird ebenfalls über eine serielle RS-232-Schnittstelle vom Steuerrechner (9) angesteuert. Die Röhrenspannung kann zwischen 1 und 50 kV, der Röhrenstrom zwischen 1 und 20 mA variiert werden.

Die Analyse der Elemente erfolgt in zwei verschiedenen Messungen. Über einen Blendenwechsler können Reinst-Element-Folien der Fa. GOODFELLOW (Großbritannien) aus Molybdän (Dicke: 40 µm) oder Tantal (Dicke: 160 µm) in den Strahlengang zwischen Röntgenröhre und Probe gebracht werden. In Tab. 7 sind die Parameter der jeweiligen Messungen aufgeführt. In der ersten Messung werden die Elemente mit einer Fluoreszenzenergie kleiner als 16 keV bestimmt. Das sind die Elemente bis Brom über die K-Linie und die Elemente ab Thallium über die entsprechenden L-Linien. Die Anregung erfolgt hier über die charakteristische Strahlung der Rhodium-Anode der Röntgenröhre. In der zweiten Messung wird über den Tantal-Filter die charakteristische Strahlung der Rhodium-Anode so weit wie möglich herausgefiltert und auch der Untergrund im Messbereich möglichst weit abgesenkt. Die Anregung der schwereren Elemente von Palladium bis Barium geschieht bei der höchstmöglichen Röhrenspannung von 50 kV über die Bremsstrahlung.

Tab. 7: Betriebs- und Messparameter des Röntgenfluoreszenzspektrometers im X-Dust

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

Das Detektionssystem (8) besteht aus einer Silicium-Driftkammer vom Typ X-Flash der Fa. RÖNTEC GmbH (Berlin), einem energiedispersiven Detektor mit einer Auflösung von 145 bis 190 eV bei der Mn-K_α-Linie. Dieser wird über eine mehrstufige Kette von Peltier-Elementen auf eine Temperatur von -15 bis -5 °C gekühlt. Über äußere Kühlkörper wird die Wärme an die Umgebungsluft abgegeben. Um auch im Sommer eine ausreichende Wärme-

abfuhr zu erreichen, war ein weiterer Ventilator notwendig, der für ausreichende Luftzufuhr zu dem äußeren Kühlkörper sorgte.

Wegen der geringen Größe und der dünnen Schicht der Detektorfläche sinkt die Effizienz des Detektors mit zunehmender Energie der Fluoreszenzstrahlung, daher war auch die zweite Messung mit speziellen Anregungsparametern für die schwereren Elemente nötig. Wie Tab. 8 zeigt, sind die Nachweisgrenzen dieser Elemente (Pd–Ba) deutlich höher als die der leichteren Elemente.

3.1.3 Nachweisgrenzen

Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit Standardfiltern nach HAUPT et al. (1995) und HAUPT et al. (1996). Die Standardfilter wurden mit einem Aerosolgenerator hergestellt, der ein Aerosol mit einem aerodynamischen Durchmesser ähnlich dem realer Aerosole erzeugt. Durch die Variation der Elemente und ihrer Zusammensetzung in den verwendeten Multielementlösungen und verschiedene Beaufschlagungszeiten konnten unterschiedlich zusammengesetzte Standardfilter erzeugt werden, die einen weiten Bereich an Aerosolzusammensetzungen abdeckten.

Nach DIN 32645 wurden die Nachweisgrenzen aus der dreifachen Standardabweichung von 23 Blindfiltermessungen bestimmt (HARMEL et al., 2000). Dazu wurden mit dem X-DUST 23 Zyklen durchgeführt, ohne jedoch Probe anzusaugen, so dass sowohl unterschiedliche Teile des Filterbandes als auch Abweichungen durch unterschiedliche Positionierung nach dem Transport in das RFA-Messsystem in die Berechnung der Nachweisgrenzen einfließen. Die Nachweisgrenze ($c_{N,Fläche}$) ergab sich zunächst als Flächenbelegung in ng/cm^2 . Diese wurde dann über die belegte Filterfläche von $7,07 \text{ cm}^2$ (Durchmesser 30 mm) und ein mittleres Probenahmenvolumen von 24 m^3 in eine Volumenkonzentration (ng/m^3 , $c_{N,Vol}$) umgerechnet.

Tab. 8 enthält neben den Nachweisgrenzen $c_{N,Fläche}$ und $c_{N,Vol}$ auch die mittleren Blind-

Tab. 8: Nachweisgrenzen, Blindwerte und Kalibrierbereiche sowie Mediane der März-Probenahme mit dem X-DUST-Gerätesystem (blindwertkorrigiert)

	$c_{N,Fläche}$ [ng/cm ²]	$c_{N,Vol}^a$ [ng/m ³]	Blank [ng/cm ²]	Blank^a [ng/m ³]	Kalibrierbereiche [ng/cm ²]	Median [ng/m ³]
S			307	91	3000 – 50000	1690
Cl	15	4,3	107	31	1000 – 50000	4,3
K	19	5,6	260	77	1800 – 20000	70
Ca	20	5,8	1796	529	200 – 25000	76
Ti	22	6,5	< $c_{N,Fläche}$	< $c_{N,Vol}$	250 – 24000	10
V	4,3	1,3	6,2	1,8	130 – 11500	3,2
Cr	2,3	0,7	12	3,5	50 – 6300	0,9
Mn	2,2	0,7	5,4	1,6	50 – 6500	4,5
Fe	11	3,3	316	93	300 – 23500	183
Co	0,9	0,3	21	6,1	50 – 13000	0,9
Ni	0,5	0,1	33	9,8	50 – 4200	2,6
Cu	2,0	0,6	15	4,4	50 – 4000	7,3
Zn	3,2	0,9	179	53	300 – 6400	38
As	4,1	1,2	< $c_{N,Fläche}$	< $c_{N,Vol}$	200 – 35000	4,4
Se	3,2	0,9	7,0	2,1	50 – 650	< $c_{N,Vol}$
Cd	28	8,1	< $c_{N,Fläche}$	< $c_{N,Vol}$	100 – 48000	< $c_{N,Vol}$
Sn	41	12	< $c_{N,Fläche}$	< $c_{N,Vol}$	500 – 14000	< $c_{N,Vol}$
Sb	42	12	< $c_{N,Fläche}$	< $c_{N,Vol}$	150 – 1000	< $c_{N,Vol}$
Ba	140	40	347	102	100 – 340	< $c_{N,Vol}$
Pb	8,7	2,5	34	10	25 – 5400	14,7

^aumgerechnet mit 7,07 cm² Filterfläche und 24 m³ Probenahmenvolumen

werte des Filterbandes, ebenfalls umgerechnet in ng/m³, sowie die Kalibrierbereiche des X-DUST, d.h. die Konzentration des höchsten und niedrigsten Standardfilters, der in die Kalibrierung eingeht.

3.1.4 Ablauf der Probenahme

Mit dem Start des Probenahmezyklus am Steuerrechner wird zunächst das Probenahmegerät initialisiert, die Parameter für Adaptertemperatur (TEMP) und Sammelzeit (TIME) werden vorgegeben. Dann wird ein Filtervorschub (FVOR) durchgeführt, um sicherzustellen, eine ausreichend vom letzten Probenahmeflecken entfernte Stelle des Filterbandes für die Probenahme zu haben. Dieser Vorgang dauert etwa 1 Minute. Danach beginnt die eigentliche

Sammlung (SAMM), die vom Probenahmegerät selbstständig in der vorgegebenen Zeit durchgeführt wird. Sie endet automatisch unter Abschaltung der Pumpe. Erkennt der Steuerrechner das Ende der Probenahme über den PARA-Befehl, erfolgt wiederum ein Filtervorschub, der den belegten Filter 11 cm weiter unter die Analyseneinheit transportiert.

Nach Beendigung des Filtertransports erfolgt sofort der Start der zweiten Probenahme. Zeitgleich wird die soeben erhaltene erste Probe vom Röntgenfluoreszenzspektrometer analysiert. Diese Messung dauert insgesamt ca. 30 min (s. Tab. 7).

Zyklus	Dauer	Probenahme	Analyse (30 min)	Archiv
1	1 min	Band-Vorschub		
	239 min	①		
2	1 min	Band-Vorschub		
	239 min	②	①	
3	1 min	Band-Vorschub		
	239 min	③	②	①

Abb. 8: Darstellung des zeitlich versetzten Ablaufs von Probenahme, Analyse und Archivierung im X-DUST bei einer 4 h-Probenahme

Abb. 8 zeigt den Ablauf der Probenahme- und Analysenzyklen. Nach dem Ende der zerstörungsfreien Multielementanalyse wird die Probe im Zuge des Filterbandvorschubs für die nächste Probenahme weitertransportiert und kann, abgedeckt durch eine Schutzfolie, in Form der belegten Filterbandrolle archiviert werden, um eventuell nach weiterer Vorbehandlung (wie Elution oder saurem Aufschluss) für vergleichende Analysen, z.B. Referenzmessungen mit ICP-MS oder ICP-OES, zur Verfügung zu stehen.

3.2 Auswertung der im März 1999 gezogenen Proben

Im März 1999 wurde eine erste Immissionsprobenahme mit einem Intervall von 8 h gestartet. Das mittlere Probenahmevervolumen betrug $24,6 \text{ m}^3$, der Volumenstrom $3 \text{ m}^3/\text{h}$. Insgesamt

wurden in sechs Tagen kontinuierlicher Beprobung 15 Aerosolproben genommen.

In Tab. 8 sind die Mediane der Ergebnisse der Probenahme angegeben. Alle Werte sind jeweils blindwertkorrigiert. Die gemessenen Werte überschreiten für die Elemente K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn deutlich die Nachweisgrenze und für andere wie Ti, V, Mn, As und Pb wird sie zumindest nicht unterschritten. Bei einigen Elementen (Se, Cd, Sn, Sb, Ba) ist dagegen eine reguläre ständige Überwachung nicht möglich. Sie könnten nur im Falle erhöhter Konzentration bzw. einer Kontamination detektiert werden. Vor allem bei letzteren Elementen spielt die Art des Detektionssystems (Silicium-Driftkammer) eine Rolle, bei dem die Empfindlichkeit für die energiereiche Strahlung der schwereren Elemente geringer ist.

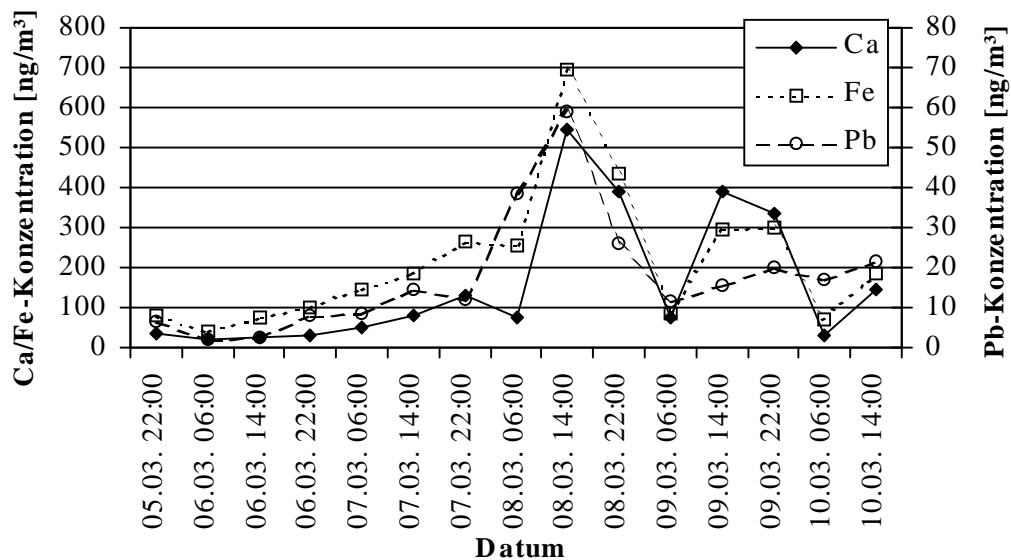


Abb. 9: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen für Ca, Fe, Pb in Luftstaub während der 8h-Probenahmen im März 1999 in Institutsnähe

Abb. 9 zeigt den zeitlichen Verlauf der Luftstaubkonzentration für die Elemente Eisen, Calcium und Blei für die Dauer der Probenahme im März. Das angegebene Datum auf der Abszisse bezeichnet das Ende der jeweiligen Probenahme. Während die Werte für Eisen und Calcium deutlich über der Nachweisgrenze liegen, beträgt der mittlere Wert für Blei nur etwa das fünffache der Nachweisgrenze. Der Verlauf mit Spitzenwerten am Mittag des achten und neunten März (Montag bzw. Dienstag) ist bedingt durch Gerüstbauarbeiten und Klempnerar-

beiten, die zu jener Zeit in der Nähe der Probenahmestelle stattfanden.

Für die nachfolgenden Probenahmen im August/September 1999 ergab sich daraus, dass bei erhöhter Pumpenleistung und gleichbleibendem Gesamtprobenahmevervolumen die Zeitauflösung verbessert werden konnte, ohne Einbußen bei der Auswahl der zu bestimmenden Elemente in Kauf nehmen zu müssen. Eine Begrenzung trat durch die Pumpenleistung ein, die durch die Strömungswiderstände des Systems und steigende Belegung des Filters bei ca. $6,5-7 \text{ m}^3/\text{h}$ liegt. Zusätzlich kann das derzeitige Programmsystem des X-DUST nur Volumina bis 32767 Liter verarbeiten, sodass bei diesem prototypischen Gerätesystem die Nachweisgrenze nicht entscheidend durch Vergrößerung des Probenahmevervolumens erhöht werden konnte. Daraus ergibt sich bei maximaler Pumpenleistung und unter der Bedingung, dass die Dauer ein ganzzahliger Teiler von 24 ist, ein Probenahmeintervall von 4 h.

3.3 Auswertung der Proben vom August/September 1999

Die Parameter der Probenahme sind bereits in Tab. 4 gezeigt. Während der Pause vom 03.09. bis zum 06.09. musste das Gerät wegen des Umbaus der Elektroversorgung unseres Instituts abgeschaltet werden, da auch nach einer kurzzeitigen Unterbrechung der Stromversorgung der Ablauf der Zyklen unterbrochen ist und nicht nahtlos wieder aufgenommen werden kann. Das Gerät wurde am Freitag (03.09.99) ausgeschaltet und am Montag (06.09.99) so wieder eingeschaltet, dass sich die gleichen Probenahmezeiträume ergaben. Während des beprobten Zeitraumes von zweieinhalb Wochen wurden insgesamt 105 Proben genommen, jede Probenahme dauerte 4 h, sodass 6 Proben pro Tag erhalten wurden. Das mittlere Probenahmevervolumen betrug temperaturkorrigiert auf die Umgebungslufttemperatur $25,8 \text{ m}^3$, das mittlere von der Gasuhr gemessene Volumen $26,4 \text{ m}^3$. Die Schwankungsbreite lag bei $\pm 1 \text{ m}^3$.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 9 aufgeführt. Die Werte sind einmal gerechnet als Flächenbelegung des Filters in ng/cm^2 und einmal als Konzentration in der Luft (ng/m^3). Angegeben sind die Maxima und Minima der gemessenen Werte. Sol-

Tab. 9: Minima, Mediane und Maxima der RFA-Messwerte bei Immissionsuntersuchungen im August/September 1999

	RFA [ng/cm ²]		RFA [ng/m ³]			Anzahl
	Min	Max	Min	Median	Max	
Al	78	3328	22	265	889	104
S	1090	26515	545	2340	7245	105
Cl	18	9861	4	36	2749	105
K	217	2815	64	245	726	105
Ca	343	7970	103	428	2187	105
Ti	23	354	7	30	97	99
V	4,6	147	1,3	5	41	87
Cr	3	35	0,8	3	9	97
Mn	7	253	2,0	13	69	104
Fe	536	9048	152	619	2483	105
Co	1,5	23	0,4	1,7	6	95
Ni	1,3	62	0,4	3	17	101
Cu	6	1819	3,2	19	538	105
Zn	7	1989	1,9	35	544	105
As	5	356	1,3	5	97	92
Se	3,2	78	0,9	1,7	22	71
Br	2,0	43	0,5	4	12	102
Ag	0,3	8	0,1	0,4	2,1	11
Cd	46	94	13	20	25	4
Sn	58	96	16	24	26	3
Sb	43	92	12	16	25	9
Ba	143	212	38	41	58	12
Pb	8,7	718	2,7	16	196	103

che unterhalb der Nachweisgrenze spiegeln sich in einer geringeren Anzahl von Messwerten wider. Da die RFA nicht die angesaugte Luft, sondern lediglich die abfiltrierten Feinstäube misst, ist für die Nachweisgrenze die Flächenbelegung des Filters entscheidend. Die Nachweisgrenze der Luftkonzentration hängt dann von dem angesaugten Volumen ab. Weil das Auswertesystem aber softwareseitig auf ein maximales Volumen von 32,7 m³ begrenzt ist, war es nicht möglich, durch Erhöhung der Pumpenleistung oder Verlängerung des Probenahmeintervalls bessere Nachweisgrenzen zu erzielen.

Die Korrelationsmatrix (Tab. 10) zeigt die Korrelationskoeffizienten der einzelnen Elemente untereinander. Nach DOERFFEL (1987) ist eine Korrelation zwischen zwei Elementen

auf dem 95%-Niveau signifikant, wenn bei einem Stichprobenumfang von 100 der Korrelationskoeffizient über 0,20 liegt. Da dieser wegen des großen Stichprobenumfanges so geringe Wert zu keiner verwertbaren Aussage führt, wurden in Tab. 10 zunächst alle Koeffizienten größer 0,75 markiert.

Betrachtet man die miteinander korrelierenden Elemente, so ergeben sich vier verschiedene Gruppen. Die erste mit den leichteren Elementen Al, K, Ca, Ti, Cr, Mn und Fe, die zweite mit Ni und V, die dritte mit Cu, As, Se, Sn und Pb sowie die vierte mit Co, Ba und Sb, bei denen überhaupt keine Korrelation mit einem anderen Element vorliegt. Bei letzteren sind, wie schon Tab. 9 zeigt, die meisten Werte nahe der Nachweisgrenze, weswegen sich die Korrelation mit anderen Elementen nicht durchführen lässt.

Eine Interpretation dieser Gruppen anhand der vorliegenden Daten ist aber nicht ohne weiteres möglich, da die Beziehung der Elemente untereinander nicht eindeutig ist. Oftmals liegt lediglich eine Dreiecksbeziehung und keine direkte Korrelation vor. Z. B. korreliert Ti mit Fe und Fe mit Zn jeweils mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,75. Ti und Zn jedoch haben lediglich einen solchen von 0,43. Auf Grund ihrer jeweiligen Korrelation mit Fe wurden sie derselben Gruppe zugeordnet, obwohl keine direkte Korrelation besteht.

Mit Hilfe der Faktorenanalyse sollte die Zahl der zu betrachtenden Faktoren (Gruppen) eindeutiger bestimmt werden. Das Ziel solch einer Analyse ist es, die Variation der einzelnen Komponenten (Elemente) durch möglichst wenige Faktoren auszudrücken. Zeigen die Messwerte zweier Elemente eine lineare Abhängigkeit voneinander, so lässt sich ihre Variation durch einen einzigen Faktor, die Linearkombination der beiden, beschreiben. Variieren mehrere Elemente in ähnlicher Weise, so lassen auch sie sich in einem einzigen Faktor zusammenfassen. Auf diesem Wege wird die Dimension der Ergebnismatrix so weit reduziert, dass idealerweise die Variation der Ergebnisse aller Elemente vollständig durch die Faktoren beschrieben wird.

Die Faktorladung in Tab. 11 zeigt für ein bestimmtes Element an, wie gut dieser Faktor die

Tab. 10: Korrelationsmatrix der Elemente der Luftstaubanalyse vom August/September 1999

	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sn	Sb	Ba	Pb
Al	1	0,70	0,63	0,87	0,10	0,42	0,71	0,62	0,43	0,30	0,17	0,37	0,32	0,25	0,35	0,09	0,14	0,37
K	0,70	1	0,50	0,80	0,03	0,31	0,58	0,54	0,32	0,16	0,18	0,32	0,40	0,24	0,31	0,09	0,12	0,42
Ca	0,63	0,50	1	0,77	0,30	0,70	0,88	0,85	0,56	0,51	0,31	0,69	0,39	0,31	0,41	0,15	0,19	0,52
Ti	0,87	0,80	0,77	1	0,05	0,51	0,77	0,75	0,49	0,25	0,24	0,43	0,41	0,28	0,38	0,17	0,13	0,46
V	0,10	0,03	0,30	0,05	1	0,37	0,50	0,46	0,39	0,92	0,27	0,65	0,23	0,35	0,18	-0,04	0,16	0,39
Cr	0,42	0,31	0,70	0,51	0,37	1	0,66	0,78	0,68	0,53	0,45	0,61	0,47	0,39	0,50	0,38	0,27	0,56
Mn	0,71	0,58	0,88	0,77	0,50	0,66	1	0,91	0,63	0,68	0,40	0,78	0,46	0,42	0,46	0,19	0,19	0,60
Fe	0,62	0,54	0,85	0,75	0,46	0,78	0,91	1	0,68	0,64	0,55	0,75	0,56	0,49	0,57	0,38	0,27	0,68
Co	0,43	0,32	0,56	0,49	0,39	0,68	0,63	0,68	1	0,52	0,36	0,51	0,40	0,38	0,46	0,21	0,20	0,49
Ni	0,30	0,16	0,51	0,25	0,92	0,53	0,68	0,64	0,52	1	0,37	0,72	0,34	0,46	0,33	0,02	0,23	0,49
Cu	0,17	0,18	0,31	0,24	0,27	0,45	0,40	0,55	0,36	0,37	1	0,39	0,81	0,89	0,76	0,34	0,43	0,72
Zn	0,37	0,32	0,69	0,43	0,65	0,61	0,78	0,75	0,51	0,72	0,39	1	0,50	0,39	0,48	0,14	0,28	0,72
As	0,32	0,40	0,39	0,41	0,23	0,47	0,46	0,56	0,40	0,34	0,81	0,50	1	0,86	0,83	0,19	0,39	0,93
Se	0,25	0,24	0,31	0,28	0,35	0,39	0,42	0,49	0,38	0,46	0,89	0,39	0,86	1	0,75	0,17	0,40	0,77
Sn	0,35	0,31	0,41	0,38	0,18	0,50	0,46	0,57	0,46	0,33	0,76	0,48	0,83	0,75	1	0,30	0,43	0,82
Sb	0,09	0,09	0,15	0,17	-0,04	0,38	0,19	0,38	0,21	0,02	0,34	0,14	0,19	0,17	0,30	1	0,32	0,22
Ba	0,14	0,12	0,19	0,13	0,16	0,27	0,19	0,27	0,20	0,23	0,43	0,28	0,39	0,40	0,43	0,32	1	0,39
Pb	0,37	0,42	0,52	0,46	0,39	0,56	0,60	0,68	0,49	0,49	0,72	0,72	0,93	0,77	0,82	0,22	0,39	1

Variation des jeweiligen Elementes beschreibt. Ein Ladung von eins bedeutet, dass der Faktor die Variation des Elementes vollständig beschreibt. Die erklärte Varianz (Erkl. Var) beschreibt den Anteil an der Gesamtvarianz aller Ergebnisse, die der jeweilige Faktor angibt.

Tab. 11: Faktorenanalyse der Ergebnisse der Luftstaubprobenahme im August/September 1999

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3
Al	0,88	0,08	-0,07
K	0,80	0,14	-0,21
Ca	0,82	0,18	0,30
Ti	0,95	0,14	-0,10
V	0,10	0,16	0,92
Cr	0,57	0,38	0,38
Mn	0,83	0,24	0,43
Fe	0,77	0,41	0,37
Co	0,54	0,30	0,39
Ni	0,30	0,25	0,87
Cu	0,12	0,90	0,12
Zn	0,49	0,35	0,64
As	0,29	0,89	0,04
Se	0,14	0,88	0,16
Sn	0,29	0,85	0,04
Sb	0,17	0,38	-0,12
Ba	0,05	0,56	0,05
Pb	0,39	0,80	0,24
Erkl. Var	31%	28%	16%

Die Faktorenanalyse liefert insgesamt drei Faktoren. Im ersten sind vertreten Al, K, Ca, Ti, Mn und Fe, die nach CHEREMISINOFF (1981) dem Grobstaub (> 2,5 µm) zuzuordnen sind. Ausgenommen ist hier nur Mangan, das in die Gruppe der variablen Elemente fällt und sich nicht allge-

mein Fein- oder Grobstaub zuordnen lässt. In der zweiten Gruppe finden sich Cu, As, Se, Sn und Pb, die vor allem Feinstaub-Elemente sind. In Tab. 12 sind die über die gesamte Probenahme gemittelten, auf Arsen normierten Elementverhältnisse für diese Elemente

Tab. 12: As-Elementverhältnisse

	gef.	NAUMANN	UWB-HH
Cu	4,98	5,7	9,8
As	1	1	1
Se	0,29	0,18	0,0052
Sn	0,35		
Pb	3,23	1,88	3,14

(gef.=gefunden) gegenübergestellt den Werten einer windrichtungsabhängigen Immissionsprobenahme mit Anpeilung der Norddeutschen Affinerie (NA) gemäß NAUMANN (1983) sowie denen einer Veröffentlichung der Umweltbehörde Hamburg (Uwb-HH, 1985). Es zeigt sich eine deutliche Übereinstimmung, so dass der zweite Faktor dem Einfluss der NA zugeordnet werden kann.

Der eindeutige Zusammenhang zwischen Vanadium und Nickel, welcher allein den Faktor 3 bestimmt, ist vor allem auf Abgase aus der Verbrennung von Rückstandsöl, auch Heizöl schwer (HOS) genannt, zurückzuführen. Die von STEIGER (1991) zusammengetragenen Werte zeigen, dass Ni/V-Elementverhältnisse, wie die hier gefundenen, die im gesamten gemittelten Verhältnis ca. 0,5 betragen, dem Verhältnis in HOS entsprechen. Sowohl Vanadium als auch Nickel sind natürliche Bestandteile aller Ölprodukte (Benzin, Diesel, Heizöl und Schweröl) und kommen daher bei jeder Verbrennung im Abgas vor, sowohl im Kraftfahrzeugverkehr als auch im Hausbrand. Wobei allerdings die höher raffinierten Produkte im allgemeinen deutlich weniger enthalten, da die Metalle in der Regel im Destillationssumpf verbleiben, so dass die Hauptquelle HOS ist und damit als Quellort eher Grossfeuerungsanlagen in Frage kommen. Schon REICH (1984) fand bei Immissionsprobenahmen in Hamburg Ni/V-Verhältnisse, die den jetzt gefundenen entsprechen.

Korreliert man die Messwerte eines Elementes untereinander und berechnet das Bestimmtheitsmaß aufeinanderfolgender Werte, so ergibt sich Abb. 10. Bei einer Verschiebung von eins wird jeder Messwert mit dem jeweils darauffolgenden korreliert, bei einer Verschiebung von sechs ist jeder Wert mit dem sechs Messperioden später auftretenden zu korrelieren. Sechs Messperioden entsprechen 24 Stunden.

Direkt aufeinander folgende Werte (Verschiebung 1) zeigen wegen der zeitlichen Nähe immer eine hohe Korrelation miteinander. Eine Korrelation weiter auseinanderliegender Werte ist ein Zeichen für periodisch wiederkehrende Immissionssituationen, wie sie bei Calcium, das im Grobstaub vorliegt, durch Aufwirbelungen z.B. aus dem Straßenverkehr vorkommen

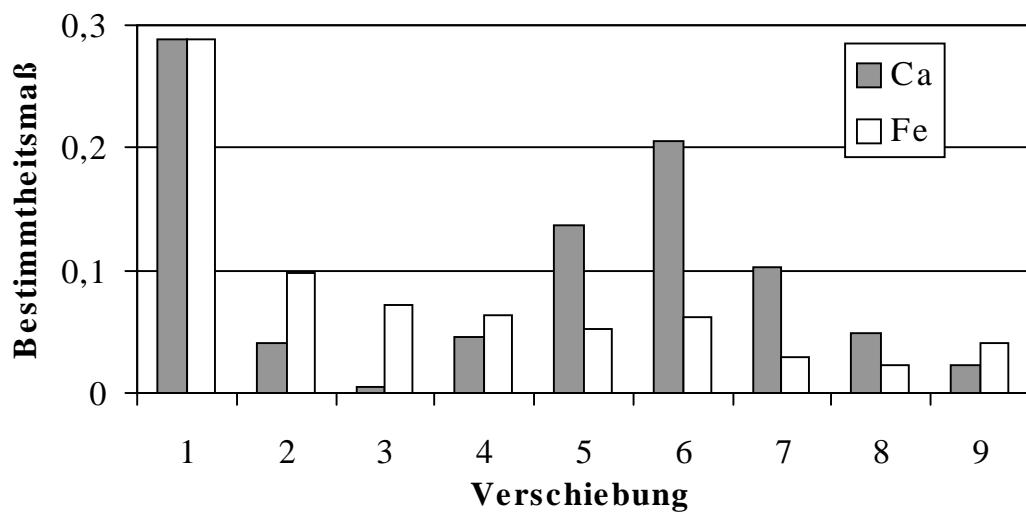


Abb. 10: Bestimmtheitsmaß der Korrelation aufeinanderfolgender Messwerte eines Elementes

können. Eisen ist zwar ebenfalls dem Grobstaub zuzuordnen und korreliert auch laut Tab. 10 mit Calcium, die Eisen-Werte untereinander zeigen aber keine erkennbare Periodizität, die auf eine täglich wiederkehrende Immissionsituation schließen ließe.

3.3.1 Korrelation der Ergebnisse mit den Messungen an Betastaubmeter-Proben

Zur Absicherung der Probenahme wurde parallel zur Beprobung mit dem X-DUST auch eine Probenahme mit einem von unserem Arbeitskreis beschafften Betastaubmeter F-703 der Firma VEREWA/DURAG (Hamburg) durchgeführt. Dieses lief ebenfalls mit einem Probenahmeintervall von 4 h zeitlich parallel zur Probenahme mit dem X-DUST. Der Volumenstrom wurde durch einen geräteinternen Bypassregler automatisch auf einen konstanten Wert von ca. 3 m³/h eingestellt. Zur exakten Bestimmung des gefilterten Volumens wurde während eines Tages das Probenahmenvolumen mit Hilfe einer Gasuhr bestimmt. Es lag bei 10,6 m³ pro Filter, was einem Volumenstrom von 2,65 m³/h entspricht. Gesammelt wurde auf dem gleichen Quarzfaser-Filterbandtyp, der auch im X-DUST Verwendung fand.

Die so erhaltenen Filterproben wurden ausgestanzt und am Labor-Spektrometer SPEC-

Tab. 13: Korrelation der Ergebnisse des X-DUST mit den RFA-Nachmessungen der Proben aus dem Betastaubmeter

	r^2	Steigung	Anzahl
Al	0,7366	1,31	104
K	0,8340	1,30	105
Ca	0,8477	1,37	105
Ti	0,8435	1,51	99
V	0,8150	0,85	87
Cr	0,4217	1,04	97
Mn	0,8310	1,22	91
Fe	0,9017	1,28	105
Co	0,0703	0,65	95
Ni	0,6571	1,06	101
Cu	0,9815	1,39	105
Zn	0,9252	1,22	104
As	0,9858	1,22	73
Se	0,9651	1,12	71
Cd	0,7854	1,01	4
Sn	0,9762	2,11	3
Sb	0,7135	3,29	9
Ba	0,3648	3,67	12
Pb	0,9625	1,13	103

TRO X-LAB der Firma SPECTRO A.I. (Kleve) vermessen. In Tab. 13 sind die Ergebnisse der Probenahme durch das X-DUST-Gerät mit der Probenahme durch das Betastaubmeter korreliert. Während die Grobstaubelemente Al, K, Ca, Ti und Fe Bestimmtheitsmaße eher unter 0,9 zeigen, liegen die Werte für die Feinstaubelemente Cu, As und Pb deutlich über 0,95. Das nicht eindeutig einer bestimmten Größenfraktion zuzuordnende Zn nimmt eine Mittelstellung ein. Dies zeigt, dass eine repräsentative und vergleichbare Probenahme für Grobstaubelemente nicht ohne weiteres möglich ist. Bereits Unterschiede in der Anströmung des Probenahmekopfes, bedingt durch den räumlichen Abstand der Probenahmestellen, führen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Bei einem Bestimmtheitsmaß von 0,85 ist aber für die über 100 untersuchten Proben nichtsdestoweniger eine eindeutige Korrelation festzustellen.

Die für alle Elemente fast durchgängig über 1 liegende Steigung deutet auf einen systematischen Fehler bei der Konzentrationsbestimmung hin. Korreliert wurden hier die jeweils

in ng/m^3 umgerechneten Konzentrationen. Das für diese Umrechnung notwendige Volumen konnte beim Betastaubmeter nicht kontinuierlich erfasst werden, sondern wurde während einer kurzen Periode repräsentativ ermittelt. Daher konnten nachträgliche Veränderungen der Saugleistung der Pumpe oder Schwankungen des Filterwiderstandes nicht erkannt und berücksichtigt werden.

3.3.2 Korrelation der Ergebnisse des X-DUST mit dem X-LAB

Zum Vergleich der Kalibrierungen des X-DUST und des Labor-Spektrometers X-LAB wurden die mit dem X-DUST gesammelten Proben ausgestanzt und dann im Labor vermessen. Für die in Tab. 14 aufgeführten Elemente, die bei beiden Geräten deutlich oberhalb der Nachweisgrenze liegen, ist jeweils ein hohes Bestimmtheitsmaß zu erkennen.

Tab. 14: Korrelation der Nachmessungen am X-LAB mit den Ergebnissen des X-DUST

	r^2	Steigung	Anzahl
K	0,8929	1,04	101
Ca	0,9091	0,97	101
Ti	0,9031	1,16	98
V	0,9155	1,26	25
Mn	0,8816	0,81	74
Fe	0,9338	0,98	101
Cu	0,8871	0,30	100
Zn	0,9209	1,09	101

3.3.3 Korrelation der RFA-Ergebnisse mit der ICP-MS

Zur Überprüfung der mit der Röntgenfluoreszenz ermittelten Werte wurden die ausgestanzten Filter nasschemisch aufgeschlossen (s. Kap. 2.2.1) und die Lösungen mittels ICP-MS vermessen. Tab. 15 zeigt die Korrelation der jeweils auf ng/cm^2 umgerechneten Werte. Für alle Elemente liegt eine gute Übereinstimmung vor, ausgenommen für Ba, dessen Konzentration in der Nähe der Nachweisgrenze liegt.

Tab. 15: Korrelation der Ergebnisse der mittels ICP-MS gemessenen Aufschlüsse mit den jeweiligen Messwerten der RFA (X-LAB)

	r^2	Steigung	Anzahl
Al	0,6817	0,80	16
Ca	0,6256	0,99	20
Ti	0,8906	1,15	20
Mn	0,9450	1,18	20
Fe	0,9652	1,34	20
Ni	0,8409	0,62	19
Cu	0,9509	1,15	19
Zn	0,9694	1,16	16
Ba	0,1072	0,56	20
Pb	0,9940	1,11	20

Für die Elemente Calcium, Eisen und Nickel sind die Korrelationen der Werte in Abb. 11 graphisch dargestellt. Um die einheitliche Darstellung in einem Diagramm zu ermöglichen, wurden die jeweils mit der RFA und der ICP-MS erhaltenen Messwerte auf das Gesamtmaximum aller sowohl mit der RFA als auch mit der ICP-MS erhaltenen Werte eines Elementes normiert.

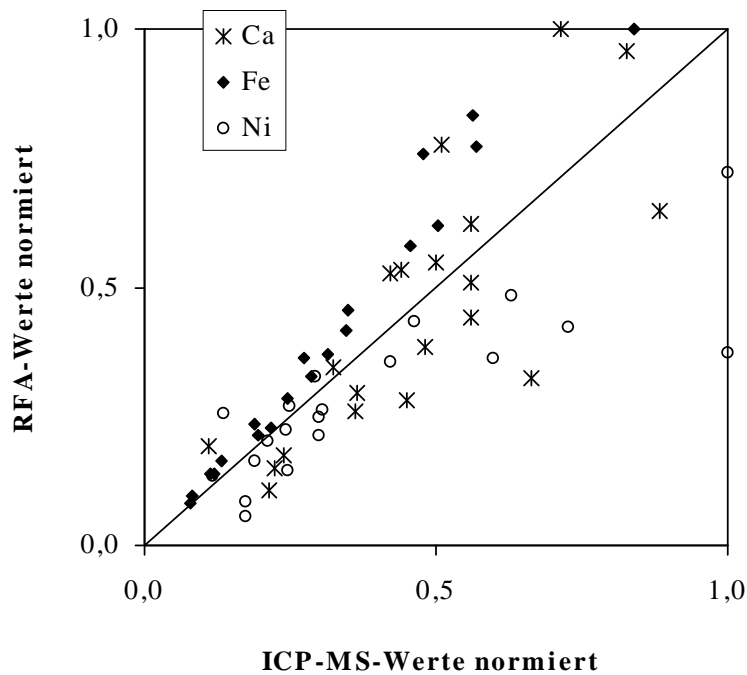


Abb. 11: Korrelation der auf das jeweilige Maximum normierten Ergebnisse der ICP-MS mit den jeweiligen Messungen an der RFA

Exemplarisch wurde hier Eisen für diejenigen Elemente mit guter Korrelation, aber leicht erhöhter Steigung, sowie Calcium für die Elemente nahe der Nachweisgrenze ausgewählt, die zwar auch eine Steigung von eins besitzen, aber keine so gute Korrelation haben.

4 Kalibrierung für kleine Gesteinsprobenmengen

In einem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projekt über Steinerfall und -konservierung, das sich mit den Verwitterungsphänomenen an Kulturbauten beschäftigte, sollten verschiedenartige Gesteinsproben analysiert werden. Insgesamt stand jeweils nur wenig Probenmaterial zur Verfügung, da zum einen aus Gründen des Substanzerhaltes lediglich eine kleine Probenmenge genommen werden durfte und zum anderen mit dieser Probe verschiedene Arbeitsgruppen Analysen durchführen sollten. Daher sollte die zerstörungsfreie Röntgenfluoreszenzanalyse zur Elementbestimmung eingesetzt werden, um anschließend mit der Probe noch weitere Analysen durchführen zu können.

Zur Messung geringer Probenmengen mit der Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist eine spezielle Probenpräparation notwendig. Es gibt grundsätzlich zwei Präparationsarten, die genutzt werden, um im Verlauf der Auswertung eines Röntgenfluoreszenzspektrums Elementgehalte mit statistischen Methoden berechnen zu können. Bei Annahme einer unendlich dicken Schicht, das entspricht – je nach Dichte und mittlerer Ordnungszahl der untersuchten Probe – 5 mm bei Gestein bis zu 4 cm bei Kohle (WILLIS, 1991), kann bei den Berechnungen von Null bis Unendlich integriert werden. Dünnere Schichten stellen eine intermediäre Schicht dar, wie sie z.B. bei einer Lithiumtetraborat-Schmelze mit einer Dicke von 3–5 mm vorliegt. Diese sind zwar schwieriger zu berechnen, da aber die unbekannte Substanz den geringeren Teil der Messprobe ausmacht, es werden 0,5–0,8 mg Probe mit 3–5 g Lithiumtetraborat geschmolzen, und außerdem durch die Schmelze eine homogene Matrix vorliegt, ist eine numerische Lösung möglich. Bei einer unendlich dünnen Schicht wird dagegen für die Fluoreszenzstrahlung von keinerlei Interferenzen, Störungen oder Sekundäreffekten durch umliegende Atome ausgegangen, die Impulse sind linear zur Konzentration und hängen nicht von der umgebenden Matrix ab.

Die am häufigsten verwendete Probenpräparationsmethode zur Bestimmung der Elementgehalte in Gesteinsproben ist das Herstellen einer Presstablette, dabei wird die feingemahlene

Probe zusammen mit einem organischen Bindemittel (ca. 1 g) unter hohem Druck (10–15 bar) gepresst. Die dafür benötigte Gesamtprobenmenge liegt bei etwa 4–5 g (SPECTRO A.I.); bei der Auswertung wird von einer unendlich dicken Schicht ausgegangen. Verwendet man dagegen Schmelztabletten, so sinkt der Probenverbrauch auf etwa 0,5–0,8 g. Um die Menge noch weiter reduzieren zu können, wobei bei der Auswertung zum Modell der unendlich dünnen Schicht übergegangen werden kann, war die Erarbeitung einer völlig neuen Probenpräparationstechnik notwendig (HARMEL et al., 1999).

Da für das SPECTRO X-LAB bereits erfolgreich Kalibrierungen zur Bestimmung von Aerosolen auf Filtern erarbeitet worden waren (HAUPT (1999) und SCHÄFER (1999)), sollte darauf aufbauend eine Kalibrierung für Gesteinstäube erstellt werden. Während bei Aerosolen lediglich die Flächenbelegung des Filters in ng/cm^2 bestimmt werden muss, weil daraus dann über das beprobte, durch den Filter geflossene und per Gasuhr gemessene Volumen die Luftkonzentration hervorgeht, interessiert bei Gesteinen der Elementgehalt in mg/kg (= ng/mg). Dieser lässt sich aus der von der RFA gelieferten Elementflächenbelegung (ng/cm^2) nur mit Hilfe der absoluten Belegung des Filters mit Probe in mg/cm^2 errechnen. Zur Bestimmung dieser Belegung ist eine präzise Arbeitsweise unumgänglich, da die Probenmenge etwa 2 mg beträgt, die sich auf eine Filterfläche von ca. 12 cm^2 verteilt. Fordert man für diesen Schritt eine Genauigkeit von 1%, so bedeutet dies für die Wägung eine maximale Standardabweichung von $\pm 20 \mu\text{g}$.

4.1 Filterwägung

Für alle Filterwägungen wurde eine Präzisionswaage der Firma SARTORIUS (Göttingen) vom Typ M5P-000V001 eingesetzt, die speziell für Filterwägungen als Waagschale einen FARADAYSchen Käfig von 125 mm Durchmesser und 1,5 mm Höhe besitzt, in den die Filter hineingelegt werden. Die Waage verfügt über drei verschiedene Wägebereiche, bis 500 mg, bis 1000 mg und bis 2000 mg, mit jeweils unterschiedlicher Anzeigenauigkeit (0,001/0,002/

0,005 mg). Die maximale Belastbarkeit liegt bei 5000 mg, die mit Hilfe von Taragewichten erreicht werden kann. Die Standardabweichung ist angegeben mit $\pm 0,001/0,002/0,003$ mg.

4.1.1 Waagenüberprüfung

Die Angabe des Herstellers zur Standardabweichung wurde für den im Folgenden für alle Filterwägungen verwendeten kleinsten Wägebereich bis 500 mg mit Kalibriergewichten der Firma AUGUST SAUTER KG (Ebingen) überprüft. Vier verschiedene Gewichte, 200 mg, 100 mg, 40 mg und 2 mg, wurden innerhalb eines Zeitraums von drei Monaten an 24 verschiedenen Tagen gewogen. Den Mittelwert und die erzielte Standardabweichung sowie das Minimum und Maximum der Wägungen zeigt Tab. 16a. Die Standardabweichung von 2–3 μg für die hier gewogenen Kalibriergewichte ist zwar doppelt so hoch wie angegeben, aber trotzdem als gute Übereinstimmung zu betrachten.

Tab. 16a: Standardabweichungen der Kalibriergewichte [mg]

Mittel	Min	Max
$199,975 \pm 0,003$	199,971	199,988
$99,991 \pm 0,002$	99,988	99,994
$49,953 \pm 0,002$	49,949	49,958
$1,385 \pm 0,003$	1,380	1,390

Tab. 16b: Abhängigkeit der Wägung von der Position des Kalibriergewichtes auf der Waagschale [mg]

Links	$99,992 \pm 0,001$
Mitte	$99,986 \pm 0,002$
Rechts	$99,979 \pm 0,001$

Da der FARADAYSche Käfig mit einem Durchmesser von 125 mm relativ groß ist für die zu wägenden 50 mm-Filter, wurde mit Hilfe eines Kalibriergewichtes auch die Abhängigkeit des Gewichtes von der Position auf der Waagschale bestimmt. Fünfmal hintereinander wurde ein 100 mg-Kalibriergewicht jeweils auf der linken Seite, in der Mitte und auf der rechten Seite der Waagschale gewogen. Wie in Tab. 16b zu sehen, unterscheiden sich die Mittelwerte signifikant voneinander, da die Standardab-

Tab. 17: Membranfilterwägung [mg]

$111,197 \pm 0,019$
$104,898 \pm 0,010$
$106,430 \pm 0,025$
$107,387 \pm 0,028$
$105,990 \pm 0,052$
$101,280 \pm 0,039$
$104,276 \pm 0,028$
$101,255 \pm 0,023$

weichungen, wie oben schon gezeigt, sehr niedrig sind. Für alle nachfolgenden Wägungen wurde daher das Wägegut zentriert auf die Waagschale gelegt.

Während es kein Problem darstellt, mit den sehr gut leitenden und inerten Kalibriergewichten die vom Hersteller angegebenen Standardabweichungen zu erreichen, sind die Abweichungen für Membranfilter wegen ihrer Anfälligkeit hinsichtlich elektrostatischer Aufladung trotz FARADAYSchem Käfig deutlich höher. Tab. 17 zeigt die Ergebnisse der Wägung von acht exemplarisch ausgewählten Cellulosenitrat-Membranfiltern, die jeweils fünfmal gewogen wurden. Die Standardabweichungen von 10–52 µg liegen weit über den Angaben des Waagenherstellers, die allerdings explizit für nicht elektrostatisch geladene Wägegüter gelten.

4.1.2 Luftfeuchteabhängigkeit

Da die verwendeten Filter (Cellulosenitrat-Membranfilter der Firma SARTORIUS (Göttingen), Durchmesser 50 mm, mittlere Porengröße 0,45 µm, sowie Cellulose-Mischester-Membranfilter ME 25 von SCHLEICHER & SCHÜLL (Dassel) gleichen Durchmessers und gleicher Porengröße) während der Probenpräparation (s. Kap. 4.2 und Kap. 4.3) angefeuchtet werden, müssen sie für die Differenzwägungen vor- und hinterher entsprechend konditioniert werden. Dazu werden sie nach Herstellerangaben für zwei Stunden bei 95 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend im Exsikkator über Kieselgel zum Abkühlen gelagert. Nahm man sie danach aus dem Exsikkator (relative Feuchte kleiner 10%) heraus und legte sie sofort auf die Waage (relative Luftfeuchte im Raum betrug 27%), ergab sich ein Verlauf, wie in Abb. 12 skizziert. Die Filtermasse stieg zunächst innerhalb von zehn Minuten von 85,34 mg auf 85,74 mg, um dann langsam gegen einen Grenzwert von 85,78 mg zu streben. Die Änderung der Anzeige der Waage war dabei am Anfang so rasant, dass ein Ablesen auf drei Stellen nach dem Komma nicht möglich war, da die Massenanzeige der Waage nicht zum Stillstand kam.

Lagerte man den Filter einige Zeit in einem Exsikkator über gesättigter Kaliumbromid-

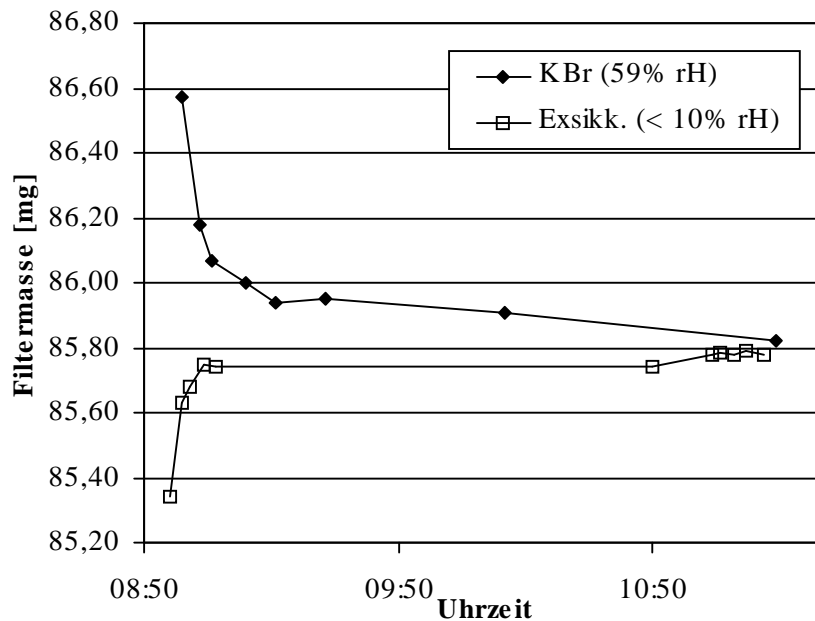


Abb. 12: Änderung der Filtermasse bei Luftfeuchteanpassung auf 27%r.F.

Lösung (relative Feuchte 58%) und legte ihn dann auf die Waage, zeigte sich erwartungsgemäß der umgekehrte Verlauf. Von 86,57 mg sank die Masse auf 85,94 mg, um sich dann 85,82 mg zu nähern. Für alle Wägungen wurden daher die Filter etwa 2 Stunden in der zur Aufbewahrung dienenden Petrischale an der Umgebungsluft stengelassen. Auch sollte der Wägeraum in der Waage die gleiche Luftfeuchte haben wie die Umgebungsluft, da es ansonsten zu Beginn einer Wägeserie zu Verfälschungen der Ergebnisse kommen kann.

Weil die Filtermasse von der Luftfeuchtigkeit abhängt, wurde über einen Zeitraum von einem Jahr, jeweils begleitend, der gleiche Satz 50mm-Membranfilter insgesamt 30mal gewogen. Die relativen Luftfeuchten lagen dabei in einem Bereich von 30–74%. Die lineare Abhängigkeit der Filtermasse von der Luftfeuchte zeigt Abb. 13 für einen Filter von SCHLEICHER & SCHÜLL (S&S (5x)) sowie von SARTORIUS (Sar I). Beide Regressionsgeraden haben das gleiche Bestimmtheitsmaß von 0,96, was einer guten Linearität entspricht. Die Steigungen allerdings unterscheiden sich deutlich. Die Filtermasse erhöht sich bei einer Zunahme der Luftfeuchte von 1% um 31 μg bei dem SARTORIUS-Filter und um 40 μg beim Filter von SCHLEICHER & SCHÜLL.

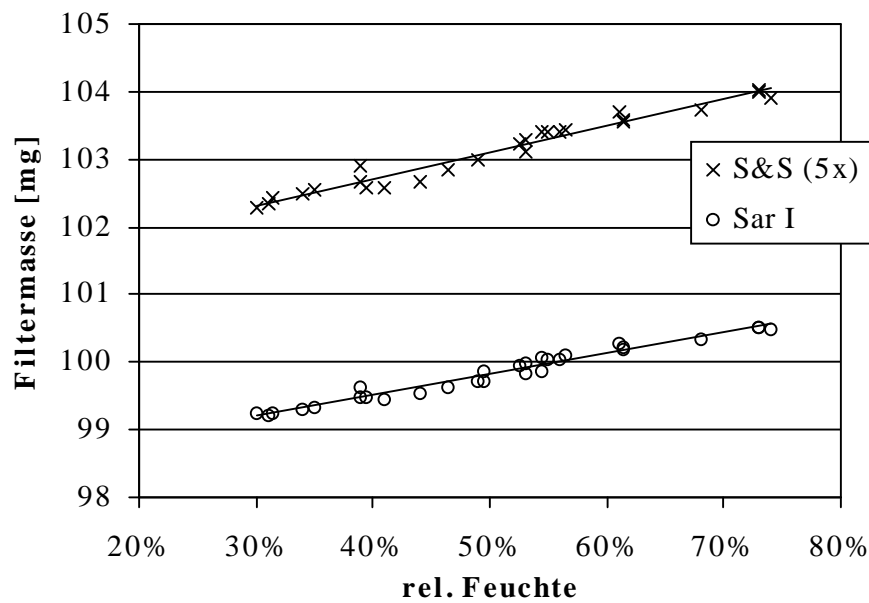


Abb. 13: Luftfeuchteabhängigkeit der Filtermasse zweier Membranfilter verschiedener Hersteller

Inklusive dieser beiden Filter wurden über den gesamten Zeitraum bei jedem der 30 Durchgänge jeweils sechs verschiedene Membranfilter gewogen. Zwei unbelegte Filter von SCHLEICHER & SCHÜLL, einer davon jeweils nur einmal (S&S), der andere bei jedem Durchgang jeweils fünfmal (S&S (5x), s. auch Abb. 13). Zwei belegte Filter, ebenfalls von SCHLEICHER & SCHÜLL, einer mit 5,88 mg Gesteinsmehl belegt und mit 1,5 mg Polyvinylalkohol (PVA) fixiert (S&S 5,88mg), der zweite nur mit 1,5 mg PVA (S&S PVA), sowie zwei unbelegte Filter von SARTORIUS (Sar I (s. auch Abb. 13), Sar II). Wie Tab. 18 zeigt, unterscheiden sich die Steigungen der Luftfeuchtegeraden der Filter von SCHLEICHER & SCHÜLL und SARTORIUS mit einer Differenz von $9 \mu\text{g}/\%r.F.$ signifikant voneinander, während die Filter desselben Herstellers untereinander nahezu identisch sind. Der fünfmal gewogene Filter zeigt dabei keine Verbesserung der Genauigkeit gegenüber dem jeweils nur einmal gewogenen. Auch der parallel gewogene Quarzfaserfilter MK 370 hat eine deutlich andere Steigung als die anderen Membranfilter. Die Art des Filtermaterials spielt damit eine entscheidende Rolle bei der Abhängigkeit der bestimmten Masse von der Luftfeuchte. Eine eventuelle Luftfeuchtekorrektur der Filtermasse muss also für jeden Filtertyp individuell erfolgen. Vergleicht man die Steigun-

gen der Regressionsgeraden für die Luftfeuchteabhängigkeit der Filtermasse der belegten und unbelegten Filter von SCHLEICHER & SCHÜLL, so zeigen die belegten eine etwas größere Empfindlichkeit als die unbelegten. Die Differenz in der Steigung von etwa $2 \mu\text{g}/\%r.F.$ ergibt bei einer Luftfeuchtedifferenz von 10% und einer mittleren Belegung von 2 mg aber nur einen systematischen Fehler von ca. 1%.

Tab. 18: Vergleich der Steigungen der Kalibriergeraden für die Luftfeuchteabhängigkeit und Vergleich der Standardabweichungen der Massenmittelwerte über alle Messungen für verschiedene Membranfilter und einen Quarzfaserfilter

Filterart ^a	Steigung der Geraden [mg/%]	Mittelwert [mg]	Mittelwert korrigiert (50% r.F.) [mg]
S&S	$0,0392 \pm 0,0012$	$110,934 \pm 0,507$	$110,914 \pm 0,079$
S&S (5x)	$0,0395 \pm 0,0016$	$103,118 \pm 0,543$	$103,099 \pm 0,104$
S&S 5,88mg	$0,0410 \pm 0,0014$	$105,110 \pm 0,526$	$105,088 \pm 0,092$
S&S PVA	$0,0428 \pm 0,0016$	$104,491 \pm 0,552$	$104,468 \pm 0,107$
Sar I	$0,0309 \pm 0,0011$	$99,833 \pm 0,401$	$99,816 \pm 0,070$
Sar II	$0,0304 \pm 0,0011$	$100,078 \pm 0,395$	$100,061 \pm 0,072$
MK 370	$0,0110 \pm 0,0009$	$71,215 \pm 0,087$	$71,214 \pm 0,023$

^a S&S: Schleicher & Schüll; Sar: Sartorius; MK 370: Quarzfaserfilter; PVA: Polyvinylalkohol

Ebenfalls in Tab. 18 sind Mittelwert und Standardabweichung der gewogenen Filtermassen über das gesamte Jahr hinweg und auch die mit Hilfe der angegebenen Steigung auf die mittlere relative Luftfeuchte während der Wägungen (50% r.F.) korrigierten Werte aufgeführt. Da die Filtermasse wie in Abb. 13 gezeigt von der relativen Feuchte abhängt, sinkt die Standardabweichung beim Übergang zu den um die Luftfeuchte korrigierten Werte deutlich, sie erreicht aber nicht den bei einer einfachen Wägung möglichen Bereich (s. Tab. 17). Legt man eine mittlere Belegung von 2 mg zu Grunde, so ergibt sich bei der erreichbaren Standardabweichung von 70–100 μg ein Fehler von ca. 5% für eine einzelne Wägung. Da die Bestimmung der Belegung aber aus zwei voneinander unabhängigen Wägungen besteht, der des unbelegten und der des belegten Filters, ergibt sich der Gesamtfehler der Wägung aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu 7%.

4.2 Aufbringung als luftgetragener Staub

In den letzten Jahren waren Kalibrierungen des SPECTRO X-LAB-Gerätes mit filtergetragenen Stäuben von HAUPT (1999) und SCHÄFER (1999) sowohl für auf Quarzfasermaterial gesammelte Emissionsstaubproben als auch für auf Membranfiltern beprobte Luftstaubproben erfolgreich durchgeführt worden, wobei jeweils dünne Staubschichten aufgebracht worden waren. Daher sollte bei der zu entwickelnden Kalibrierung für die Analyse kleiner Gesteinsprobenmengen zunächst eine Probenpräparation verwendet werden, die der Herstellung der selbst hergestellten künstlichen Standards für obige Kalibrierungen gleich. Die dazu verwendete Apparatur wurde zunächst ähnlich der von SARVER (1996) gebaut (s. Abb. 14a).

4.2.1 Belegungsapparatur für trockenen Staub

Das feingemahlene Gesteinsmehl wird in den unteren Teil der Apparatur in Abb. 14a durch die Öffnung für die Luftzuführung mit Hilfe eines Trichters eingebracht. Nach Einschalten der Pumpe (Leistung unbelastet: 100 L/min) soll der Luftstrom, der durch die Kapillare und die Fritte fließt, das Gesteinsmehl aufwirbeln. Der Volumenstrom beträgt insgesamt, bedingt durch die Strömungswiderstände, 35 L/min. Dazu trägt die Kapillare mit 24 L/min und die Fritte mit 11 L/min bei. Der Luftstrom durch die Fritte ist dabei allerdings so diffus, dass Teile der eingebrachten Probe in der Fritte haften bleiben. Die Volumenströme wurden jeweils mit dem kalibrierten Rotameter L63 der Fa. ROTA Apparate- und Maschinenbau Dr. Hennig GmbH & Co. KG (Wehr) bestimmt.

Das entstandene Aerosol wird dann unter weiterer Vermischung durch das Rohr (Innendurchmesser: 30 mm, Länge: ca. 40 cm) transportiert und der Staub schließlich auf dem Membranfilter abgeschieden. Dadurch dass der Filter mit der Belegung nach oben liegt, wird ein Verlust an Probenmasse vermieden, indem die gesamte über den Bogen beförderte Masse vollständig auf dem Filter niedergeschlagen wird. Durch die in dem Bogen herrschende Fliehkraft ist die Belegung des Filters aber nicht homogen, sondern hat einen Gradienten

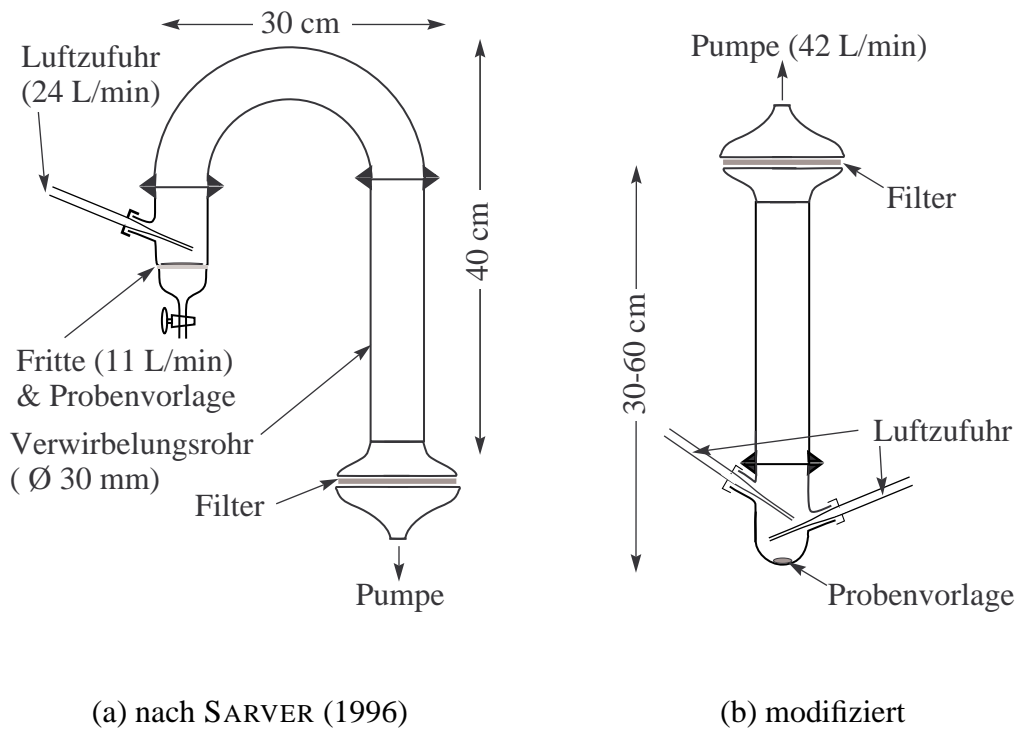


Abb. 14: Schema der Belegungsapparaturen für luftgetragene Stäube

nach außen hin, so dass die Vermessung des Filters in der RFA zu keinen reproduzierbaren Ergebnissen führte.

Deshalb wurde eine etwas modifizierte Apparatur getestet (Abb. 14b). Durch ihren geraden Aufbau setzt sie den aufgewirbelten Staub keinerlei Fliehkräften aus. Zudem ist durch den zweiten Einlass die Verwirbelung des Gesteinsmehls wesentlich verbessert und durch den ebenen Glasboden leicht zu erkennen, ob noch Reste der Probe nicht verwirbelt sind. Auch wird die Reinigung durch die glatte Oberfläche der Probenvorlage wesentlich vereinfacht; sie kann problemlos mit einem sauberen, fusselfreien Tuch ausgewischt werden.

Der gerade Aufbau führt zu einer sehr homogenen Belegung des Filters, die Rohrlänge wurde zwischen 30 und 60 cm variiert, was aber keinen Einfluss auf das Ergebnis zeigte. Der Gesamtvolumenstrom in dieser Apparatur beträgt 42 L/min, jede Kapillare trägt dazu mit jeweils dem halben Volumenstrom bei. Die Belegungszeit beträgt im Ganzen ca. eine Minute,

danach ist der gesamte Staub aufgewirbelt und teilweise auf dem Filter abgeschieden (s. auch Tab. 19). Allerdings ist die Partikelgröße, die noch auf dem Filter abgeschieden wird, dadurch begrenzt, dass der Filter mit der Belegung nach unten im Filterhalter fixiert ist. Die größten Teilchen, die noch am Filter haften, sind, wie in Abb. 15a und b zu sehen, etwa 20 μm groß. REM-Aufnahmen zeigen, dass auf dem Filter eine dünne homogene Schicht vorliegt, deren RFA-Messung nahezu problemlos mit dem Modell für unendlich dünne Schichten ausgewertet werden kann, wenn von den leichten Elementen Natrium und Magnesium abgesehen wird, die allein schon wegen der vorhandenen Korngröße nur eine abgeschwächte Fluoreszenzstrahlung zeigen.

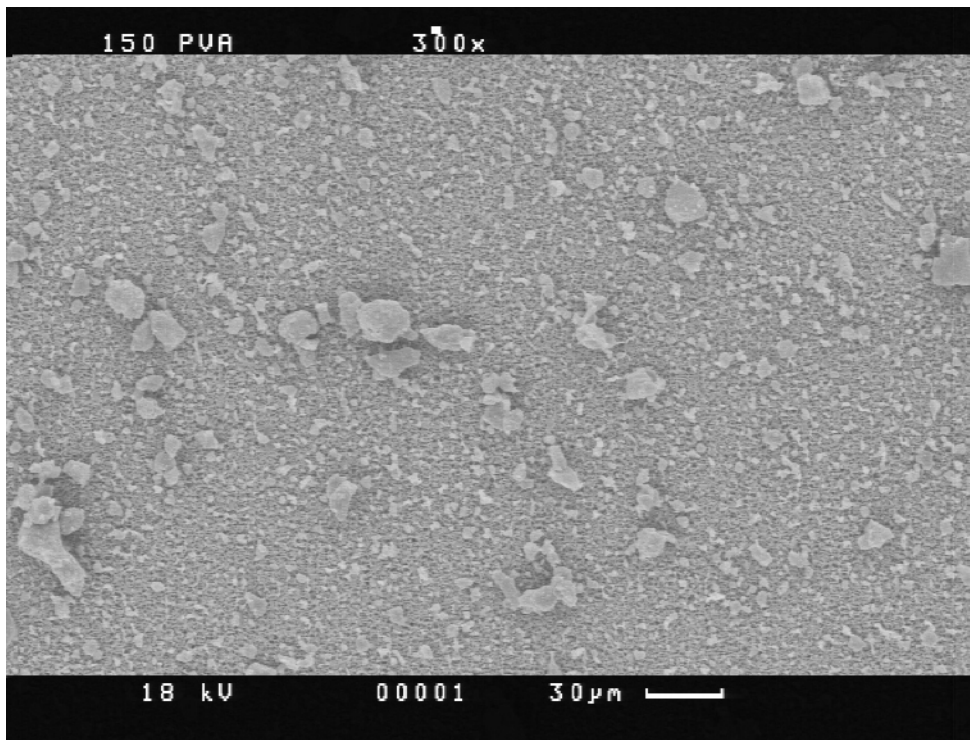
Eine mögliche Verbesserung der Adhäsionskräfte z.B. durch Anfeuchten der Filter ist aber nicht möglich, da sich hierdurch der Gasdurchfluss stark vermindern würde, so dass keine Aufwirbelung der Probe mehr stattfände.

Der aufgewirbelte Staub haftet teilweise an der Glaswand der Apparatur. Die in Tab. 19 angegebenen Wiederfindungen sind berechnet aus der Einwaage an Gesteinsmehl in die Apparatur (etwa 5–7 mg) und der Differenzwägung aus belegtem und unbelegtem Filter. Der mittlere Verlust an Probe in der Belegungsappara-

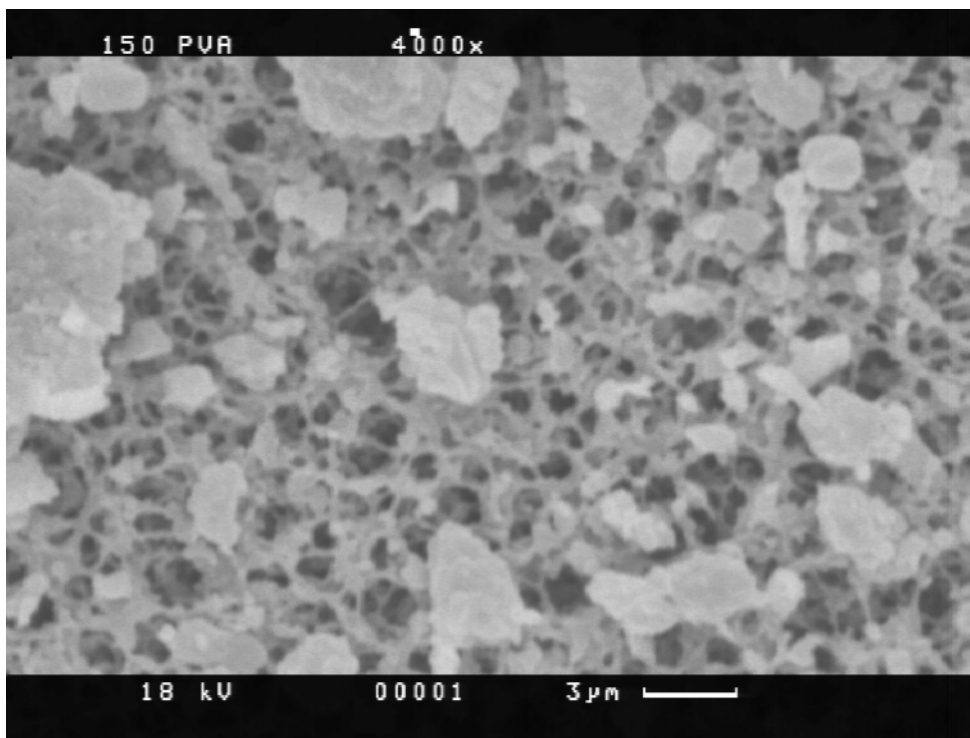
Tab. 19: Wiederfindung bei trockener Staubbelegung

	Min	Max	Mittel
SAN	7%	69%	43%
RGS	5%	48%	28%
NBS 2704	9%	30%	17%
BCR 142	3%	19%	10%

tur ist abhängig von der Art der Probe. Bei Sander Schilfsandstein (SAN) bleiben im Mittel (21 Proben) 57% an der Wandung haften, während bei Regensburger Grünsandstein (RGS) 72% verlorengelassen (11 Proben). Bei zwei verwendeten Standardreferenzmaterialien des amerikanischen National Bureau of Standards (NBS) und des europäischen Bureau Community of References (BCR) (je sechs Proben) tritt ein noch größerer Verlust auf, NBS 2704 mit 83% und BCR 141 mit 90%. Dabei ist der Verlust an Probenmaterial am Anfang einer Belegungsreihe, bei der mehrere gleichartige Filter beaufschlagt werden, höher als am Schluss. Der erste Filter wird, bei gleicher Einwaage, mit deutlich weniger Probe belegt als die anderen, da



(a) 300fache Vergrößerung



(b) 4000fache Vergrößerung

Abb. 15: REM-Aufnahmen eines mit der Apparatur nach Abb. 14b mit ca. 2 mg Referenzstaub belegten und mit PVA fixierten Membranfilters

die Apparatur bei Belegung von Filtern mit der gleichen Gesteinsprobe zwischendurch nicht ausgewischt wird. Die neue Probe wird, ohne die Apparatur zu öffnen, durch die Öffnung für die Luftzuführung mit Hilfe eines Trichters eingebracht. Für die Belegung mit einer neuen Gesteinsart wird die Apparatur zerlegt und vollständig gereinigt, wodurch dann wieder die Adsorptionsplätze an der Wandung freigelegt werden.

4.2.2 Fixierung der Staubbelegung

Für eine exakte Bestimmung des Elementgehaltes der zu analysierenden Probe ist es unabdingbar, die genaue Belegung des zu messenden Filters zum Zeitpunkt der Messung zu kennen. Da die RFA den Elementgehalt pro Flächeneinheit (ng/cm^2) als Ergebnis liefert, ist es für eine Bestimmung des Elementgehaltes (mg/kg) des Staubes auf dem Filter notwendig, die Staubbelegung pro Flächeneinheit (mg/cm^2) zu bestimmen. Der zu analysierende Filter muss daher nach Möglichkeit in exakt dem Zustand an der RFA gemessen werden, wie er auch gewogen wurde. D.h. nach der Wägung darf an der Belegung des Filters keine Veränderung mehr vorkommen. Die Aufbringung als trockener Feinstaub bedingt allerdings eine sehr lockere Belegung; es ist also eine Fixierung notwendig, die vor der Wägung durchgeführt werden muss, da ansonsten schon durch die Handhabung während des Wägevorgangs die Belegung abnimmt. Bereits die durch die Belegung erzeugte statische Elektrizität ruft bei der Handhabung des Filters eine Verschiebung der Belegung hervor, die sich aber bei homogener Umgebung, z.B. in einer Petrischale, durch die elektrostatische Abstoßung wieder aufhebt.

Die Fixierung mit Haarspray der Marke Drei Wetter Taft (SCHWARZKOPF & HENKEL COSMETICS, Düsseldorf) ist zwar eine schnelle Methode, der Filter wird großräumig benetzt und trocknet, bedingt durch das leicht flüchtige Lösemittel, sehr schnell wieder ab, aber durch den Sprühstoß kommt es zu einem Verlust an Belegung, der nicht reproduzierbar ist.

Die in Abb. 16 dargestellte Belegung mit Gestein ist vor der Fixierung einmalig ermittelt worden aus der Differenz zum Leerfilter. Die Belegung mit Haarspray und Gestein ist die

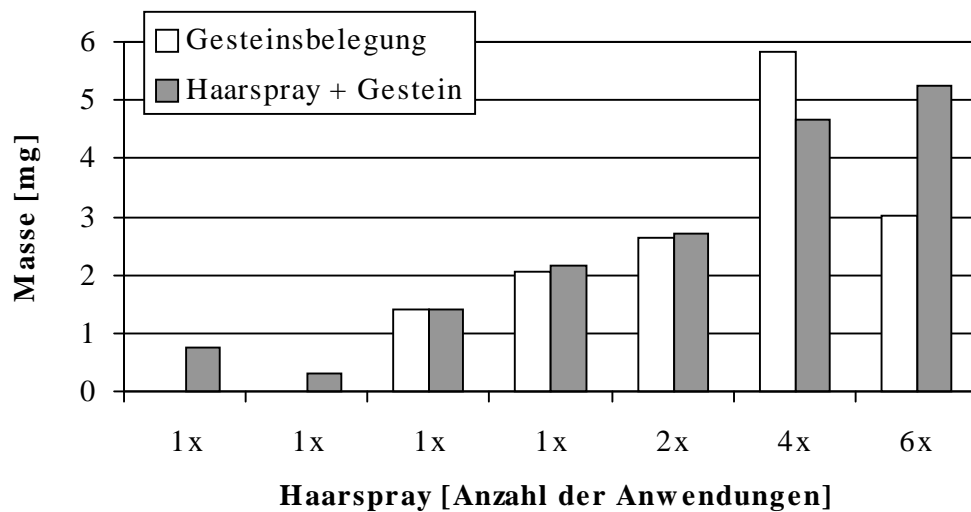


Abb. 16: Masse des Haarsprays bei unterschiedlich häufiger Anwendung auf verschieden belegte Filter

Differenz der Masse des fixierten Filters zur Wägung des Leerfilters und wurde als Mittelwert aus fünf Wägungen bestimmt. Wie sich zeigt, kommt es bei unterschiedlich häufiger Anwendung des Haarsprays, hier zwischen einem und sechs Sprühstößen, die alle relativ konstant zwei Sekunden dauerten, zu keiner einheitlichen Belegung, teilweise sogar zu einer negativen, bedingt durch den Abtrag von Gestein beim Luftstoß der Fixierung.

Die beiden ersten Wägungen sind Blindfilter, die bereits zeigen, dass selbst bei nur einem Sprühstoß die Belegung mit Haarspray bei einer Massendifferenz von ca. 0,5 mg so unterschiedlich ist, dass eine weitere Verfolgung dieser Art der Fixierung nicht vielversprechend war.

Neben dem Besprühen des Filters ist eine weitere Möglichkeit der Fixierung das Tränken mit einer entsprechenden Lösung. Getestet wurde ein organisches Polymer (Polyvinylalkohol (PVA), MERCK) mit einer mittleren Molekülmasse von 50000 g/mol, das sich unbegrenzt mit Wasser mischt und in heißem Wasser gut löslich ist. Es wurde ermittelt, dass zum vollständigen Benetzen eines Filters etwa 300 μL Flüssigkeit notwendig sind. Um eine gut wägbare Belegung zu erzielen, wurde deshalb eine Konzentration der PVA-Lösung von 0,5% gewählt, was zu einer Masse von ca. 1,5 mg für die Belegung führt. Die Flüssigkeit wurde am Rand des

Filters mit einer 100 μL -Pipette der Firma EPPENDORF in drei Schritten aufgebracht. Zwischen den einzelnen Schritten musste die Flüssigkeit mit dem Polymer zusammen in den Filter einziehen, damit die Gesteinsbelegung nicht durch zu große Flüssigkeitsmengen auf dem Filterrand verändert und dadurch inhomogen wurde. Jeder Filter wurde dann zwei Stunden bei 95 °C getrocknet und anschließend zwei Stunden in einer abgedeckten Petrischale an der Luft stehengelassen, um ihn zu konditionieren.

Diese Art der Fixierung führt allerdings zu einer Veränderung der aufgetragenen Belegung. Die bereits in Abb. 15 zur Beurteilung der Korngröße gezeigten Filter sind mit PVA fixiert und zeigen deutlich einzelne Körner auf der Oberfläche des Filters. Auf der REM-Aufnahme eines nicht fixierten Filters (s. Abb. 17) ist dagegen zu sehen, dass die Belegung eher lose und in Flocken auf dem Filter liegt. Diese sehr lockere Struktur wird durch das PVA zusammengeklebt und damit fixiert.

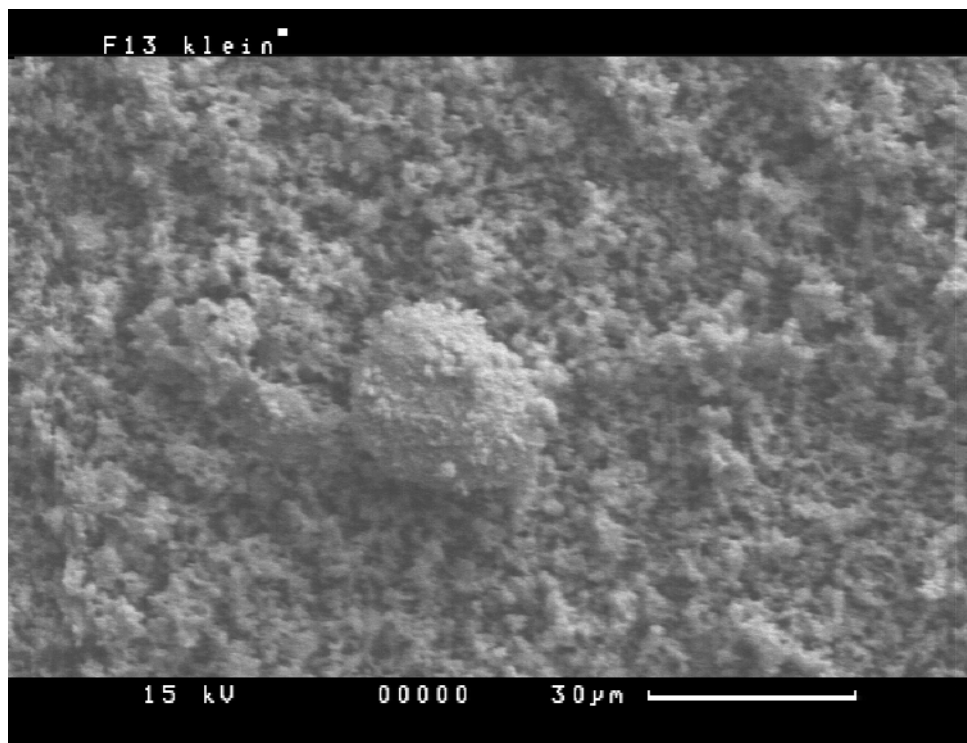


Abb. 17: REM-Aufnahme eines mit der Apparatur nach Abb. 14b belegten Membranfilters, der nicht mit PVA fixiert wurde

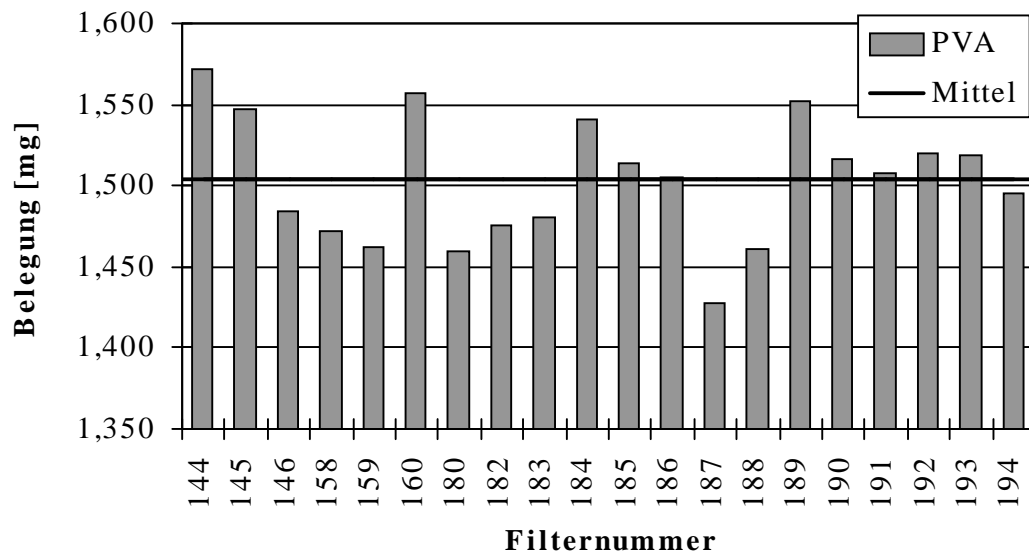


Abb. 18: Masse des Polyvinylalkohols (PVA) bei Fixierung von Blindfiltern

In Abb. 18 ist die Belegung von 19 Blindfiltern aufgetragen, die jeweils zunächst leer und dann belegt mit 300 μL PVA-Lösung gewogen wurden. Der hier nicht aufgeführte Filter mit der Nummer 181 wurde versehentlich mit 400 μL beträufelt, seine Belegung betrug 1,998 mg, was im Rahmen der erzielbaren Genauigkeit liegt. Die Abweichung des aus den Differenzwägungen der anderen Filtern berechneten Mittelwertes (1,503 mg) vom theoretischen Wert (1,500 mg) ist mit 3 μg sehr gering. Die gefundenen PVA-Belegungen weichen vom berechneten Mittelwert um höchstens 50 μg ab, mit einem Ausreißer von 75 μg (Nr. 187); die Standardabweichung liegt bei 38 μg . Bei einer Gesteinsbelegung von ca. 2 mg beträgt damit der prozentuale Fehler durch diese Methode der Fixierung maximal 2,5%.

4.2.3 Kalibrierung

Zur Kalibrierung dieser Methode werden kommerziell erhältliche, zertifizierte Standardreferenzmaterialien (SRM) in Form von Gesteinsmehl verwendet. Dieses ist bereits auf eine Korngröße deutlich kleiner 40 μm aufgemahlen, so dass vor dem Aufbringen auf Filter keine weitere Behandlung notwendig ist. Nach der oben beschriebenen Methode wurden acht verschiedene SRM (s. Tab. 20) auf Filter aufgebracht. Von jedem wurden mindestens drei

und maximal neun Filter hergestellt, wobei zusammen mit jeweils drei Filtern ein Blindfilter präpariert wurde, um evtl. Blindwerte zu erfassen.

Tab. 20: Zur trockenen Kalibrierung verwendete Standardreferenzmaterialien

BCR 32	Marokkanisches Phosphatgestein
BCR 60	Spurenelemente in Algen
BCR 141	Lehmboden
BCR 142	Leichter Sandboden
NBS 1c	Kalkstein
NBS 99a	Feldspat
NBS 1632a	Spurenelemente in Kohle
NBS 2704	Buffalo River Sediment

Jeder Filter wurde zunächst am SPECTRO X-LAB mit Hilfe der von SCHÄFER (1999) entwickelten Methode für Membranfilter vermessen. Die Hälfte der Filter wurde anschließend mit dem in Kap. 2.2.1 beschriebenen nasschemischen oxidativen Verfahren aufgeschlossen und an der ICP-OES (SPECTROFLAME, SPECTRO A.I., Kleve) vermessen. Wegen der kleinen Menge des eingesetzten Probenmaterials waren die Konzentrationen einiger Elemente in den Aufschlusslösungen trotz der geringen Verdünnung auf nur 10 mL so niedrig, dass diese nicht vermessen werden konnten. Bestimmt wurden die Konzentrationen für folgende Elemente: Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr und Ba.

In Tab. 21 sind zum einen die Kalibrierbereiche für verschiedene Elemente angegeben, wobei sich die Werte der oberen Grenze rechnerisch aus dem zertifizierten Gehalt der Probe und der durch Wägung ermittelten Belegung ergeben. Als untere Grenze ist die aus den Blindwerten ermittelte Nachweisgrenze angegeben (s. Tab. 22). Zum anderen enthält die Tabelle Steigung und Bestimmtheitsmaß der Kalibriergeraden sowie die Anzahl der jeweils einfließenden Standards, ermittelt aus der Korrelation der zertifizierten Werte mit den Daten der RFA-Kalibrierung bzw. mit denen der durch ICP-OES erhaltenen Daten der Aufschlüsse. Da nicht alle Filter aufgeschlossen wurden, ist die maximale Anzahl der in die Kalibrierung eingegangenen Proben bei der ICP-OES 39, bei der RFA hingegen 70, weil hier alle Proben zerstörungsfrei vermessen werden konnten. Nur beim Natrium, dem leichtesten der unter-

Tab. 21: Kalibrierdaten für mit Hilfe der Apparatur in Abb. 14b mit Aerosol belegte Membranfilter; Kalibrierbereiche, Regression der Ergebnisse von ICP-OES und RFA, aufgetragen gegen die über die Einwaage an Probe in ng/cm² umgerechneten zertifizierten Gehalte

	Kalibrierbereich [ng/cm ²]			RFA/Wägung			ICP-OES/Wägung		
				Steigung	r ²	Anzahl	Steigung	r ²	Anzahl
Na	1602	–	13056	0,387	0,803	19	0,852	0,814	33
Mg	110	–	7143	0,605	0,834	42	0,962	0,958	37
Al	33	–	30794	0,378	0,932	69	0,961	0,949	38
K	134	–	12813	1,003	0,874	61	0,975	0,925	33
Ca	677	–	149409	0,981	0,968	70	0,917	0,916	39
Ti	3,5	–	1283	0,693	0,933	70	0,861	0,870	32
Mn	2,0	–	262	1,038	0,886	67	0,820	0,836	35
Fe	22	–	12124	0,656	0,912	70	1,023	0,957	37
Ni	7	–	11	1,187	0,354	14	2,778	0,299	8
Cu	14	–	25	1,256	0,741	61	1,736	0,861	11
Zn	2,1	–	84	1,339	0,848	59	1,458	0,646	4
Sr	6	–	105	0,944	0,910	35	1,433	0,791	3
Ba	54	–	661	0,454	0,922	23	0,993	0,993	7
Pb	1,2	–	24	1,106	0,875	57	1,683	0,994	3

suchten Elemente, ist es umgekehrt, weil mit der ICP-OES mehr Proben bestimmt werden konnten als mit der RFA, da bei dieser die Nachweisgrenze des Natriums für viele Proben nicht ausreichend war, um eine Konzentration zu ermitteln.

Für die Kalibrierung wurden alle Werte in ng/cm² umgerechnet, die Einheit, in der die RFA ihre Messwerte ausgibt. Die Werte der X- und Y-Achse haben die gleiche Einheit und die Steigung ist in diesem Fall eine dimensionslose Größe. Die in Abb. 19 auf der Abszisse aufgetragenen Werte für die Wägung ergaben sich aus der ermittelten Belegung (x), der belegten Fläche (40 mm Durchmesser/12,56 cm²) und dem zertifizierten Gehalt (y):

$$\frac{x \text{ mg}}{12,56 \text{ cm}^2} \cdot y \frac{\text{mg}}{\text{kg}} = \frac{x \cdot y \text{ ng}}{12,56 \text{ cm}^2}$$

Die Werte der Ordinate sind bei der RFA direkt die ausgegebenen Messwerte. Die Ergebnisse der ICP-OES (mg/L) wurden über das Probenvolumen (10 mL) und die Fläche des aufge-

schlossenen Filters (32 mm Durchmesser/8,04 cm²) umgerechnet:

$$x \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 10 \text{ mL} \cdot \frac{1}{8,04 \text{ cm}^2} \cdot 1000 = x \cdot 1244 \cdot \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2}$$

Die RFA zählt primär bei ihren Messungen Impulse, die dann auf die gesamte Messzeit und den Röhrenstrom normiert werden, um auch bei unterschiedlicher Messzeit vergleichbare Daten zu erzielen. Doppelte Messzeit bedeutet ebenso wie doppelte Stromstärke eine doppelte Anzahl an Impulsen. Durch Vergleich der Steigung der Regressionsgeraden, die sich aus den Elementbelegungen der Filter und den erzielten normierten Impulsen ergibt, erhält man die in Abb. 20 dargestellten Empfindlichkeiten für die verschiedenen Elemente. Dabei wird deutlich, dass die Empfindlichkeit der RFA mit abnehmender Ordnungszahl ebenfalls abnimmt. Da im hier verwendeten SPECTRO X-LAB-Gerät verschiedene Sekundärtargets für eine möglichst optimale Anregung der zu untersuchenden Elemente sorgen, sind in der Graphik die Bereiche der einzelnen Targets markiert. Beim Übergang zu einem neuen Target steigt die Empfindlichkeit sprunghaft an, um dann wieder in Richtung niedrigerer Ordnungszahl abzunehmen. Eine Abweichung des Verlaufs der Werte von der üblichen exponentiellen Form deutet auf einen Fehler in der Kalibrierung und damit der Bestimmung des Elementes hin. Bei Nickel, das mit dem Palladium-Target gemessen wird, sind nur wenige Standards in die Kalibrierung eingeflossen (s. Tab. 21), die zudem noch eine sehr geringe Konzentration aufwiesen. Ni scheint deshalb ein Negativ-Beispiel in Tab. 21 und Abb. 20 zu sein.

Schwerere Elemente der Ordnungszahlen 39 bis 59, wie hier das Barium, werden mit dem Samarium-Target angeregt. Da dort aber das Überlappungsintegral zwischen anregender Strahlung und Absorptionskante wegen der hohen Energien nur sehr klein ist, ist auch die Empfindlichkeit gering. Die Röntgenröhre wird für diese Elemente mit ihrer maximal möglichen Beschleunigungsspannung von 60 kV betrieben. Noch schwerere Elemente wie das Blei können daher nicht mehr in der K-Schale, sondern nur in der L-Schale angeregt werden, weshalb sie zusammen mit z.B. Eisen über das Pd-Target gemessen werden.

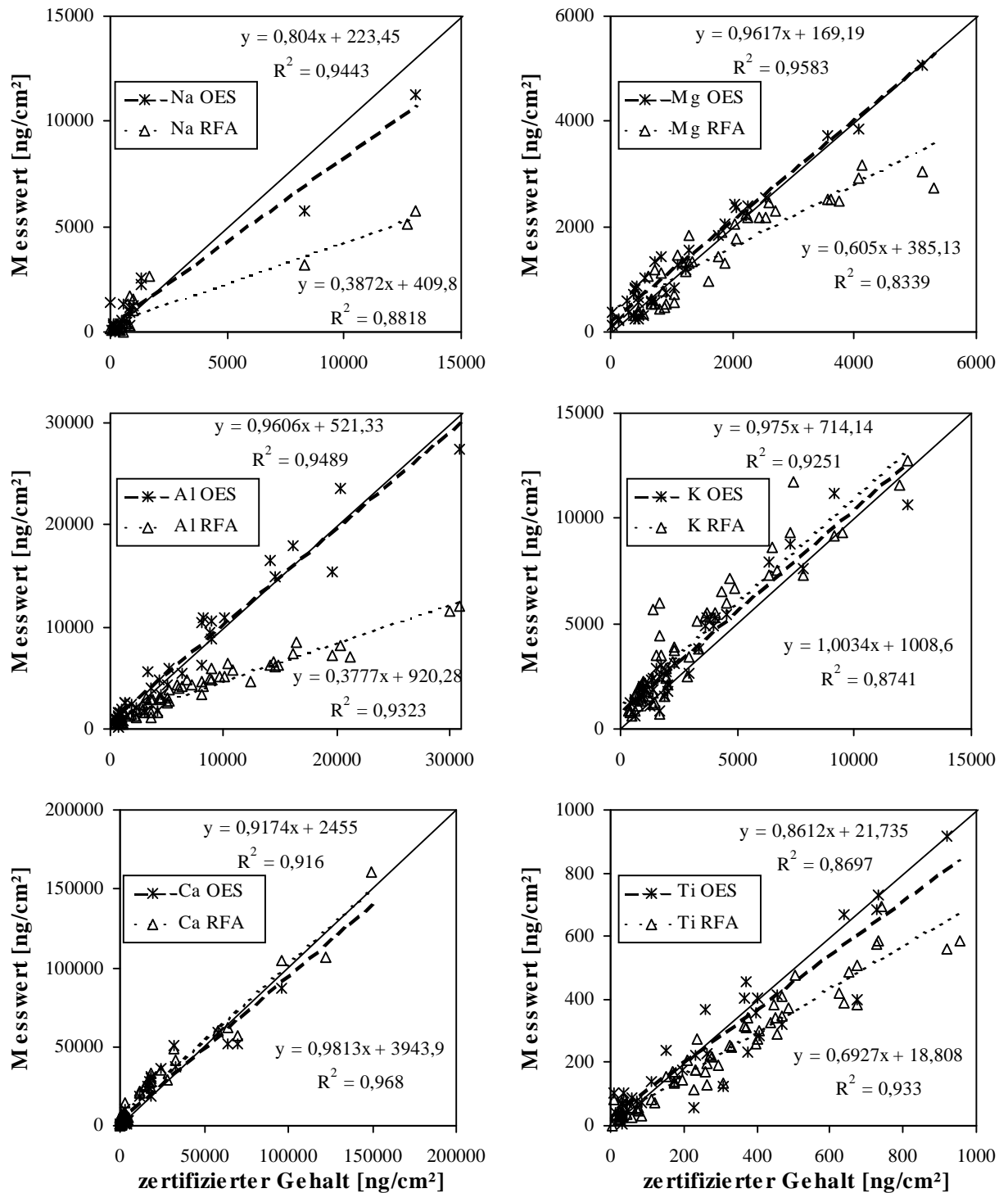
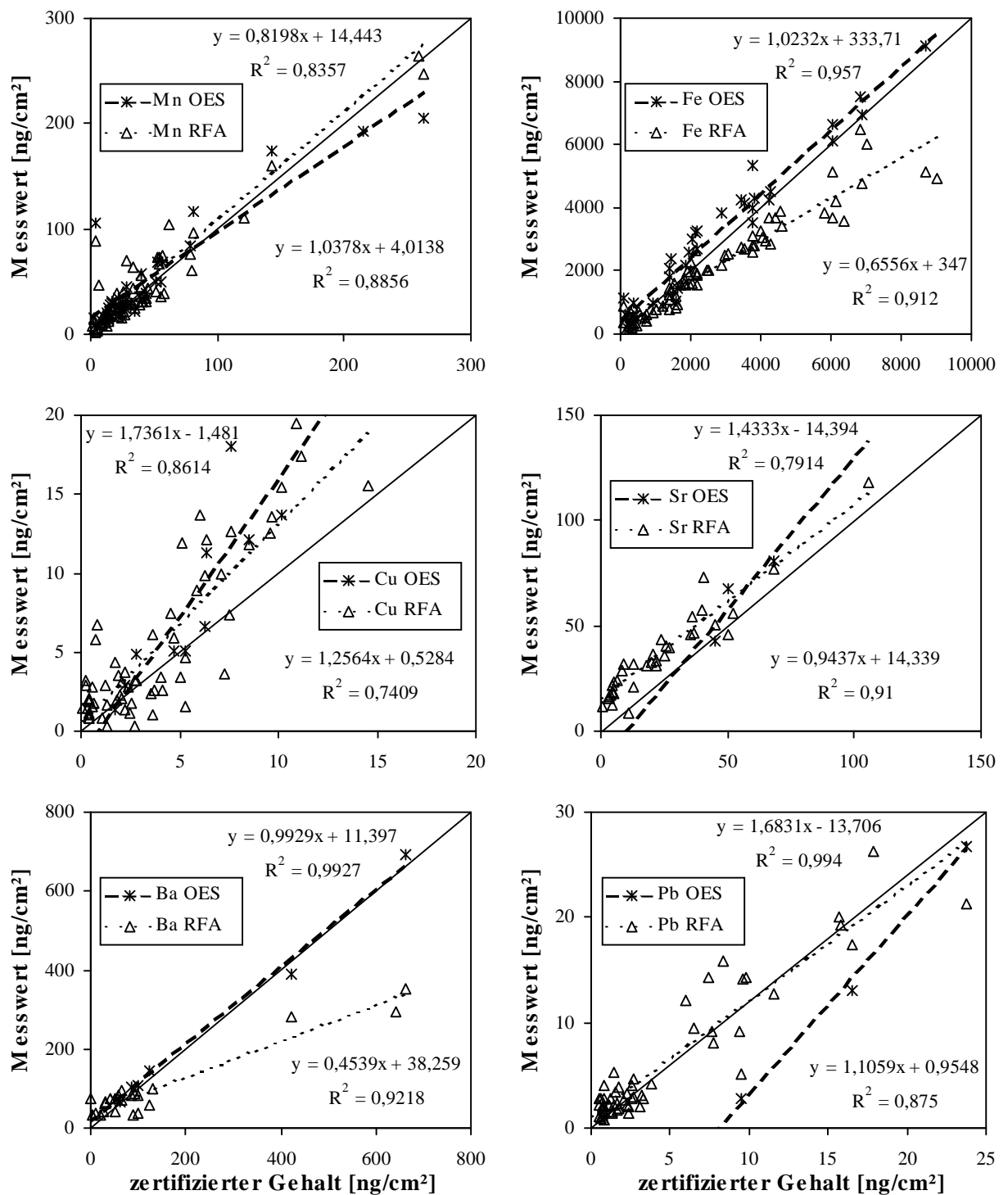


Abb. 19: Kalibriergeraden für mit der Apparatur in Abb. 14b trocken belegte Membranfilter; gegen die zertifizierten Gehalte sind aufgetragen die RFA-Messwerte (RFA) und die Überprüfung der Daten durch nasschemischen Aufschluss und Vermessen mit der ICP-OES (OES)



Forts. Abb. 19: Kalibriergeraden für mit der Apparatur in Abb. 14b trocken belegte Membranfilter; gegen die zertifizierten Gehalte sind aufgetragen die RFA-Messwerte (RFA) und die Überprüfung der Daten durch nasschemischen Aufschluss und Vermessen mit der ICP-OES (OES)

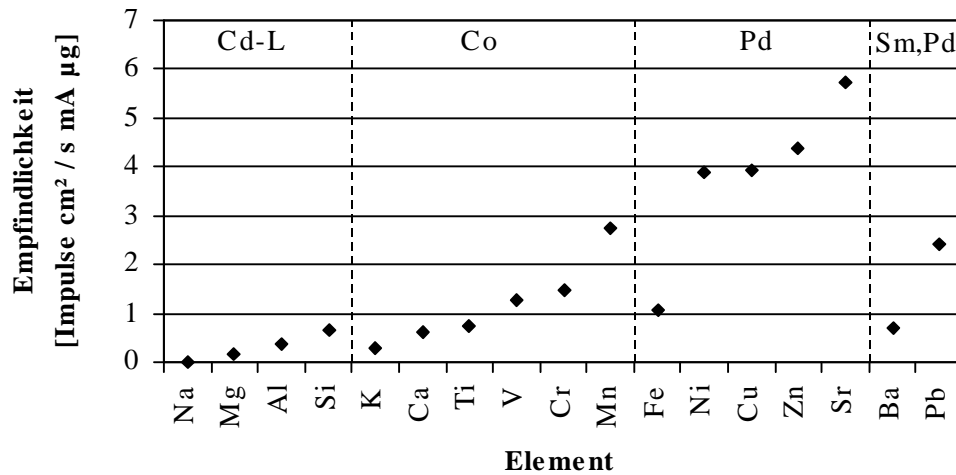


Abb. 20: Empfindlichkeit der Kalibrierfunktionen des X-LAB-Gerätes für trockene Staubbelegung bei den zur Filteranalytik verwendeten Sekundärtargets

Tab. 22: Nachweisgrenzen [ng/cm^2] für die trockene Belegung, berechnet aus der Kalibriergeraden und aus Blindwerten

	Blindwert	RFA	ICP-OES	SCHÄFER ^a
Anzahl:	16	43	23	
Na	1602	1015	1144	2000
Mg	110	647	277	1000
Al	33	2653	997	252
Si	198	14967		
K	134	1705	419	143
Ca	677	1168	1166	96
Ti	3,5	145	37	6
Mn	2,0	13	6	1,9
Fe	22	1355	285	2,1
Cu	14	25		3,2
Zn	2,1	5		4
Sr	6	19		7,4
Ba	54	81		80
Pb	1,2	1,9		8,2

^anach SCHÄFER (1999)

Die Nachweisgrenzen in Tab. 22 wurden auf verschiedene Weise ermittelt. Die aus den gewogenen Massenbelegungen und den zertifizierten Gehalten bestimmten Elementkonzentrationen wurden mit den per RFA und ICP-OES gemessenen Daten korreliert. Die Anzahl der jeweils in die Regression eingehenden Filter beträgt bei der RFA 43 und bei der ICP-OES 23. Die so erhaltenen Regressionsgeraden wurden nach DIN 32645 zur Bestimmung der Nachweisgrenze verwendet. Die aus den RFA-Daten errechneten Nachweisgrenzen liegen generell etwas höher als die aus den ICP-OES-Daten. Dies deutet darauf hin, dass die Schwankung der RFA-Werte um die Kalibriergerade etwas höher ist als bei der ICP-OES.

Daneben wurden nach FUNK et al. (1992) die Nachweisgrenzen aus der dreifachen Standardabweichung des Blindwertes ermittelt, die sich aus der Messung von 16 verschiedenen Blindfiltern ergab. Diese Blindfilter wurden der gleichen Behandlung unterzogen wie auch die normalen Probenfilter (abschließende Fixierung mit PVA). Es zeigt sich, dass die Kalibriergeraden-Methode generell höhere Nachweisgrenzen liefert als die Blindwert-Methode. Verglichen mit den von SCHÄFER (1999) aus dem Signal/Rauschverhältnis ermittelten Nachweisgrenzen, ergeben sich für fast alle Elemente geringere oder ähnliche Werte. Ausgenommen sind Calcium, Eisen und Kupfer für die sich sieben-, zehn- bzw. vierfach höhere Grenzen ergeben. Es ist anzunehmen, dass die erhöhte Schwankung des Blindwertes auf die Präparation zurückzuführen ist, welche für die Filter bei der trockenen Belegung notwendig ist.

4.3 Aufbringung als Suspension

Eine weitere Möglichkeit, geringe Mengen einer Gesteinsprobe auf einen Filter aufzubringen, besteht in der Herstellung einer Suspension und deren anschließendem Absaugen über den Filter. Beim Aufschlännen einer Probe in Wasser ist deren Löslichkeit zu berücksichtigen (HARMEL, 1996). Die Kontaktzeit der Probe mit dem Wasser ist aber bei der hier verwendeten Methode äußerst gering, sie liegt etwa im Bereich von 20–30 s. Daher kann man, abgesehen von relativ leicht löslichen Gesteinsproben wie z.B. Gips, mit dieser Art der Belegung alle

Probenmaterialien bearbeiten. Für alle Versuche wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

4.3.1 Belegungsapparatur für suspendierten Staub

Die Filterbelegung erfolgt mit Hilfe der in Abb. 21 gezeigten Apparatur, bei der es sich um einen handelsüblichen Aufbau zur Filtration von Ablaufwässern und Elutionsproben der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL (Dassel) handelt. Üblicherweise wird bei dieser Vorgehensweise das Filtrat für weitere Untersuchungen verwendet und der Filter verworfen. Hier ist es nun umgekehrt, indem das Filtrat verworfen und der belegte Filter weiter untersucht wird.

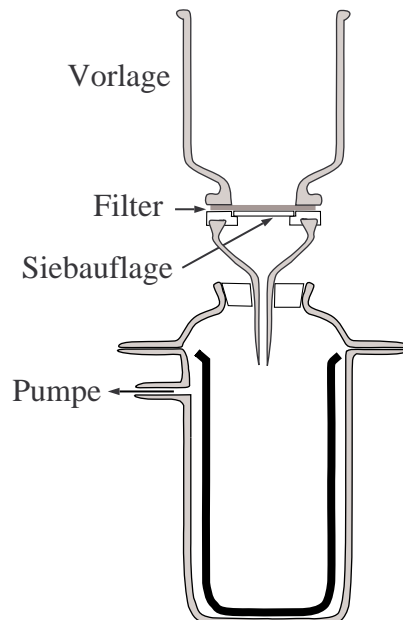


Abb. 21: Filterbelegungsapparatur für Suspensionen

Probenpräparation

Die Probenpräparation erfolgt in der Weise, dass zunächst die Probe in ein 20 mL-Becherglas eingewogen wird. Dann wird der vorher leer und trocken gewogene Filter in die Apparatur eingelegt und die Vorlage mit ca. 100 mL Wasser befüllt. Mit ca. 5 mL Wasser wird die Probe kurz im Becherglas aufgeschlämmt und anschließend vollständig in die Vorlage überführt.

Durch die Vorlage von 100 mL Wasser bildet sich im Vorlagengefäß nach der Probenaufgabe eine gut durchmischte Suspension aus, die dann zügig abfiltriert wird. Geringere Mengen an Wasser in der Vorlage führen zu einer nicht vollständigen Durchmischung, was zu einer inhomogenen Filterbelegung führt. Dadurch dass die vorgelegte Suspension annähernd homogen ist, wird auch der Filter, durch den die Suspension filtriert wird, wegen der Siebauflage, über die das Vakuum gleichmäßig am ganzen Filter anliegt, homogen belegt. Nach erfolgter Filtration wird der belegte Filter in eine Petrischale überführt und sofort in den auf 95 °C geheizten Trockenschrank gelegt. Nach einer Trocknungszeit von 2 h wird er noch ca. 2 h an der Luft stehengelassen, um eine Gleichgewichtseinstellung mit der Umgebungsluftfeuchte zu erreichen, und dann ausgewogen, um aus der Differenz zur Wägung des unbelegten Filters die Masse der Belegung zu bestimmen.

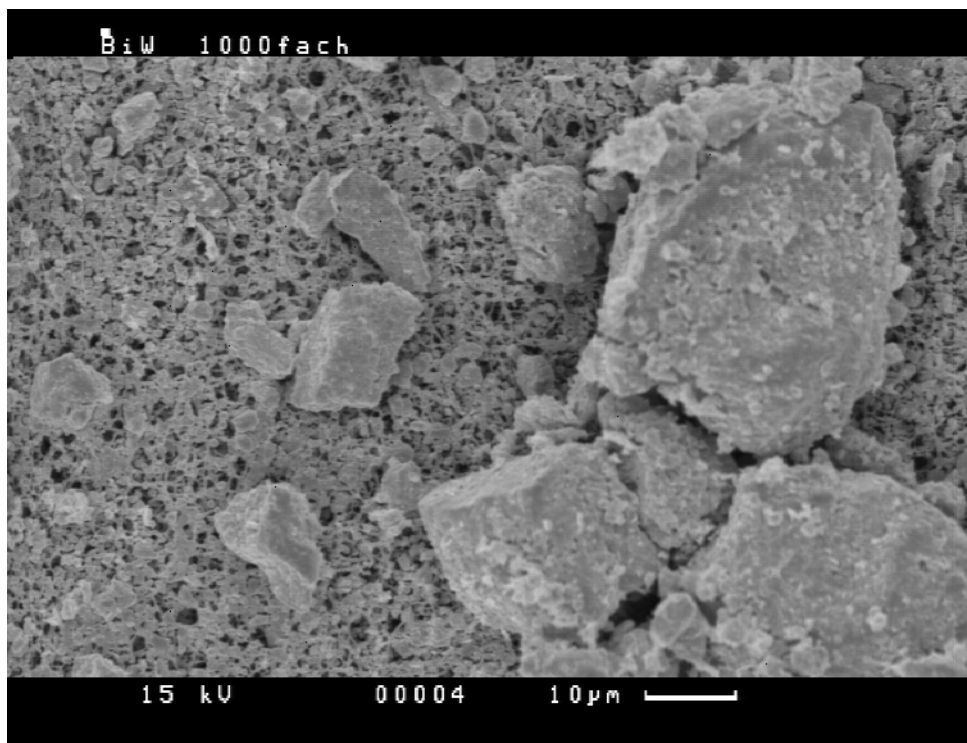


Abb. 22: REM-Aufnahme eines in der in Abb. 21 gezeigten Apparatur belegten Membranfilters

Die REM-Aufnahme eines solcherart präparierten Filters zeigt Abb. 22. Die maximale

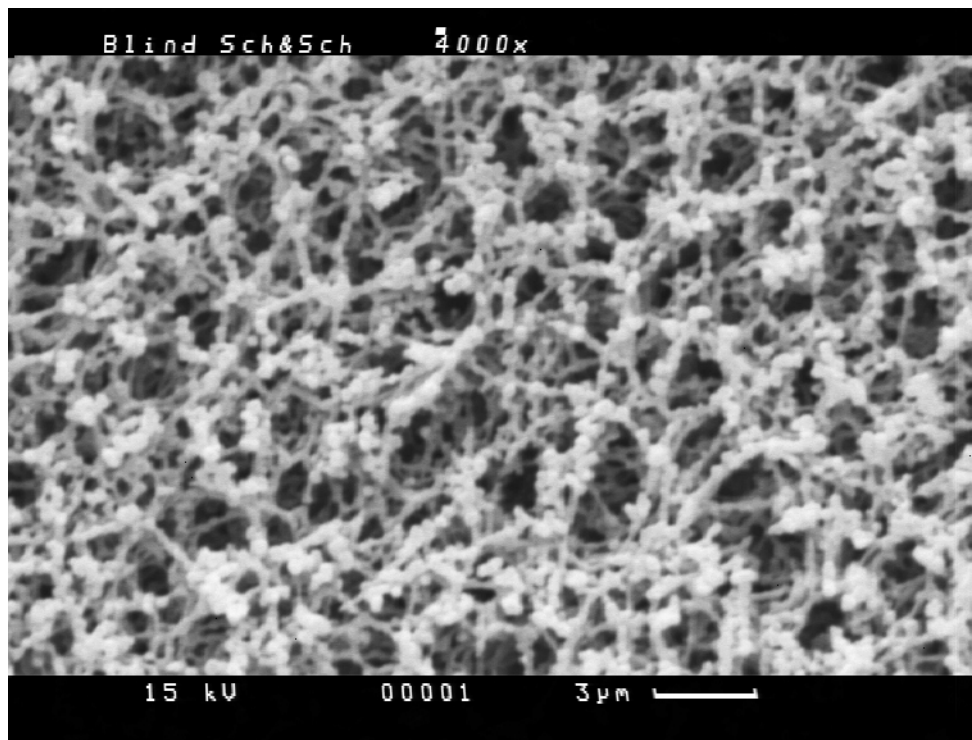


Abb. 23: REM-Aufnahme eines Blindfilters (SCHLEICHER & SCHÜLL)

Korngröße kann, abhängig vom aufgetragenen Probenmaterial, auch über 10 µm liegen. Die hier gezeigte Probe hat eine etwas höhere Belegung (~4 mg) als der in Abb. 15 gezeigte, trocken beaufschlagte und mit PVA fixierte Filter, der mit ca. 2 mg belegt ist. Gleichwohl liegt auch hier eine dünne Schicht vor. Verglichen mit dem mit etwa 9 mg vollständig belegten Filter in Abb. 17 zeigt sich hier aber die Grenze des Auswertemodells der dünnen Schicht. Mehr als 5 mg sollten auf den Filter nicht aufgebracht werden. Wie ein Vergleich des mit 4 mg belegten Filters (Abb. 22) mit einem Blindfilter (Abb. 23) zeigt, ist jener Filter fast vollständig mit Probenmaterial bedeckt. Weiteres Material führt zu einer dickeren Schicht, bei der die Auswertung der leichten Elemente wegen der Abschwächung der Fluoreszenzstrahlung durch Absorption zu einem Minderbefund führt.

Wandverluste

Die mit dieser Apparatur auftretenden Verluste bei der Probenpräparation sind deutlich gerin-

ger als bei der trockenen Aufbringung (s. Kap. 4.2.1). Auch hier ist aber die Verlustmenge wieder abhängig von der Gesteinsart. Bei den vier in Tab. 23 gezeigten Standardreferenzmaterialien (NBS 2704, National Bureau of Standards; BCS, British Chemical Standards Ltd.; 876-1, 877-1, Europäische Gemeinschaft für Kohle und Stahl) wurden jeweils sechs parallele Proben bestimmt.

Es ist sowohl die Schwankungsbreite zwischen minimaler und maximaler Wiederfindung geringer als bei den in Tab. 19 gezeigten Proben und auch die mittlere Wiederfindung mit Werten von 66% bis 79% deutlich höher als bei der trockenen Belegung, bei der die Werte nur zwischen 10% und 43% lagen. Die größere Schwankungsbreite bei der trockenen Belegung

Tab. 23: Massenwiederfindung bei Belegung mit in Wasser suspendierten Stäuben

	Min	Max	Mittel
NBS 2704	77%	82%	79%
BCS 353	56%	90%	74%
876-1	59%	78%	73%
877-1	54%	77%	66%

kommt daher, dass die Wandverluste bei den ersten Proben einer Serie sehr viel höher ausfallen als bei den letzten.

Elution

Da die Kontaktzeit der Probe mit dem Wasser nicht sehr lang ist, sie liegt im Bereich von 20–30 s, sind Gesteinsproben normalerweise gut zu bearbeiten. Leicht lösliche, wie z.B. gipshaltige Proben, können dagegen auf diese Weise nicht präpariert werden. Von 5 mg einer versuchsweise eingewogenen Probe (BCS 202a, Gips) blieben auf dem Filter lediglich 0,2 mg übrig. Es sollte also bereits vor der Probenpräparation bekannt sein, um was für eine Gesteinsart es sich bei der Probe handelt und welche Löslichkeit sie besitzt, um systematische Fehler durch die Probenpräparation und daraus folgende Fehldeutungen zu vermeiden.

Stabilität der feucht aufgebrauchten Belegung

Anders als bei der trockenen Belegung, wo die Probe bereits sichtbar lose auf dem Filter lag, so dass eine weitere Fixierung notwendig war, ließ sich bei der feuchten Belegung rein optisch nicht beurteilen, ob die Probe ohne weitere Behandlung genügend Stabilität aufwies. Daher

wurden sechs Filter präpariert und jeweils sechsmal mit der RFA vermessen. Zwischen jeder Messung wurden die Filter aus dem Gerät und aus der Probenhalterung herausgenommen und in ihre zur Aufbewahrung dienende Petrischale gelegt. Danach wieder aus der Petrischale auf den Probenteller gebracht und erneut vermessen. Dies sollte den normalen Ablauf während einer Routinemessung simulieren, wobei diese Filter zusätzlicher Belastung durch Bewegung ausgesetzt waren, zum einen dadurch, dass sie sechsmal mit der RFA gemessen wurden (üblicherweise genügt eine Messung), und zum anderen durch eine rauhere Behandlung während der Überführung. So wurden die Filter bei jeder Überführung geschüttelt, um eventuell anhaftendes loses Probengut vom Filter zu entfernen.

Tab. 24: Relative Steigung der Regressionsgeraden von je sechs Stabilitätsmessungen mit sechs unterschiedlich stark belegten Filtern, normiert auf den Mittelwert

Belegung [mg]	11,6	3,3	17,9	4,1	10,8	16,4
Filter-Nr:	286	287	288	289	290	291
Mg	2%	1%	1%	3%	2%	0%
Al	0%	2%	2%	1%	2%	2%
K	0%	1%	0%	0%	1%	0%
Ca	0%	1%	0%	-1%	1%	-1%
Ti	-1%	2%	-1%	0%	1%	1%
Mn	-2%	-1%	0%	-2%	2%	0%
Fe	-1%	1%	-1%	-1%	1%	0%
Zn	0%	-2%	-1%	-1%	3%	1%
Sr	0%	-1%	-1%	-2%	1%	-1%
Ba	1%	-8%	-3%	2%	1%	-6%

Die erhaltenen Ergebnisse, Belegung des Filters in ng/cm^2 , wurden dann für jeden Filter und jedes Element durch eine Regressionsgerade verbunden, wobei als X-Achse die Nummer der jeweiligen Messung diente. Die Steigung dieser Gerade wurde auf den Mittelwert der erhaltenen Werte normiert, um eine bessere Vergleichbarkeit der Werte untereinander zu erhalten. Wie in Tab. 24 zu sehen, zeigt sich bei keinem Filter eine bei loser Belegung zu erwartende durchgängig negative Steigung der Geraden. Weder für ein einzelnes Element, noch für einen Filter ist die Steigung eindeutig negativ, vielmehr schwanken die Werte größtenteils

um etwa 1%. Selbst bei höheren Belegungen von 16–18 mg (Filter Nr. 291 und 288), wie sie üblicherweise nicht verwendet werden, ist keine Abnahme zu erkennen.

Die Suspensionsbelegung erweist sich also als stabil genug, um auch ohne weitere Fixierung verwendet werden zu können. Dadurch reduziert sich der Wägefehler bei dieser Art der Präparation um den durch die Aufbringung des Polyvinylalkohols bei der trockenen Belegung bedingten Anteil.

4.3.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung dieser Methode erfolgte analog wie in Kap. 4.2.3 angeführt.

Es wurden Standardreferenzmaterialien (s. Tab. 25) eingesetzt, die bereits auf unter 40 µm Korngröße gemahlen sind. Diese wurden nach der oben beschriebenen Methode als Suspension auf den Filter aufgebracht und anschließend mit der RFA vermessen. Jeweils ein Teil der Filter wurde dann nach dem in Kap. 2.2.1 beschriebenen Verfahren aufgeschlossen und mit der ICP-OES (Plasma II, PERKIN-ELMER; Alkali- und Erdalkalielemente) und ICP-MS (Elan 500, ebenfalls PERKIN-ELMER; die anderen Elemente) vermessen.

Tab. 26 zeigt die Ergebnisse der Kalibrierung von diesen mit Standardreferenz-

Tab. 25: Für die Suspensionskalibrierung verwendete Standardreferenzmaterialien

701-1	Calcit
702-1	Dolomit
876-1	E-Ofen-Asche
877-1	Hochofenasche
878-1	Hochofenschlacke
879-1	Schlacke
7004	Lehmerde
BCR 142	Leichter Sandboden
BCR 176	Müllverbrennungsanlagenasche
BCS 203a	Talkum
BCS 348	Lehm
BCS 353	Portland Zement
BCS 370	Magnesit-Chrom
BCS 388	Zirkon
BCS 394	Calciniertes Bauxit
NBS 99a	Feldspat
NBS 120c	Florida Phosphatgestein
NBS 2704	Buffalo River Sediment
SARM-05	Pyroxenit
SARM-12	Magnetit
SARM-16	Manganerz

materialien belegten Filtern. Wegen der besseren Vergleichbarkeit wurden alle erhaltenen

Ergebnisse in ng/cm² umgerechnet. Angegeben sind neben dem Kalibrierbereich, dessen untere Grenze die Nachweisgrenze markiert, auch die Steigung und das Bestimmtheitsmaß der Kalibriergeraden sowie die Anzahl der zu Grunde liegenden Proben, einmal bestimmt aus den Ergebnissen der ICP-OES und ICP-MS und einmal aus denen der RFA.

Tab. 26: Kalibrierdaten für die mit der Apparatur nach Abb. 21 mit Staubsuspension belegten Membranfilter; Kalibrierbereiche, Regression der Ergebnisse von ICP-OES (kursiv) bzw. ICP-MS und RFA, aufgetragen gegen die über die Einwaage an Probe in ng/cm² umgerechneten zertifizierten Gehalte

	Kalibrierbereich [ng/cm²]	RFA/Wägung			ICP-OES, ICP-MS/Wägung		
		Steigung	r ²	Anzahl	Steigung	r ²	Anzahl
Na	9200 – 12155	0,216	0,166	21	<i>0,322</i>	<i>0,430</i>	<i>19</i>
Mg	2700 – 101029	0,257	0,993	44	<i>0,688</i>	<i>0,997</i>	<i>22</i>
Al	10000 – 78307	0,277	0,963	50	<i>0,690</i>	<i>0,957</i>	<i>20</i>
K	2400 – 28504	0,658	0,933	26	<i>0,705</i>	<i>0,902</i>	<i>19</i>
Ca	2500 – 137542	0,649	0,998	47	<i>0,691</i>	<i>0,999</i>	<i>18</i>
Ti	112 – 5295	0,566	0,997	51	<i>0,840</i>	<i>0,986</i>	<i>22</i>
Cr	132 – 24855	0,549	0,999	34	<i>0,507</i>	<i>0,984</i>	<i>13</i>
Mn	150 – 80980	0,627	0,999	42	<i>0,846</i>	<i>0,996</i>	<i>16</i>
Fe	2120 – 146363	0,678	0,998	53	<i>0,784</i>	<i>0,998</i>	<i>18</i>
Ni	30 – 213	0,650	0,915	40	<i>0,403</i>	<i>0,865</i>	<i>12</i>
Cu	100 – 2474	0,658	0,995	36	<i>0,940</i>	<i>0,993</i>	<i>11</i>
Zn	100 – 137175	0,830	0,999	20	<i>1,061</i>	<i>0,987</i>	<i>11</i>
As	20 – 717	4,637	0,857	25	<i>1,084</i>	<i>0,990</i>	<i>9</i>
Sr	75 – 864	0,764	0,992	8	<i>0,690</i>	<i>0,952</i>	<i>4</i>
Cd	50 – 766	0,777	0,985	13	<i>0,819</i>	<i>0,981</i>	<i>8</i>
Sn	127 – 556	1,038	0,992	7	<i>1,236</i>	<i>0,999</i>	<i>4</i>
Ba	120 – 885	0,383	0,836	8			
Pb	100 – 46059	0,519	0,999	26	<i>0,825</i>	<i>0,999</i>	<i>9</i>

Beide sind aufgetragen gegen die aus der Belegung (x) und dem zertifizierten Gehalt der Probe (y) ermittelten Elementgehalte, die über die belegte Fläche (40 mm Durchmesser/ 12,56 cm²) in ng/cm² umgerechnet wurden:

$$\frac{x \text{ mg}}{12,56 \text{ cm}^2} \cdot y \frac{\text{mg}}{\text{kg}} = \frac{x \cdot y \text{ ng}}{12,56 \text{ cm}^2}$$

Zur Umrechnung der ICP-MS- bzw. ICP-OES-Werte in ng/cm² wurde folgende Gleichung

verwendet, in die die ermittelte Konzentration der Aufschlusslösung (x), das Probenvolumen (10 mL) und die Fläche des aufgeschlossenen Filters (32 mm Durchmesser/8,04 cm²) eingeht:

$$x \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 10 \text{ mL} \cdot \frac{1}{8,04 \text{ cm}^2} \cdot 1000 = x \cdot 1244 \cdot \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2}$$

Tab. 27: Nachweisgrenzen [ng/cm²] für die Suspensionsbelegung, berechnet aus den Blindwerten und aus der Kalibriergeraden

	Blindwert	RFA	ICP-MS/OES	SCHÄFER^a
Anz:	11	20–40	10–20	10
Na	1136	18043	9212	2000
Mg	101	2960	2682	1000
Al	0	5189	6488	252
Si	135			
K	2	3461	2408	143
Ca	0	2766	2297	96
Ti	0	106	277	6
Cr	13	128	275	6
Mn	17	150	569	2
Fe	458	2118	2662	2
Ni	6	31	56	3
Cu	5	74	159	3
Zn	98	41	301	4
As	3	28	9	1
Sr	3	63	279	7
Cd	13	61	103	4
Sn	15	37	11	8
Ba	103	373		80
Pb	8	103	938	8

^anach SCHÄFER (1999) (Filterbelegung mittels Aerosolgenerator)

Wie auch bei der trockenen Belegung (Tab. 22) sind die Nachweisgrenzen in Tab. 27 aus den Blindwerten nach FUNK et al. (1992) sowie aus den mit Hilfe der RFA-Ergebnisse (RFA) und den Ergebnissen der ICP-MS und ICP-OES erstellten Kalibriergeraden nach DIN 32645 berechnet. Die Nachteile der Blindwertmethode zeigen sich bei Al, Ca und Ti. Die verwendeten Filter weisen weit unter der Nachweisgrenze liegende Blindwerte für diese Elemente

auf und damit auch keine Schwankung, die zur Berechnung verwendet werden könnte, was zu einer unrealistischen Nachweisgrenze von 0 ng/cm^2 führt.

Wie schon in Tab. 26 gezeigt, ist die Kalibrierung für Natrium mit einem Regressionskoeffizienten von 0,4 nicht akzeptabel. Bei der Darstellung der Kalibriergeraden in Abb. 24 wird Natrium deshalb nicht mit aufgeführt.

Beim Aufstellen einer Regressionsgerade aus den normierten Impulsen (Impulse/s/mA), die aus den Rohdaten der RFA-Messung errechnet wurden, und der absoluten Elementbelegung des Filters ($\mu\text{g/cm}^2$), berechnet aus den zertifizierten Gehalten des aufgetragenen Standards und der entsprechenden Einwaage des jeweiligen Filters, ergeben sich die in Abb. 25 gezeigten Empfindlichkeiten. Verglichen mit den in Abb. 20 angegebenen Werten für die trockene Belegung zeigt sich eine etwas geringere Empfindlichkeit bei der Suspensionsbelegung des Filters.

Wie schon bei SCHÄFER (1999) gezeigt, führt selbst bei dünnen Membranfiltern die Anwendung einer feuchten Präparationsmethode zu geringeren Empfindlichkeiten für die leichteren Elemente wie Mg und Al, da die Kalibriersubstanz tiefer in den Filter eindringt und damit für die langwellige Fluoreszenzstrahlung keine unendlich dünne Schicht mehr vorliegt. Für schwerere Elemente mit Ordnungszahlen oberhalb des Eisens ist dieser Effekt vernachlässigbar.

Tab. 28: Liste der untersuchten Sedimentgesteine mit Abkürzungen

ADO	Anröchter Dolomit bzw. Grünsandstein
EHB	Ebenheidener Buntsandstein
KMK	Krensheimer Muschelkalk
OKS	Obernkirchner Sandstein
RGS	Regensburger Grünsandstein
SAN	Sander Schilfsandstein
SBB	Schönbuchener Buntsandstein
WDS	Worzeldorfer Sandstein

Mit Hilfe der Regressionsgeraden wurden die in Tab. 28 aufgeführten typischen Sedimentgesteine untersucht, die u.a. an Baudenkmalern Verwendung fanden. Verglichen wurden die

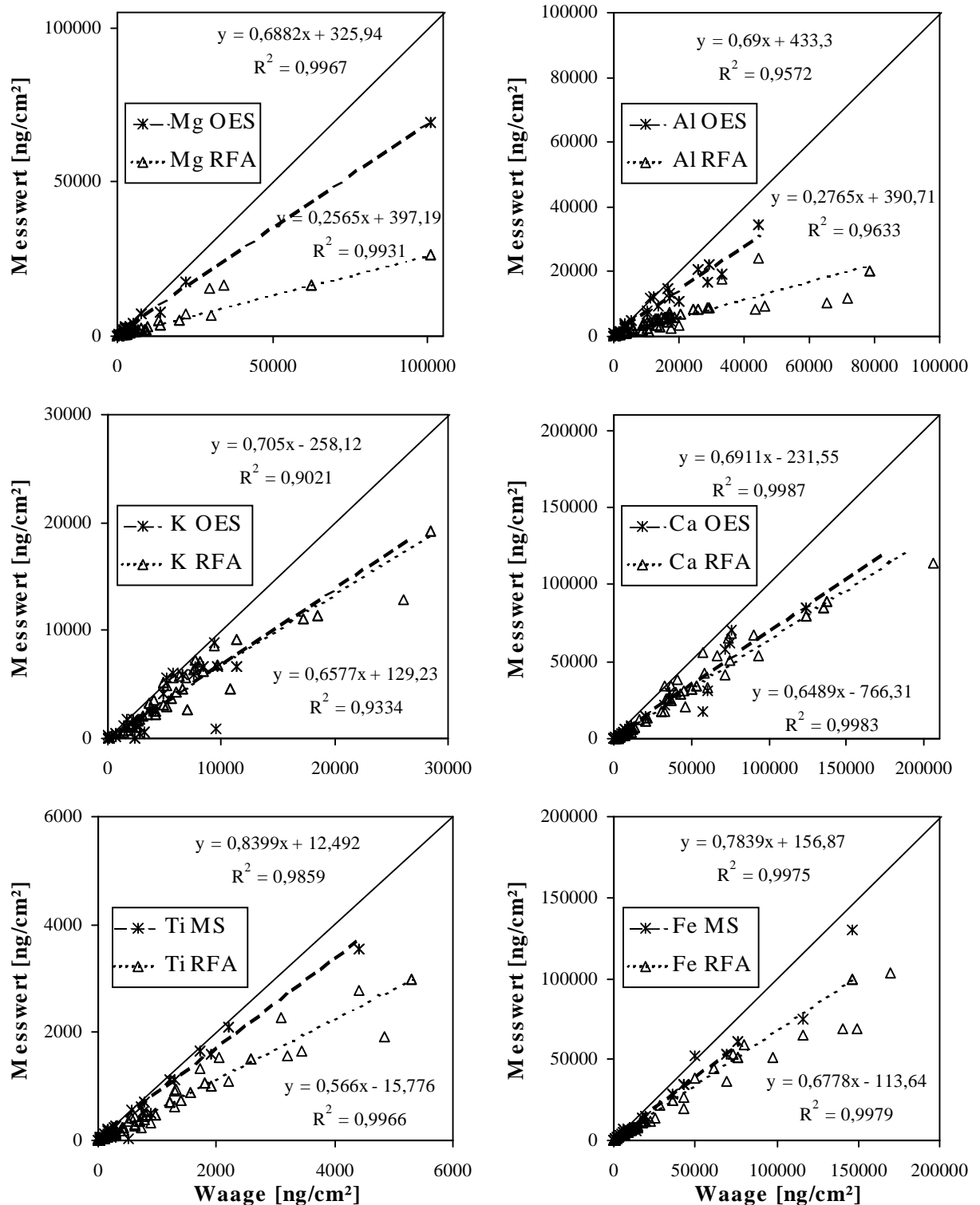
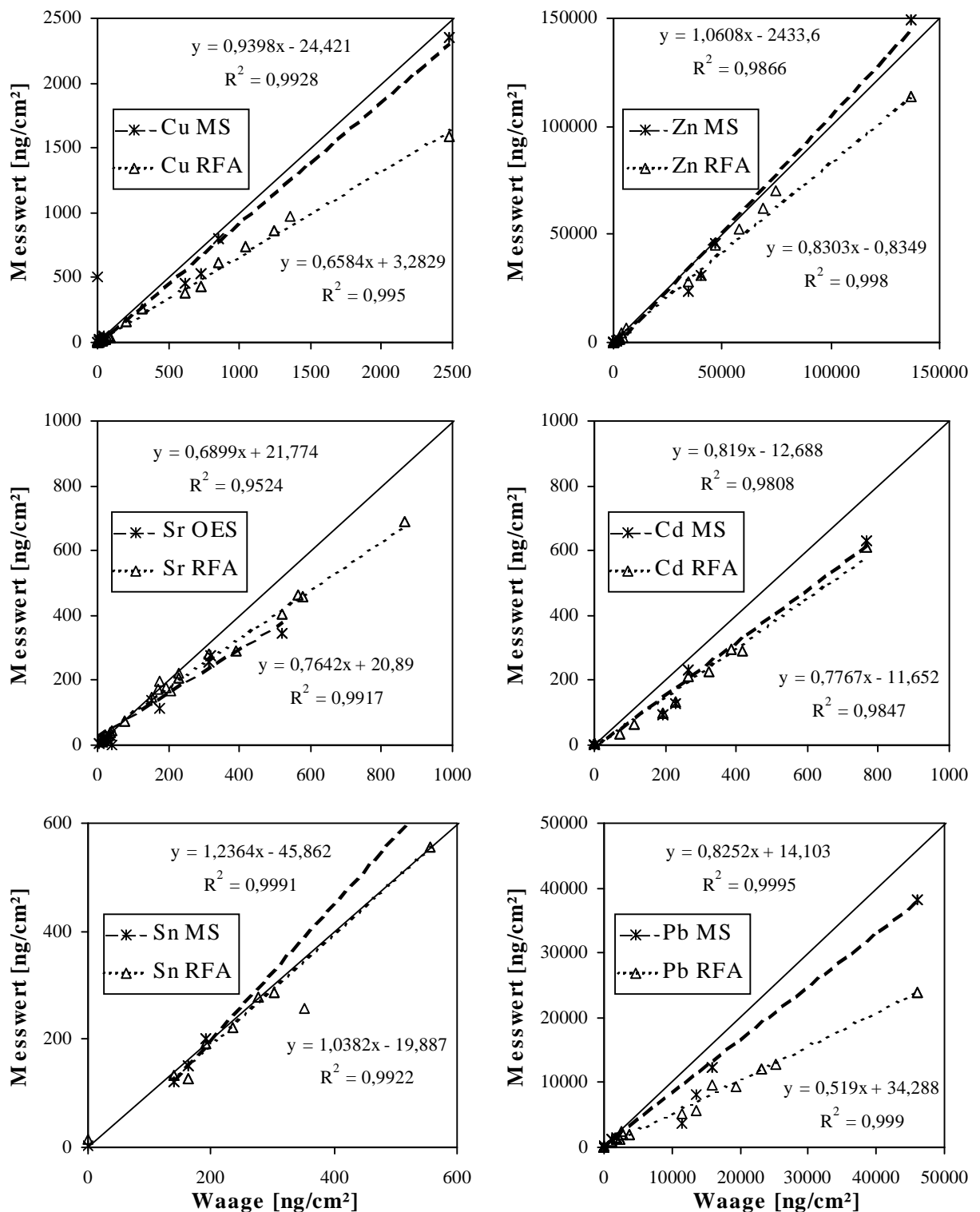


Abb. 24: Kalibriergeraden für mit der Apparatur nach Abb. 21 mit Staubsuspension belegte Membranfilter; aufgetragen gegen die zertifizierten Gehalte sind die RFA-Messwerte (RFA) und die Überprüfung der Daten durch nasschemischen Aufschluss und Vermessen mit der ICP-OES (OES) und ICP-MS (MS)



Forts. Abb. 24: Kalibriergeraden für mit der Apparatur nach Abb. 21 mit Staubsuspension belegte Membranfilter; aufgetragen gegen die zertifizierten Gehalte sind die RFA-Messwerte (RFA) und die Überprüfung der Daten durch nasschemischen Aufschluss und Vermessen mit der ICP-OES (OES) und ICP-MS (MS)

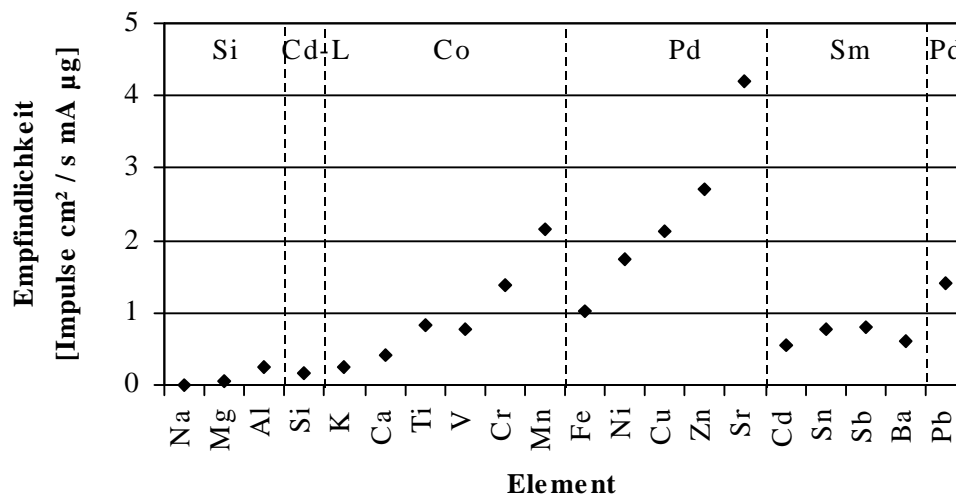


Abb. 25: Empfindlichkeit der Kalibrierfunktionen des X-LAB-Gerätes für die mit suspendierten Stäuben belegten Filter bei den zur Filteranalytik verwendeten Sekundärtargets

Ergebnisse mit den in verschiedenen Schwerpunktarbeiten nach nasschemischem Aufschluss ermittelten Elementgehalten der Gesteine. Die Ergebnisse in Tab. 29 zeigen Abweichungen der Wiederfindung in der Regel von nicht mehr als 20–30%. Ausnahmen bestehen vor allem bei den Elementen, die nur in sehr geringen Gehalten im jeweiligen Gestein vorhanden sind.

Tab. 29: Wiederfindungsraten für Sedimentgesteine (Gehalte in [mg/kg]) bei Belegung der Membranfilter mit Suspension

	ADO		EHB		KMK		OKS	
	Gehalt	Wiederfindung	Gehalt	Wiederf.	Gehalt	Wiederfindung	Gehalt	Wiederf.
Na	8272	131%	6555	205%	6550		17232	6%
Mg	21058	4%	46622	4%	4412		447960	
Al	256320	5%	392517		4662		1306	
Si	10698	35%	30918	41%	1762			
K	193420	101%	372		386340	131%	145%	
Ca	685	88%	3087	110%	63		1701	99%
Ti	97		34		66		21	
V	69	70%	33	75%			27	
Cr	175	97%	90	666%	339	85%	85%	
Mn	31806	90%	11837	107%	1307	90%	1036	95%
Fe	801	99%	55	93%	1122	105%	69	98%
Sr	839	89%	359	85%	123	599%	37	-387%
Ba	6	1073%	13	-84%	7	1177%	9	497%
Pb								

	RGS		SAN		SBB		WDS	
	Gehalt	Wiederfindung	Gehalt	Wiederfindung	Gehalt	Wiederf.	Gehalt	Wiederfindung
Na	4534	79%	11075	-111%	68422	4%	57477	137%
Mg	11370	6%	14250	249%	399350	4%	4%	4%
Al	245780	6%	67896	4%	5174	32%	397183	4%
Si	10516	33%	358140	48%	229	150%	30128	41%
K	220300	134%	26488	46%	29		719	159%
Ca	479	107%	2617	66%			22	
Ti	31	89%	2725	133%				
V	46	61%	67	101%				
Cr	182	106%	66	89%				
Mn	20510	96%	107	90%	3282	595%	3351	102%
Fe	69	127%	23334	105%	189	115%	97	108%
Sr	29	116%	167	117%	700	112%	618	94%
Ba	7	1729%	383	116%	3	57%	16	152%
Pb		913%	9	436%		1031%		425%

5 Anwendungsbeispiele der Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie als schnelle und zerstörungsfreie Untersuchungsmethode auch zur Bearbeitung anderer analytischer Fragestellungen an unterschiedlichen Proben testweise eingesetzt werden. Die Proben lagen entweder als gröbere Feststoffe, Pulver (Schüttgut) oder Suspensionen vor. Entsprechend ihrer Konsistenz wurden diese zur Homogenisierung vorbehandelt, der Feststoff aufgemahlen, das Pulver entweder direkt in ein Probengefäß gegeben (PTFE-Becher mit einer dünnen Mylar-Folie als Boden, durch den die Röntgenstrahlung ein- und die Fluoreszenzstrahlung austritt) oder in eine Suspension überführt, wobei letztere dann auf einem Filter aufgebracht und analysiert wird.

5.1 Untersuchungen zur Charakterisierung eines Organozink-Komplexes

Im Rahmen des Dissertationsvorhabens NEKOLA (2001) im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie werden Modellkomplexe des Vanadiums für verschiedene biologische Vorgänge erarbeitet. Die Vanadium-Nitrogenase reduziert in stickstofffixierenden Bakterien Stickstoff zu Ammoniak. Das Vanadium im aktiven Zentrum ist Teil eines Eisen-Schwefel-Clusters und hat außerdem Stickstoff- und Sauerstoffatome in seiner Koordinationssphäre. Aus einer Vorstufe, in der sowohl Zn(II) als auch V(II) enthalten war, sollte der Vanadium-Komplex durch Zugabe eines Liganden mit Thioether-, Thiolat- und Pyridin-Funktionen auskristallisieren. Das erhaltene Produkt war umkristallisiert und mehrfach gewaschen worden.

Nach der Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Einkristalle traten Zweifel auf, ob es sich bei dem vorliegenden Kristall um einen Vanadium-Komplex handelt, da die Bindungslängen und Elektronendichten für Vanadium atypisch waren. Daher wurden die Kristalle in eine

Küvette überführt und mit dem SPECTRO X-LAB untersucht, wobei folgende Parameter maßgebend waren:

Sekundärtarget	Palladium (K)
Röhrenspannung	45 kV
Röhrenstrom	32 mA
Messbereich	25 keV
Messzeit	700 s

Da nur eine qualitative bzw. halbquantitative Aussage gefordert war, wurden nicht alle möglichen Messungen durchgeführt, sondern nur die für die gefragten Elemente passende ausgewählt. Für die Auswertung wurde das Spektrum im Bereich des Palladium-Compton-Streupeaks zwischen 20 keV und 21 keV normiert. Die Höhe des Peaks in diesem Bereich wird nicht durch die Probe, sondern nur durch Messparameter wie Messzeit, Totzeit des Detektors oder Röhrenstrom beeinflusst. Diese Normierung ist auch bei der Auswertung durch das X-LAB einer der ersten Schritte, um durch den Abzug des so normierten Untergrundes den Teil des Spektrums zu eliminieren, der nicht aus der Streuung der Atome der Probe stammt, sondern auf den Einfluss des Gerätes zurückzuführen ist.

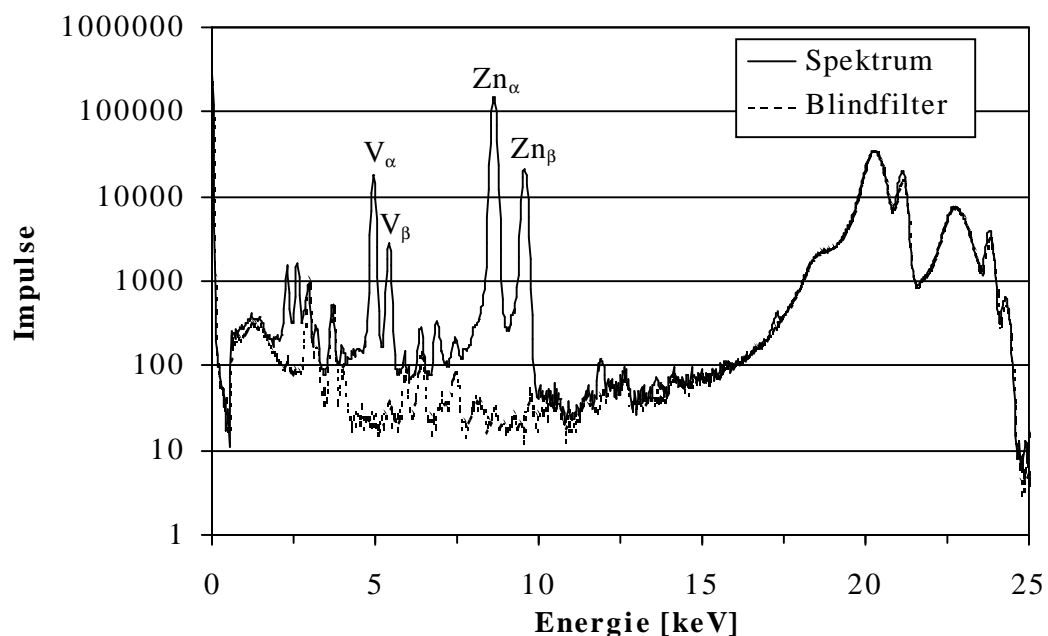


Abb. 26: RFA-Spektrum des Organozink-Komplexes

Wie das Spektrum in Abb. 26 zeigt, liegt Zink in ungefähr achtfachem Überschuss vor. Für Zink ergeben sich etwa 150.000 Impulse, für Vanadium 18.000 Impulse. Durch den hohen Zinkanteil im Komplex ist anzunehmen, dass das Zentralatom Zink und nicht Vanadium ist. Röntgenstrukturanalytische Rechnungen ergaben, dass eine Fehlordnung, bei der Vanadium das Zink als Zentralatom ersetzt, auszuschliessen ist, da der errechnete Vanadiumanteil unter 1% und damit im Rahmen der Messungengenauigkeit liegt. Damit handelte es sich bei der untersuchten Verbindung um einen Zink-Komplex.

5.2 Untersuchungen Tributylzinn-haltiger Anstrichfarben

Während einer Kampagne der Umweltschutzorganisation GREENPEACE, Hamburg wurden sowohl im Raum der Deutschen Bucht als auch im Hafen von Hamburg Proben von Unterwasser-Schiffsanstrichen genommen, die auf Tributylzinn untersucht werden sollten.

Tributylzinn (TBT) wird als Biozid eingesetzt, um den Bewuchs des unter der Wasserlinie liegenden Schiffskörpers durch Muscheln, Seepocken und Algen zu verhindern. Diese würden durch die vergrößerte rauere Oberfläche bremsend wirken und zu einem höheren Treibstoffverbrauch führen. TBT wird seit den 70er Jahren verwendet und ersetzte die früher gebräuchlichen Biozide DDT, Phenylquecksilber und Pentachlorphenol. Die heutigen Antifouling-Farben enthalten ca. 10–15 Prozent TBT.

Da aus dem Anstrich ständig geringe Mengen TBT abgegeben werden, reichert es sich wegen seiner großen biologischen Halbwertszeit in den Meeren, im Sediment und in der Nahrungskette der Meerestiere an. Dadurch können Tiere durch den androgenen Effekt des TBT geschädigt werden. Da z.B. Schnecken Zwitter sind, kommt es durch das vermehrte Auftreten von Tieren mit männlichen Geschlechtsorganen zu einem Absterben der Population. Bei Jungfischen wird das Immunsystem geschwächt.

Eine Möglichkeit des Nachweises von TBT ist die Extraktion aus dem Schiffsanstrich. Durch die komplexe Matrixzusammensetzung, die wegen ihres Verwendungszweckes sehr

resistent gegen Aufschlüsse, Auflösen oder Extraktionen ist, kann aber nur ein Teil des Zinns herausgelöst werden, so dass eine vollständige Analyse des Gehaltes mit dieser Methode nicht möglich ist. Selbst ein Aufschluss mit Königswasser bringt nur einen Teil der Probe in Lösung.

Mit der zerstörungsfreien Röntgenfluoreszenzanalyse erfasst man zwar die gesamte Probe, wegen der unterschiedlichen Beschaffenheit und Herkunft der Proben sowie mangels Kalibrationsproben war aber eine genaue Quantifizierung nicht möglich. Außerdem wird immer der Gesamtgehalt an Zinn erfasst, eine Differenzierung in anorganisches und organisches Zinn ist auf diese Weise jedoch nicht möglich.

Als Referenzmaterial und Blindwert für die Messungen diene ein handelsüblicher Unterwasseranstrich der INTERNATIONAL FARBENWERKE GmbH, Hamburg, der Kupfer als Biocid verwendet. Dieser ist für Boote unter 25 Meter Länge vorgeschrieben, nur größere Schiffe dürfen mit der preiswerteren Tributylzinn-Farbe gestrichen werden.

Da Zinn im Vergleich zu Zink und Vanadium ein wesentlich massenreicheres Element ist, muss die Probe mittels RFA höherenergetisch angeregt werden. Die Anregung erfolgt hier nicht mehr wie oben über die charakteristische Strahlung eines Elementes (Palladium), das als Sekundärtarget eingesetzt wird, sondern über die Bremsstrahlung der Röntgenröhre, die über das Target nur noch polarisiert und auf die Probe gelenkt wird:

Sekundärtarget	Korund (Polarisationstarget)
Röhrenspannung	60 kV
Röhrenstrom	29 mA
Messbereich	50 keV
Messzeit	300 s

In Abb. 27 wird das Spektrum einer in einem Dock in Hamburg genommenen Probe dargestellt. Das im Dock befindliche Schiff sollte im Rahmen der üblichen Wartungsarbeiten einen neuen Unterwasseranstrich erhalten, die alte Farbe wurde dazu abgeschliffen. Der Schleifstaub und die Späne sammelten sich am Grund des Docks und wurden in diesem Falle beprobt. Die Probe war sehr feucht und mit Sand durchsetzt.

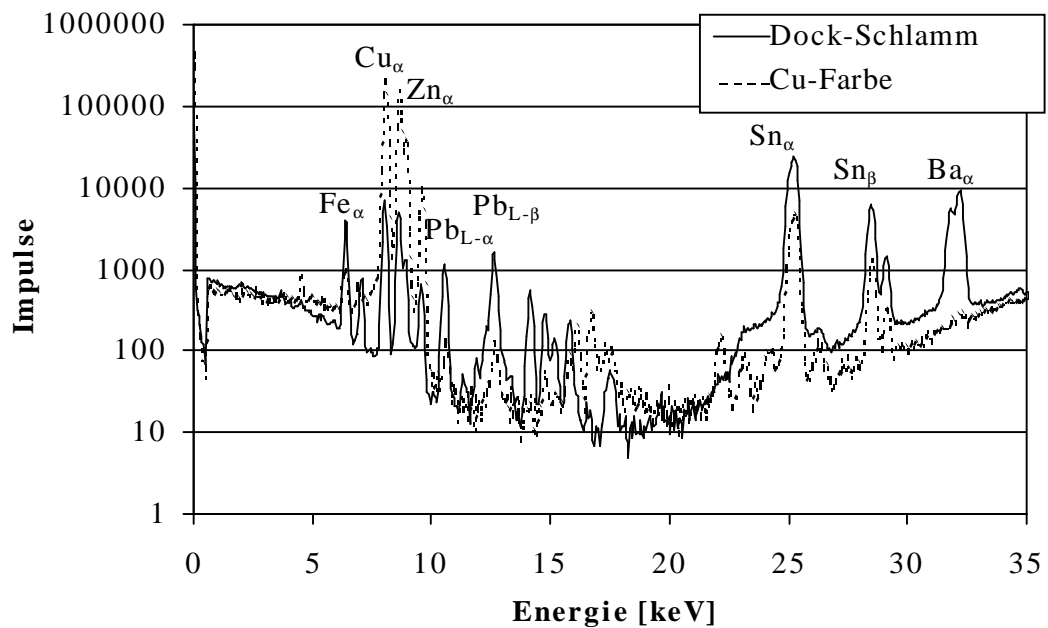


Abb. 27: RFA-Spektrum einer am Boden eines Reparatur-Docks genommenen Schlammprobe

Um die im Spektrum vorhandenen Peaks besser darstellen zu können, wurde der Bereich von 35 keV bis 50 keV abgeschnitten, da in ihm nur noch die charakteristische Strahlung von Barium-K-Beta und die am Target gebeugte Bremsstrahlung der Röhre zu sehen ist. Die Normierung erfolgte im Bereich 40–41 keV.

Die Schlammprobe aus dem Dock zeigt am Zinn-K-Alpha-Peak ca. 24.000 Impulse, die Cu-Farbe lediglich 4.600. Das bedeutet, dass auch in der TBT-freien Kupfer-Farbe Zinn vorhanden ist. Es kann aber keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich tatsächlich um organisch gebundenes Zinn handelt. In der Probe aus dem Dock liegt aber eine deutlich größere Menge an Zinn vor. Außerdem eine größere Menge an Barium, das ebenfalls bereits in geringen Mengen toxisch wirkt.

Abb. 28 zeigt eine Probe, die direkt vom Unterwasseranstrich eines Schiffes genommen wurde. Diese Probe hat einen deutlich höheren Zinn-Gehalt als die Schlamm-Probe, 72.000 Impulse gegen 24.000 Impulse bei der Schlammprobe aus dem Dock. Barium ist in diesem Spektrum kaum zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass es verschiedene Arten von

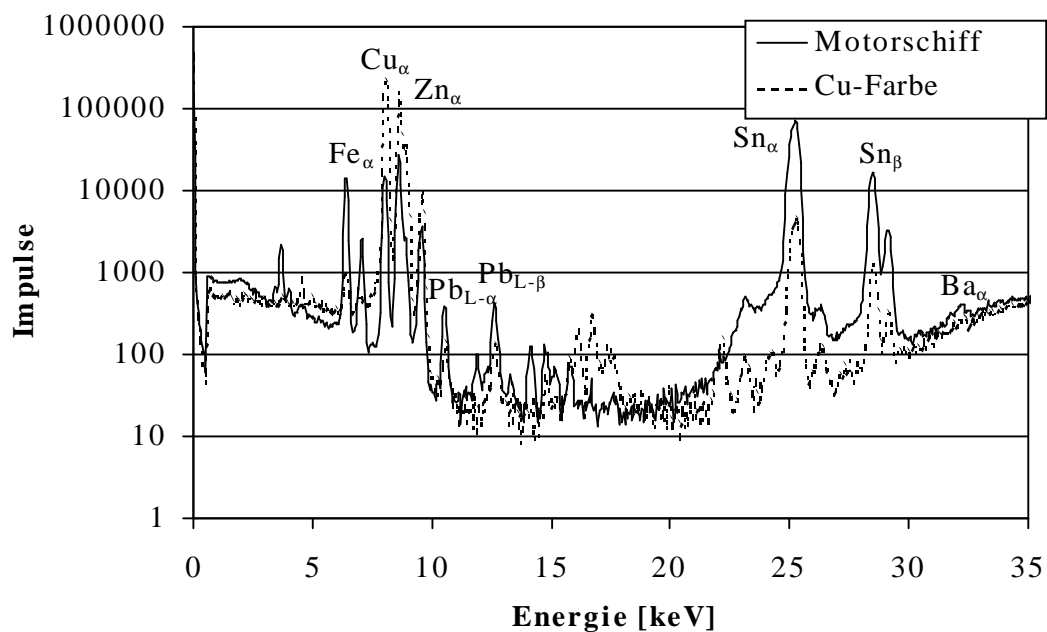


Abb. 28: RFA-Spektrum von Farbspänen, die vom Unterwasseranstrich eines Schiffes abgekratzt worden sind

Antifouling-Schutzanstrichen gibt, wobei als toxische Elemente entweder Zinn und/oder eine Kombination mit Barium verwendet worden sind.

5.3 Untersuchungen von Rückständen in Kerosin

Vor der Freigabe eines Produktionstanks mit Kerosin (Flugbenzin) für die Beladung auf Tankkraftwagen (TKW) wird bei einer Raffinerie in Hamburg unter anderem ein Test auf feste Rückstände nach ASTM D5452 (s. Lit.) durchgeführt, der verhindern soll, dass ein Produkt ausgeliefert und verwendet wird, das evtl. Filter im Kerosin-Leitungssystem von Flugzeugen verstopfen kann. Gerade im Bereich der Flugsicherheit kommt es entscheidend auf solche Vorsichtsmaßnahmen an, wobei der Test auf filtrierbare Rückstände zur „Handelsüblichkeit“ zählt und nicht in der Anforderungsnorm enthalten ist. Handelsüblich in Mitteleuropa ist ein filtrierbarer Rückstand von $<0,2$ mg/L.

Eine Hamburger Raffinerie stellte in den Proben aus der Abfüllstation der Tankkraftwagen wiederholt einen filtrierbaren Rückstand fest, der trotz mehrfachen Spülens der Leitungen zur

Station mit Kerosin nicht verschwand. Dies führte dazu, dass Tankwagen entweder nicht beladen konnten oder wieder entladen werden mussten.

Für eine Entscheidung über die zu treffenden Maßnahmen stellte sich die Frage der Elementzusammensetzung des Rückstandes. Sollte es sich um organisches Material handeln, müssten Dichtungen ausgetauscht werden, bei anorganischen Rückständen bietet die etwaige Zusammensetzung des Filterkuchens einen Rückschluss auf die Ursachen.

Bei dem Test nach obiger Norm werden 5 Liter des Kerosins durch zwei Membranfilter mit einer Porenweite von 0,8 μm gefiltert. Der erste ist der sogenannte Test-Filter, der zweite der Kontroll-Filter, mit dessen Hilfe geprüft werden kann, ob ein Teil des Rückstandes durch den ersten Filter durchgeschlagen ist. Die Filter werden sowohl vor als auch nach dem Filtrieren 30 min bei 90 °C getrocknet und nach weiteren 30 min des Equilibrierens an der Luft gewogen. Aus der Massendifferenz ergibt sich dann der filtrierbare Rückstand. Aus diesem Filter wurden nach dem Wiegen Proben mit 32 mm Durchmesser ausgestanzt und dann direkt in der RFA vermessen. In diesem Anwendungsfall wurden als Parameter gewählt:

Sekundärtarget	Palladium (K)
Röhrenspannung	45 kV
Röhrenstrom	32 mA
Messbereich	25 keV
Messzeit	700 s

Wegen der Eilbedürftigkeit der Untersuchung wurde auf eine umfangreiche Totalmessung verzichtet, wodurch dann aber auch keine exakte Quantifizierung mit der verfügbaren Membranfilterkalibration (SCHÄFER, 1999) möglich war.

Wie in Abb. 29 zu sehen, handelt es sich bei der Filterbelegung vorwiegend um Eisen mit Beimengungen von Kupfer, Zink, Blei und Titan. In einem anderen Teilspektrum sind im langwelligeren Bereich auch Spuren von Silicium zu sehen. Im Nachhinein konnte ermittelt werden, dass der Tank vor der Befüllung mit Elbwasser gereinigt und danach wohl zu lange an der Luft stehengelassen worden war. Dadurch bildete sich Flugrost, da die Lagertanks lediglich aus einfachem Stahl bestehen, weil die gelagerten Produkte in der Regel nicht kor-

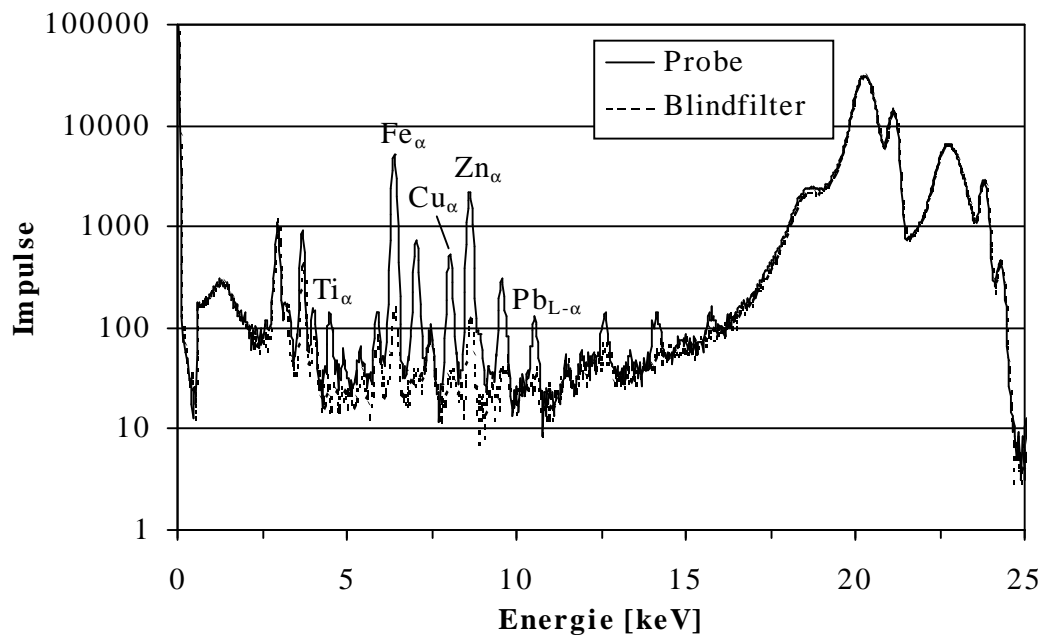


Abb. 29: RFA-Spektrum eines Filters mit filtrierbarem Kerosin-Rückstand

rosiv wirken. Des Weiteren wurden Reparaturen am Leitungssystem vorgenommen. Dieses besteht zum Teil aus Kupferleitungen, die gelötet wurden (Cu, Zn, Pb). Durch das Streichen mit weißer Farbe wurden dann vermutlich noch Spuren von Titan (Ti) eingetragen.

5.4 Weitere Anwendungsfälle der Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Das Interesse für den Einsatz der Röntgenfluoreszenz als einer schnellen und zerstörungsfrei arbeitenden Methode besteht nicht nur, wenn man, wie bei der obigen Anwendung, den zeitaufwendigen Schritt eines nasschemischen Aufschlusses auslassen (s. Kap. 5.2 und Kap. 5.3) oder mit wenig Probe ein qualitatives Ergebnis erzielen möchte (Kap. 5.1). So kommt es an Kulturbauwerken, wie Kirchen, Klöstern oder Rathäusern, häufig darauf an, dünne Schichten des Mauerwerkes zu analysieren, so dass nur geringe Mengen einer Kratzproben vorliegen, oder die zu beprobenden Stellen so wenig wie möglich zu beschädigen (s. Kap. 4 Kalibrierung für kleine Gesteinsprobenmengen). Durch das zerstörungsfreie Arbeiten lässt sich die

Probe im Anschluss für weitere Analysen, z.B. Elution, nutzen. Der Erhalt der Probe ist auch bei der Analyse wertvoller Objekte von Bedeutung, die aus künstlerischem, historischem oder pekuniärem Interesse nicht aufgeschlossen werden sollen. In der Archäometrie, der Analyse historischer Gegenstände, gibt es daher verschiedene Fragestellungen, die bisher nur schwierig zu beantworten waren, mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse aber bearbeitet werden können.

Bei der Analyse von Metallegierungen (MILAZZO und CICARDI, 1997) geht es unter anderem um die zeitliche Einordnung von gefundenen Münzen, die an Hand der Legierungszusammensetzung festgelegt werden kann. Da oftmals auch größere Stückzahlen analysiert werden müssen, spielt bei dieser Fragestellung auch die gute Automatisierbarkeit eine Rolle, die in der industriellen Anwendung (z.B. Hütten-, Zementindustrie) vielfach bewährt ist. Auch ist es auf diese Weise einfach möglich, Fälschungen auszusortieren, die zwar optisch den Originalen gleichen, auf Grund ihrer anderen chemischen Zusammensetzung aber von diesen unterschieden werden können. Bei der Analyse von Metallen ist allerdings die geringe Eindringtiefe von Röntgenstrahlen in Materie zu beachten, die dazu führt, dass es bei einer vorhandenen Patina nicht möglich ist, tiefere Schichten zu analysieren. Dies trifft z.B. bei Kupfermünzen zu, kann jedoch bei Goldmünzen vernachlässigt werden.

Während es bei den geometrisch regelmäßig geformten Münzen kein Problem darstellt, nach entsprechender Kalibration eine Quantifizierung durchzuführen, ist auch ein unregelmäßig geformter Körper zumindest für die semiquantitative Bestimmung der Elementzusammensetzung geeignet. Dies wird z.B. angewendet bei Vasen aus chinesischem Porzellan, die durch ihre Elementzusammensetzung einer bestimmten Porzellanmanufaktur und einer zeitlichen Epoche oder Kaiserdynastie zugeordnet werden können (LEUNG und LUO, 2000). Bei der Analyse frühmittelalterlicher Glasperlen aus der Zeit der Merowinger lässt sich neben der Ermittlung der farbgebenden und trübenden Zusätze durch die Bestimmung des Verhältnisses der Hauptbestandteile eine örtliche Zuordnung treffen, da sich beim Übergang von der römi-

schen Antike zum frühen Mittelalter die Herstellungsweisen für das verwendete Glas wandelten. Über eine Einordnung in den zeitlichen Zusammenhang der die gefundenen Glasperlen umgebenden Artefakte lassen sich so Rückschlüsse ziehen auf die Handelsbeziehungen und -wege, über die sich die neuen Herstellungsmethoden ausbreiteten (HOFFMANN et al., 2000). Auch Glaskelche aus dem 18. Jahrhundert lassen sich durch ihren Bleigehalt und das Muster verschiedener Spurenelemente einer bestimmten Glasmanufaktur (KUNICKI-GOLDFINGER et al., 2000) oder keltische Glasscheiben regional zuordnen (WOBRAUSCHEK et al., 2000).

Um die Zusammensetzung von Farbpigmenten in Wandmalereien oder Tonscherben zu bestimmen, ist oft auch eine rein qualitative Bestimmung ausreichend (ALOUPI et al., 2000), die einen Rückschluss auf die farbgebenden Substanzen zulässt. Bei großen farbigen Flächen ist es noch relativ einfach, mit einem handelsüblichen wellenlängen- oder auch energie-dispersiven Laborspektrometer eine Analyse durchzuführen. Handelt es sich dagegen um Gemälde, die in Museen mit klimatisierten Räumen hängen, muss man eher zu tragbaren kleineren Geräten mit einer Anregung durch Radioisotope greifen. Ein weiteres Problem, gerade bei Ölgemälden, ist die relativ kleinräumige Verteilung der unterschiedlichen Farbpigmente, die bei einer Analyse die Untersuchung auf einer sehr kleinen Fläche notwendig macht. Hierzu bedient man sich oftmals wesentlich leistungsstärkerer Energiequellen, wie z.B. Synchrotron-Strahlung, um auf akzeptable Impulsraten zu kommen (JANSSENS et al., 2000), wobei allerdings die Proben wiederum zur Synchrotronstrahlenquelle gebracht werden müssen und nicht im Museum verbleiben können.

Zur Verbesserung der Nachweisgrenze gibt es neben der Erhöhung der eingestrahlten Energie eine weitere Möglichkeit; beim Einsatz der Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) wird der Untergrund im Spektrum erheblich abgesenkt, so dass bereits kleinste Mengen zur Bestimmung ausreichen. So lassen sich bereits mit einem trockenen Wattestab von einem Gemälde wenige Mikrogramm abnehmen, die nach Aufbringen auf einen Quarzträger vermessen werden können (KLOCKENKÄMPER et al., 2000).

6 Zusammenfassung

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) ist ein robustes und vielseitiges Messverfahren zur Multielementanalyse verschiedenartiger Proben. Der große Vorteil dieses zerstörungsfrei arbeitenden Verfahrens gegenüber einem nasschemischen ist der geringere Aufwand zur Probenpräparation und das verringerte Risiko von Kontaminationen oder Elementverlusten beim Aufschluss. Diesen Vorteilen stehen aber bei kleinen Probenmengen die Einflüsse von Probeninhomogenität und Korngrößeneffekt bzw. Schichtdicke gegenüber.

Das X-DUST ist ein Gerätesystem, das im Rahmen eines BMBF-Projektes (DANNECKER und HAUPT, 1999) zur vollautomatischen und kontinuierlichen Probenahme sowie Analyse von Emissionsstäuben entwickelt, gebaut und getestet wurde. Mit den von HAUPT et al. (1995) speziell für die Messung von Filterproben mit luftgetragenen Stäuben entwickelten Standards, die wegen ihrer Herstellung mit einem Aerosolgenerator die Tiefenverteilung der Elemente in dem verwendeten Quarztiefbettfiltermaterial repräsentieren, wurde die Kalibrierung des für die Messung von Emissionssituationen entwickelten X-DUST in den unteren Messbereich hinein erweitert. Nach Umrüstung der Probenahmesonde für Emissionsstäube auf eine Probenahme für luftgetragene Stäube und Anpassung der Probenahmeparameter an die andersartigen Elementkonzentrationen konnte hierdurch die kontinuierliche und vollautomatische Sammlung von Luftstaubproben und deren anschließende sofortige Elementanalyse erzielt werden.

Bei der Parallelprobenahme mit einem im Handel befindlichen Beta-Staubmeter F-703, dessen Aufbau bei Probenahmesonde und Filterhalter dem des X-DUST entsprach, ergab sich bei der Korrelation der Messergebnisse, dass zwar die Feinstaubelemente (z.B. Cu, As, Pb) mit einem Korrelationskoeffizienten um 0,95 sehr gut übereinstimmten, die Grobstaubelemente Al, K, Ca, Ti und Fe jedoch einen etwas schlechteren Koeffizienten von unter 0,9 aufwiesen. Dies entspricht bei den teilweise über 100 gemessenen Proben immer noch einer guten linearen Korrelation, zeigt aber auch, dass – trotz der räumlichen Nähe der beiden Probenahmestellen

mit einem Abstand von nur wenigen Metern und trotz des gleichen Aufbaus der Sonden – die Messung der Grobstaubelemente ein nicht zu vernachlässigendes Problem darstellt und bei der Auswertung besonderer Beachtung bedarf.

Zur Verifizierung der am modifizierten X-DUST-Gerätesystem erhaltenen Ergebnisse wurden die über 100 Filterbandproben ausgestanzt und am Laborspektrometer X-LAB vermessen. Von den mit dem X-DUST und dem Betastaubmeter genommenen und jeweils am X-LAB analysierten Proben wurden 20 zeitlich zusammenhängende Filter einzeln nasschemisch aufgeschlossen und mit der ICP-MS untersucht. Für alle Messungen ergab sich jeweils eine gute lineare Korrelation.

Durch die große Zahl der kontinuierlich und automatisch genommenen Proben und die Vielzahl an Elementinformationen konnte eine aussagekräftige Korrelations- und Faktorenanalyse durchgeführt werden. Es ergaben sich drei Faktoren, auf die sich die Ergebnismatrix reduzieren ließ. Der erste Faktor beschreibt die Variation der Grobstaubelemente (Al, K, Ca, Ti, Fe), der zweite die Feinstaubelemente (Cu, As, Se, Sn, Pb) und der dritte Nickel und Vanadium. Ein Vergleich der Elementverhältnisse mit denen früherer Probenahmen legt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem zweiten Faktor um den Einfluss durch Emissionen der *NORDDEUTSCHEN AFFINERIE* handelt. Hierbei darf man aber nicht vernachlässigen, dass zwar die Elementverhältnisse auf diesen Zusammenhang hindeuten, sich aber die absoluten Zahlen der Konzentrationen in der Luft in den letzten 15 Jahren deutlich verringert haben. Auch aus dem Ni/V-Verhältnis ergibt sich ein Einflussfaktor: die Verbrennung von schwerem Heizöl, bei der Ni und V in dem hier festgestellten Verhältnis frei werden.

Außer der Kalibrierung für Quarzfaserfilter zur Bestimmung der Elementkonzentrationen der Immissionsproben wurde die von SCHÄFER (1999) erstellte Kalibrierung für Aerosole auf Membranfiltern genutzt, um die Elementkonzentrationen in nicht luftgetragenen Stäuben zu bestimmen. Bei luftgetragenen Stäuben wird in der Regel die Elementkonzentration in einem bestimmten Luftvolumen ermittelt. Dies ist mit der RFA sehr einfach zu bestimmen, da sich

das Messergebnis, die Flächenbelegung, mit Hilfe der Filterfläche und des durch den Filter geflossenen Volumens, das mittels Gasuhr festgestellt wird, in eine Luftvolumenkonzentration umrechnen lässt. Bei anderen Stäuben, die nicht primär auf Filtern vorliegen, interessiert dagegen die Elementmassenkonzentration in mg/kg, die sich aus der mit der RFA gemessenen Elementflächenbelegung nur mit Hilfe der Staubmassenbelegung des Filters ermitteln lässt.

Zur Bestimmung dieser Staubmassenbelegung war ein weiterer Arbeitsgang erforderlich: die exakte Wägung des jeweiligen Filters vor und nach der Belegung mit Staub mit einer Präzisionswaage. Dazu wurde zunächst über einen längeren Zeitraum die Luftfeuchteabhängigkeit der Filtermasse bestimmt, die bei etwa 30–40 µg/%r.F. für die hier verwendeten 50mm-Membranfilter liegt.

Um die eigentliche Staubbelegung auf einem Filter herzustellen, wurden zwei verschiedene Methoden erarbeitet. Die erste bestand in der Herstellung einer wässrigen Suspension des entsprechenden Staubes und der Abtrennung und Aufbringung in einer Filtrationsapparatur für Ablaufwässer. Die zweite Methode nutzte eine eigens konstruierte Glasapparatur, in der der trockene Staub mit gereinigter Luft über Düsen aufgewirbelt und dann über den Filter abfiltriert wurde.

Verschiedene Untersuchungen zur Stabilität der erzeugten Filterbelegungen ergaben für die Belegung mit suspendiertem Staub keine messbaren Partikelverluste, selbst bei intensiver zusätzlicher mechanischer Belastung der Filterprobe. Für die Fixierung der mit luftgetragenen Staub beaufschlagten Filter erwies sich eine wässrige Lösung von Polyvinylalkohol (PVA) als am besten geeignet. Da die verwendete minimale Menge an Fixierungslösung, mit Ausnahme des Wasseranteils, der herausgetrocknet wird, vollständig auf dem Filter bleibt, können keine Verluste an zu messenden Elementen auftreten. Außerdem führt das Aufbringen der PVA-Lösung zu einer Fixierung mit einer geringen, sehr präzisen Massenzunahme. Der Fehler durch den zusätzlichen Arbeitsschritt der Aufbringung der PVA-Fixierungslösung liegt bei maximal 2,5% bezogen auf die Gesteinsstaubelegung des Filters.

Wie REM-Aufnahmen der beaufschlagten Membranfilter gezeigt haben, ergibt sich durch die Präparation auf der Oberfläche des Membranfilters eine Schicht von Gesteinsstaub, die – wegen der kleinen Eindringtiefe und den hier verwendeten geringen Massenbelegungen von lediglich 2–4 mg – bei der Auswertung der RFA-Messung als „dünne Schicht“ zu behandeln ist. Zur Kalibrierung der RFA wurden jeweils mit beiden Belegungsmethoden verschiedene feingemahlene Standardreferenzmaterialien auf Filter aufgebracht und vermessen. Die Steigung der ermittelten Kalibrierfunktionen war bei der Suspensionsmethode für die leichteren Elemente Mg und Al erwartungsgemäß etwas geringer als bei der Aufbringung des trockenen Staubes.

Für die Nachweisgrenze des Elementbestimmungsverfahrens ergibt sich, unter der Annahme dass 12 cm² Filterfläche mit etwa 2 mg Staub belegt sind und die Elementnachweisgrenze der RFA ca. 100 ng/cm² beträgt, ein Wert von 600 µg/g, entsprechend der Einheit mg/kg bei der Gesteinsanalyse. Wollte man die gleiche Probe aufschließen und nasschemisch vermessen, errechnet sich daraus eine Elementkonzentration von 120 µg/L (bei 10 mL Messlösung). Dies ist nur um ein bis zwei Größenordnungen mehr als die Nachweisgrenze eines leistungsfähigen ICP-MS-Systems, das speziell aufbereitete, in Lösung befindliche Proben benötigt.

Somit stellt das hier vorgestellte RFA-Elementbestimmungsverfahren für Pulverproben aufgrund der einfachen Probenpräparationstechnik eine schnelle und zuverlässige Möglichkeit zur qualitativen und quantitativen Analyse auch kleiner Gesteinsprobenmengen dar, bei der auf die Durchführung eines aufwendigen Aufschlusses verzichtet wird.

Neben der Analyse von kleinen Gesteinsmengen gibt es auch andere Anwendungsfälle, bei denen nur geringe Probenmengen vorliegen oder ein Aufschluss zu zeitaufwendig ist. Daher werden am Schluss der Arbeit weitere Anwendungen der Röntgenfluoreszenzspektrometrie aufgeführt, welche die Vorteile der RFA als schnelle und praktisch zerstörungsfreie Analysenmethode für Proben verschiedenster Konsistenz aufzeigen.

Summary

Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis (EDXRF) is a robust and versatile measuring method for the multi-element analysis of various samples. The great advantage of this non-destructive method in comparison with others needing a wet digestion like ICP-MS or AAS is the simple specimen preparation and the small risk of contamination or element loss during the digestion process. These advantages on the one hand have to be faced on the other hand with inhomogeneity and effects of grain-size or layer thickness especially with small sample amounts.

The X-DUST is a device originally designed for the automatic and continuous collection of particles in stack gases developed with the support of the German ministry for education and research (DANNECKER und HAUPT, 1999). Applying the standard material specifically developed by HAUPT et al. (1995) for the analysis of filterspecimens of airborne particles the calibration range of the X-DUST could considerably be extended to lower concentrations. The standard material gives an excellent representation of the depth profile of the elements in the quartz fibre material due to the use of an aerosol generator for the preparation of the filters. After converting the probe of the X-DUST into one for the sampling of airborne particles and adjusting the sampling parameters to the different element concentrations in ambient air it was possible to collect airborne particles continuously and fully automatically and to determine the element concentrations immediately afterwards.

A parallel sampling was done with a commercially available 'betastaubmeter F-703' which has a probe and filter holder similar to the X-DUST. The correlation of the results was good (around 0.95) for elements in the fine dust mode (eg. Cu, As, Pb; particle size $<2.5 \mu\text{m}$ according to CHEREMISINOFF (1981)), but not so well (about 0.9) for elements in the coarse mode of the dust (Al, K, Ca, Ti, Fe). Nevertheless, 0.9 is still a good correlation for the 100 specimens measured, but it demonstrates that the problem of measuring elements in coarse dust (particle size $>2.5 \mu\text{m}$) can not be neglected and has to be dealt with even if the

sampling sites are only a few meters apart and have the same probe.

In order to verify the results of the modified X-DUST system 100 filter tape specimens were punched out and analysed with an X-LAB laboratory spectrometer. A subset of 20 filters sampled with the X-DUST and the 'betastaubmeter' were analysed with the X-LAB and subsequently digested and analysed by ICP-MS. All results showed a good linear correlation.

Due to the great number of continuously and automatically sampled filter specimen and due to the large amount of analysed elements a meaningful correlation and factor analysis could be carried out. The matrix of the results gives three factors. The first one describes the variation of the elements in the coarse mode of the airborne particles, the second one the fine mode, and the third factor represents Nickel and Vanadium. A comparison of the element ratios with earlier samplings in the 80s leads to the emissions of the NORDDEUTSCHE AFFINERIE as a major influence for the second factor. Even if the ratios are leading to this connection it cannot be neglected that the absolute concentrations in the air were much lower than those 15 years before. The Ni/V-ratio of the third factor is due to the burning of heavy fuel oil where Ni and V are emitted in similar ratios as determined here.

Besides the calibration for quartz fibre filters to determine the element concentrations in airborne particles the calibration of aerosols on membrane filters (SCHÄFER, 1999) was also used to determine element concentrations in dust samples. With airborne particles the element concentrations in the sampled volume are usually of interest. These are simply calculated by taking into account the results of the XRF, the covered filter area (which is constant), and the sampled air volume. With other dust samples not normally collected on filters the element mass concentrations are determined however. These can only be calculated from the XRF results if the total mass of dust on the filter is known.

In order to determine the total mass on the filters it was necessary to carry out another step. The precise weight of every filter had to be determined with a high precision balance before and after sampling. The dependency of the filter mass on the relative humidity was

surveyed over a longer period of time resulting in a mass increase of 30–40 $\mu\text{g}/\%r.H.$ for the 50mm-membrane filters used here.

Two different methods were worked out to prepare the actual dust covering of the filters. Firstly, an aqueous suspension of the dust was applied to a filter with a filtration unit. The second method used a specially designed glass tube supplied with nozzles where the dry dust was whirled up by cleaned air and then precipitated on the filter.

Different investigations into the stability showed no element loss for the filter coating prepared with the aqueous suspension even if treated harshly. The filters prepared with dry dust were most suitably fixed with an aqueous solution of polyvinylalcohol (PVA). The very small amount of solution dries completely on the filter and no element losses were observed. In addition, the fixing of the filter with PVA solution gives a small and very precise increase in the mass. As a result, the error increases by at most 2.5%, concerning the total mass of dust on the filter.

SEM pictures of coated membrane filters show that the preparation results in a small layer of dust on the surface of the filter. This layer can be treated as a ‘thin layer’ during the evaluation of the XRF spectra due to the short penetration of the filter and the modest mass of only 2–4 mg of dust on the filter used for the preparation. For the calibration of the XRF different finely ground certified reference materials (CRM) were precipitated on membrane filters with each of the two preparation methods and analysed subsequently. The slope of the linear calibration curve for the low Z elements was smaller with the suspension method than with the dry preparation as expected.

The detection limit of the element determination is calculated as 600 $\mu\text{g}/\text{g}$ on the assumption that 12 cm^2 of the filter area is coated with 2 mg of dust and a detection limit of about 100 ng/cm^2 in the XRF analysis. If the same sample is digested and diluted to a volume of 10 mL the concentration would be 120 $\mu\text{g}/\text{L}$. This is only one to two orders of magnitude higher than the detection limit of an efficient ICP-MS system which needs specially prepared

solutions of the sample.

Due to the simple specimen preparation the XRF technique for dust samples presented here is also a fast and reliable method to analyse small rock samples both, qualitatively and quantitatively without the necessity of a costly digestion.

Besides the analysis of small rock samples there are other cases where only a small sample amount is available or no time for a digestion. Because of that at the end of this thesis there were more areas of application for the X-ray fluorescence spectroscopy which demonstrate the advantages of the XRF as a fast and non-destructive method for the analysis of samples of a very different consistency.

7 Literatur

- Aloupi E., Karydas A.G., Paradellis T. (2000): Pigment analysis of wall paintings and ceramics from Greece and Cyprus. the optimum use of x-ray spectrometry on specific archaeological issues. *X-Ray Spectrometry* **29(1)**: 18–24.
- ASTM D5452 (2000): ASTM D5452: Standard Test Method for Particulate Contamination in Aviation Fuels by Laboratory Filtration. American Society for Testing and Materials (ASTM), 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- Berger H. (1985): Anwendung atomspektrometischer Methoden - insbesondere der Graphitrohröfen-AAS - zur Bestimmung ökotoxischer Elemente in typischen Umweltproben. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, 225 Seiten.
- Cheremisinoff P.N. (1981): Air/particulate instrumentation and analysis. Ann Arbor Science, Michigan, USA.
- Dannecker W., Haupt O. (1999): Entwicklung eines Direktanalysensystems für Stäube auf Filtern - Abschlussbericht FE-Teilvorhaben 01 VQ 9512. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe *Angewandte Analytik*, Nr. **35**, 123 Seiten.
- Dannecker W., Haupt O., Stahlschmidt T. (1999): Quartz fiber filter band for separating particles from gas streams. Patent No.: DE19817593.
- DIN 32645 (1991): DIN 32645 (Entwurf): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen. Arbeitsausschuss Chemische Technologie (AChT) im Deutschen Institut für Normung (DIN) e.V., Beuth Verlag, Berlin.
- Doerffel K. (1987): Statistik in der Analytischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim.
- Edison T.A. (1896): Röntgenstrahlenlampe und andere versuche. *Nature* **54**: 112.

- Funk W., Dammann V., Donnevert G. (1992): Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim - New York - Basel - Cambridge.
- Glasser O. (1995): Wilhelm Conrad Röntgen und die Geschichte der Röntgenstrahlen. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, (1. Aufl. von 1931) 3. erw. Aufl.
- Hamester M. (1993): Minimierung von Störeinflüssen bei der Anwendung der ICP-Atommassenspektrometrie in der Spurenanalytik. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe *Angewandte Analytik* Nr. **19**, 128 Seiten.
- Harmel R. (1996): Untersuchungen zur Korngrößenabhängigkeit der Röntgenfluoreszenzintensität. Diplomarbeit, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg.
- Harmel R., Haupt O., Dannecker W. (2000): Online monitoring of aerosols with an energy-dispersive x-ray spectrometer. *Fresenius J. Anal. Chem.* **366**: 178–181.
- Harmel R., Otto U., Haupt O., Schäfer C., Dannecker W. (1999): Reduction of the sample size in the analysis of rock by EDXRF. *Adv. X-Ray Anal.* **41**: 873–878.
- Haupt O. (1999): Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen und Entwicklung eines automatisierten Probenahme- und Analysensystems. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe *Angewandte Analytik* Nr. **34**, 237 Seiten.
- Haupt O., Harmel R., Dannecker W. (1999): Calibration Standards for XRFA of Emitted Aerosol Particles Collected on a Newly Developed Filter Band with an Automated Sampler. *Adv. X-Ray Anal.* **41**: 760–769.
- Haupt O., Harmel R., Schäfer C., Dannecker W. (2000): Automated monitoring of stack gas emissions by EDXRF. *Adv. X-Ray Anal.* **42**: 44–52.

- Haupt O., Klaue B., Schäfer C., Dannecker W. (1995): Preparation of quartz fibre filter standards for x-ray fluorescence analysis of aerosol samples. *X-Ray Spectrometry* **24**: 267–275.
- Haupt O., Schäfer C., Strauß S., Dannecker W. (1996): Production of calibration standards for x-ray fluorescence analysis of aerosol particles precipitated on different filter materials. *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**: 375–378.
- Heckel J., Haschke M., Brumme M. (1992): Principles and Applications of Energie-dispersive X-Ray Fluorescence Analysis with Polarized Radiation. *Journ. of Anal. Atomic Spectrometry* **7**: 281–286.
- von Hevesy G., Böhm J., Faessler A. (1930): Quantitative röntgenspektroskopische Analyse mit Sekundärstrahlen. *Z. Physik* **63**: 74–105.
- Hoffmann P., Bichlmeier S., Heck M., Theune C., Callmer J. (2000): Chemical composition of glass beads of the Merovingian period from graveyards in the Black Forest, Germany. *X-Ray Spectrometry* **29(1)**: 92–100.
- Janssens K., Vittiglio G., Deraedt I., Aerts A., Bekemans V., Vincze L., Wei F., De Ryck I., Schalm O., Adams F., Rindby A., Knöchel A., Simionovici A., Snigirev A. (2000): Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry. *X-Ray Spectrometry* **29(1)**: 73–91.
- Jenkins R., de Vries J.L. (1970): *Practical X-Ray Spectrometry*. Macmillan & Co Ltd., London-Basingstoke.
- Klockenkämper R., Bohlen A., Moens L. (2000): Analysis of pigments and inks on oil paintings and historical manuscripts using total reflection x-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry* **29(1)**: 119–129.

- Krause P. (1993): Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser-ICP-MS in der Umweltanalytik. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe *Angewandte Analytik* Nr. **18**, 157 Seiten.
- Kriews M. (1992): Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe *Angewandte Analytik* Nr. **15**, 236 Seiten.
- Kunicki-Goldfinger J., Kierzek J., Kasprzak A., Mażewska-Bućko B. (2000): A study of eighteenth century glass vessels from central Europe by x-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry* **29(4)**: 310–316.
- Laskus L., Bake D., Armbruster L. (1980): Untersuchungen an Probenahmesystemen für den hygienisch relevanten Schwebstaub im Staubkanal und in der Außenluft. *Staub - Reinhaltung der Luft* **40**: 18–26.
- Leung P.L., Luo H. (2000): A study of provenance and dating of ancient Chinese porcelain by x-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry* **29(1)**: 34–38.
- Milazzo M., Cicardi C. (1997): Simple method for quantitative X-ray fluorescence analysis of ancient metal objects of archaeological interest. *X-Ray Spectrometry* **26(4)**: 211–216.
- Naumann K. (1983): Differenzierte Probenahme und Analytik von Aerosolen unter Anwendung atomspektrometrischer Methoden - ein Beitrag für künftige Immissionsüberwachungen. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, 196 Seiten.
- Nekola H. (2001): Vanadiumkomplexe mit thiofunktionellen Liganden als Modellverbindungen für die Vanadium-Nitrogenase. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, 131 Seiten.
- Otto M. (2000): Analytische Chemie. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2. Aufl.

- Piorek S. (1990): XRF technique as a method of choice for on-site analysis of soil contaminants and waste material. *Adv. X-Ray Anal.* **33**: 639–645.
- Prange A. (1989): Total reflection X-ray spectrometry: method and applications. *Spectrochim Acta* **44B**: 437–452.
- Reich T. (1984): Automatische Kurzzeit-Probenahme von Immissionsstäuben und deren Charakterisierung durch Anwendung atomspektrometrischer Methoden. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, 140 Seiten.
- Sarver R.H. (1996): Aerosolization as a means of sample preparation of geological materials for XRF analysis and its validity compared to EPA method 3050a digestion. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **46**: 234–240.
- Schäfer C. (1999): Untersuchung der Elementgehalte luftgetragener Stäube mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe *Angewandte Analytik* Nr. **41**, 123 Seiten.
- Schäfer C., Harmel R., Haupt O., Dannecker W. (1999): Development of an automated sampling and measuring device for particle emissions. *Proc. Eur. Conf. Energy Dispersive X-Ray Spectr. EDXRS-98* 151–156.
- Spectro A.I. (1995): Dokumentation zum Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB. Spectro Analytical Instruments, Kleve.
- Sperling M. (1986): Optimierung der Anregungsbedingungen in einem induktiv gekoppelten Plasma für die Atomemissionsspektrometrie. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe *Angewandte Analytik* Nr. **4**, 235 Seiten.
- Stahlschmidt T., Haupt O., Schulz M., Dannecker W. (1998): Ein neues Filterbandmaterial für die sequentielle Probenahme von Immissionsstäuben und deren nachfolgender Elementanalyse. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* **58**: 199–204.

- Steiger M. (1991): Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, erschienen in Schriftenreihe *Angewandte Analytik* Nr. **11**, 249 Seiten.
- Uwb-HH (1985): Die Sanierung der Norddeutschen Affinerie. Freie und Hansestadt Hamburg, Umweltbehörde.
- Willis J.P. (1991): Mass absorption coefficient determination using compton scattered tube radiation: Applications, limitations and pitfalls. *Adv. X-Ray Anal.* **34**: 243–261.
- Wobruschek P., Halmetschlager G., Zamini S., Jokubonis C., Trnka G., Karwowski M. (2000): Energy-dispersive x-ray fluorescence analysis of Celtic glasses. *X-Ray Spectrometry* **29(1)**: 25–33.

8 Anhang

A1	Elementgehalte der verwendeten Standardreferenzmaterialien	105
A2	Elementgehalte der verwendeten Denkmalgesteine	107
A3	Normierte Impulse der Blindfilter der trockenen Präparationsreihen	108
A4	Normierte Impulse der mit Gesteinsstaub belegten Filter	109
A5	RFA-Messwerte der mit Gesteinsstaub belegten Filter	113
A6	ICP-OES-Messwerte der trocken belegten Filter	117
A7	Normierte Impulse der Blindfilter der Suspensionspräparationsreihen	119
A8	Normierte Impulse der mit Suspension belegten Filter	120
A9	RFA-Messwerte der mit Suspension belegten Filter	126
A10	ICP-OES- und ICP-MS-Messwerte der mit Suspension belegten Filter	132
A11	RFA-Messwerte des X-DUST der Probenahme vom März 1999	135
A12	Nachmessungen der Filter des X-DUST mit dem X-LAB (März 1999)	136
A13	EDRFA-Messwerte des X-DUST (August/September 1999)	137
A14	Blindwerte des Quarzfaserfilterbandes, gemessen mit dem X-LAB	139
A15	Nachmessungen der X-DUST-Filter am X-LAB (August/September 1999)	140
A16	Nachmessungen der Betastaubmeter-Filter am X-LAB (Aug./Sep. 1999)	144
A17	Nachmessungen der Filter von X-DUST und Betastaubmeter mit ICP-MS	148

Tab. A.1: Elementgehalte der zur Filterkalibrierung verwendeten Standardreferenzmaterialien ([mg/kg])

	701-1	702-1	876-1	877-1	878-1	879-1	CRM 7004	BCR 32a	BCR 38	BCR 60	BCR 141	BCR 142	BCR 176
Na		19780	2324	3500	5341	4	6677	3190	7196	43028			
Mg	3600	123700	13110	2822	58000	13200	7779	2412	6030	7176	6573	21830	
Al	2900	2100	3360	436	84500	4250	69325	2911	6139	55884	50168	101553	
Si	9300	10400	17160	10830	157700	41200	300801	9770	28514	199038	318891	140374	
P	220	240	1280	1800	130	36900	1964	143934	5150	698	960	5543	
S	400	270	8700	1800	8300	1020	7360	5200	10	44600			
Cl		36300	310	21169	11373	12950	20007	44995					
K		16300	580	10700	30947	128504	35306	87980					
Ca	376600	214800	34300	32300	254600	312300	14794	369932	30947	128504	35306	87980	
Ti	180	130	480	320	3700	3210	7912	171	240	2817	3716	8511	
V		290	170	4140	59	153	334	6					
Cr		1700	170	3260	90	257	178	26	75	44	863		
Mn	220	980	28400	13700	9900	34500	540	19	479	1759	547	527	1394
Fe	7300	4400	248500	620700	6000	189700	40708	1609	33800	2378	26159	19585	21300
Co				10	0,6	54	4	8	31				
Ni		340	100	32	35	194	40	31	29	124			
Cu		4200	250	31	34	176	51	33	28	1302			
Zn		232900	11600	120	253	581	313	81	92	25770			
As		230	140	12	10	48							
Se													41
Sr													
Zr													
Cd		1300		0,3	21	5	2,2	0,4	0,3	470			
Sn		942											
Sb													412
Ba					970								
Hg				0,09	55	2,1	0,3	0,10	31				
Pb		78200	10000	44	262	64	29	38	10870				

Forts. Tab. A1: Elementgehalte der zur Filterkalibrierung verwendeten Standardreferenzmaterialien ([mg/kg])

	BCS 202a	BCS 203a	BCS 348	BCS 353	BCS 370	BCS 388	BCS 394	NBS 1c	NBS 99c	NBS 120c	NBS 1632a	NBS 2704 a
Na	148	2600	742	445	74	148	148	148	45996	3858	840	5470
Mg	2352	193456	1800	14594	372680	60	724	2533	121	1930	1000	12000
Al	1746	1588	167000	19951	65092	1746	469930	6880	108486	6880	31000	61100
Si	6451	279065	239000	95826	14070	152855	23279	31973	304775	25710		290800
P	567	310	336	9000	524	960	175	87	145505	3700	16200	998
S	212000											
Cl												
K	830	42	18500	4068	249	83	166	2324	43168	1220	4200	20000
Ca	267300	1787	1200	463130	11006	250	572	359497	15295	343202	2300	26000
Ti	180	6500	959	779	1499	18641	420	42	42	617	1800	4570
V				1020	340	109					44	95
Cr		110		91684	547						34	
Mn			1781	852	194					209	28	555
Fe	699	1539	7300	33713	50570	420	13290	3847	420	7554	11100	41100
Co				147								14
Ni				786							19	44
Cu											17	99
Zn											28	438
As											9	23
Se												
Sr	2790		1945				254					
Zr				490079	1110					9	0,2	3,5
Cd												
Sn												
Sb												
Ba									2329			
Hg											0,13	1,4
Pb											12	161

Tab. A2: Elementgehalte der verwendeten Denkmalgesteine ([mg/kg])

	ADO	EHB	KMK	OKS	RGS	SAN	SSB	WDS
Na				16250	19000	17000	17300	
Mg	12000	8582	8125	6245	10400	17320		2830
Al	17762	48788	3496	17892	8236	56750	81624	63364
Si	179840	359500	5822	435780	190940	320100	365980	364240
P	8526	413	856	615	516	457	432	381
S	162	1049		1090		997	1280	1134
Cl		431		640		355	699	525
K	11538	36632	1462	1880	9186	26660	6758	34932
Ca	185420	1085	370760	224	175120	3178	502	519
Ti	649	3499	117	1869	326	2616	280	804
V	23	9	5	12	6	29	4	2
Cr	56	45	4	37	41	66	13	11
Mn	150	152	322	8	149	141	37	9
Fe	30174	13922	1581	1124	18376	25244	3888	3974
Co		55		3	32		169	137
Ni	22	1		5		31		
Cu	15	9	5	3	3	6	13	8
Zn	25	31	10	6	11	43	26	14
Ga	5	7		3	1	12	5	5
Ge	2	2		1	2		10	8
As	2	9		2	2	1	1	3
Se	1	2	2		1		5	4
Br	1	1	1	1	1	1	1	2
Rb	50	107	2	8	33	84	28	152
Sr	790	53	1147	70	67	160	186	93
Zr	111	648		501	67	178	66	75
Nb	3	10	2	5	2	8		3
Mo		3		2	1	1	1	1
Sn	1	3		1	1	2	2	2
Sb		1		1	1	0		1
Te	1	1		1		1	2	1
I	3				3			2
Cs	5	9		3	3	5	6	12
Ba	891	389	135	41	32	413	759	662
La	25	62	4	38	6	31	33	24
Ce	34	117	5	73	11	57	52	39
Pr	8	18		12	7	13	11	11
Nd	28	50		32	10	27	25	20
Ta	3	9		3	4	3	6	7
W	43	305	3	4	240	5	988	877
Tl		1			1		3	3
Pb	4	13	6	9	7	8	5	16

Tab. A3: Normierte Impulse der Blindfilter der Präparationsreihen mit trockenem Gesteinsstaub ([Imp/s/mA])

Nr	143	144	145	146	158	159	160	180	181	182	183	184	185	186	239	247	255	259	263
Na	0,066	0,037	0,052	0,018	0,060	0,054	0,029	0,073	0,058	0	0,059	0	0,002	0,074	0,019	0,024	0,016	0,044	0,031
Mg	0,103	0,092	0,093	0,056	0,087	0,093	0,086	0,092	0,104	0,063	0,096	0,043	0,062	0,099	0	0	0	0	0
Al	0,112	0,077	0,102	0,084	0,083	0,103	0,104	0,107	0,118	0,076	0,105	0,094	0,062	0,084	0	0	0	0	0
Si	0,196	0,121	0,116	0,097	0,089	0,131	0,155	0,173	0,162	0,144	0,165	0,125	0,158	0,185	0,018	0,029	0,013	0,021	0,040
P	4,592	3,792	3,837	3,709	2,012	3,732	5,920	6,094	5,523	6,154	6,217	5,880	5,863	3,861	0	0	0	0	0,010
S	8,037	2,282	2,036	1,836	1,801	1,963	7,898	7,430	4,979	7,762	8,828	5,686	6,679	9,466	0,930	1,275	0,982	1,712	1,449
Cl	1,347	1,411	1,439	1,431	1,358	1,418	1,404	1,351	1,348	1,352	1,380	1,413	1,409	1,323	0,145	0,114	0,151	0,138	0,361
K	0,135	0	0	0	0	0,064	0,064	0,071	0,025	0,074	0,089	0,052	0,050	0,101	0,017	0,016	0,017	0,027	0,021
Ca	2,170	0,238	0,170	0,129	0,192	0,145	1,399	1,480	0,924	1,510	1,641	1,313	1,308	1,822	0,164	0,129	0,207	0,260	0,273
Ti	0,006	0,006	0	0,005	0,006	0,008	0,006	0,003	0,002	0,004	0,002	0,005	0,008	0,003	0	0	0	0	0
V	0,003	0,003	0,004	0,002	0,002	0,003	0,004	0,000	0,004	0,005	0,007	0,004	0,004	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002
Cr	0,024	0,019	0,019	0,017	0,019	0,018	0,021	0,022	0,021	0,019	0,021	0,023	0,021	0,023	0	0	0	0	0,004
Mn	0,019	0,011	0,011	0,014	0,010	0,015	0,019	0,011	0,010	0,016	0,016	0,013	0,015	0,015	0	0,003	0	0	0
Fe	0,133	0,116	0,123	0,119	0,128	0,124	0,131	0,120	0,128	0,121	0,125	0,127	0,123	0,120	0,164	0,152	0,152	0,152	0,175
Co	0,019	0,014	0,017	0,013	0,016	0,014	0,018	0,020	0,016	0,019	0,019	0,016	0,017	0,019	0,005	0,008	0,005	0,002	0,007
Ni	0,056	0,048	0,049	0,044	0,048	0,042	0,056	0,060	0,052	0,056	0,055	0,047	0,056	0,051	0,056	0,041	0,039	0,052	0,064
Cu	0,018	0,021	0,021	0,018	0,024	0,020	0,016	0,020	0,018	0,022	0,027	0,024	0,025	0,027	0,016	0,019	0,016	0,014	0,023
Zn	0,031	0,033	0,029	0,025	0,031	0,029	0,048	0,036	0,032	0,029	0,031	0,036	0,031	0,038	0,016	0,018	0,016	0,023	0,018
As	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,007	0,008	0,003	0,014	0,006
Se	0,016	0,019	0,022	0,019	0,019	0,022	0,020	0,018	0,019	0,018	0,026	0,019	0,022	0,022	0,008	0,008	0	0	0
Br	0,022	0,023	0,017	0,027	0,025	0,023	0,019	0,017	0,018	0,019	0,023	0,022	0,017	0,015	0,003	0,005	0	0	0
Rb	0	0	0,005	0,005	0	0	0,007	0,006	0,007	0,005	0,010	0,012	0,003	0,007	0	0,007	0,005	0,009	0,009
Sr	0,123	0,019	0,013	0,019	0,016	0,010	0,078	0,080	0,053	0,079	0,091	0,090	0,074	0,099	0,016	0,014	0	0,012	0,021
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,005	0,003	0	0,003	0	0	0	0	0	0
Cd	0,005	0	0	0	0	0	0,005	0	0	0	0	0	0,004	0	0	0,005	0,003	0,004	0
Sn	0	0,011	0	0	0	0,011	0,012	0	0,009	0	0,006	0	0,010	0	0	0	0	0	0
Sb	0	0	0	0,004	0,009	0	0	0	0	0,010	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cs	0,089	0,053	0,057	0,070	0,062	0,061	0,069	0,072	0	0,061	0,067	0	0	0,053	0,092	0,100	0,103	0,178	0,077
Ba	0	0	0,062	0	0	0	0	0,074	0	0,067	0,064	0	0,064	0,064	0,105	0,114	0,140	0,167	0,102
Tl	0,020	0,025	0,027	0,028	0,025	0,028	0,017	0,024	0,020	0,027	0,027	0,019	0,027	0,028	0	0	0,006	0	0,007
Pb	0,037	0,039	0,039	0,040	0,040	0,034	0,043	0,040	0,040	0,045	0,039	0,038	0,042	0,039	0,014	0,014	0,021	0,010	0,016

Fort. Tab. A4: Normierte Impulse der mit verschiedenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) trockenen Gesteinsstaubes belegten Membranfilter ([Imp/s/mA])

	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	174	175	176	177	178	179
	Regensburger Grünsandstein (RGS)												BCR 142				
[mg]	0,287	1,020	1,237	1,328	1,412	1,004	2,075	1,580	2,719	1,492	1,539	0,202	0,292	0,249	0,585	0,886	0,891
Na	0,066	0,020	0,029	0,120	0,077	0,086	0,134	0,037	0,102	0,100	0,050	0,101	0,075	0,089	0,066	0,028	0,006
Mg	0,105	0,151	0,203	0,247	0,184	0,205	0,255	0,200	0,324	0,232	0,180	0,118	0,127	0,121	0,154	0,131	0,120
Al	0,094	0,714	0,856	0,903	0,853	0,721	1,056	0,940	1,478	0,870	0,945	0,416	0,483	0,632	1,103	1,666	1,162
Si	0,194	20,5	22,9	22,8	24,4	18,8	31,7	25,6	45,1	25,4	29,1	4,954	5,09	5,91	10,7	17,1	11,6
P	4,490	3,619	6,04	6,34	6,25	6,11	4,754	6,36	5,75	4,363	4,785	7,29	6,35	4,000	6,72	6,30	5,82
S	8,76	6,89	8,45	10,6	11,3	8,35	10,4	9,48	12,8	9,90	11,2	16,1	8,26	12,8	12,2	9,65	6,65
Cl	1,343	1,416	1,510	1,632	1,513	1,500	1,347	1,323	1,339	1,355	1,361	1,415	1,373	1,354	1,395	1,464	1,498
K	0,171	0,478	0,578	0,606	0,620	0,474	0,728	0,648	1,054	0,583	0,684	0,251	0,192	0,262	0,385	0,512	0,347
Ca	4,552	12,0	13,7	14,2	15,2	11,5	19,1	15,5	26,7	14,9	17,9	3,768	2,277	3,155	3,731	3,732	2,506
Ti	0,009	0,046	0,043	0,043	0,036	0,033	0,052	0,048	0,071	0,043	0,056	0,037	0,046	0,066	0,162	0,238	0,158
V	0,002	0,004	0,006	0,005	0,002	0,006	0,009	0,009	0,007	0,006	0,004	0,002	0,002	0,006	0,002	0	0,002
Cr	0,028	0,028	0,030	0,029	0,030	0,024	0,035	0,026	0,041	0,027	0,031	0,027	0,026	0,027	0,033	0,032	0,027
Mn	0,023	0,054	0,050	0,052	0,054	0,046	0,068	0,053	0,091	0,052	0,065	0,039	0,030	0,045	0,085	0,111	0,090
Fe	0,903	3,047	3,236	3,314	3,275	2,609	4,413	3,811	6,308	3,346	4,067	0,554	0,698	0,797	1,453	2,249	1,714
Co	0,024	0,038	0,033	0,037	0,036	0,032	0,049	0,034	0,059	0,035	0,042	0,022	0,019	0,028	0,026	0,020	0,026
Ni	0,060	0,055	0,058	0,063	0,059	0,063	0,070	0,066	0,071	0,066	0,071	0,074	0,060	0,060	0,062	0,069	0,056
Cu	0,025	0,030	0,025	0,026	0,026	0,029	0,025	0,023	0,039	0,023	0,024	0,023	0,026	0,029	0,029	0,031	0,027
Zn	0,032	0,040	0,032	0,036	0,042	0,040	0,041	0,059	0,042	0,043	0,037	0,040	0,038	0,038	0,048	0,055	0,053
As	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Se	0,018	0,013	0,008	0,010	0,015	0,014	0,012	0	0	0,011	0,013	0,021	0,017	0,016	0,016	0,022	0,019
Br	0,021	0,032	0,023	0,028	0,024	0,026	0,022	0,027	0,028	0,025	0,026	0,023	0,029	0,026	0,024	0,025	0,024
Rb	0,012	0,023	0,039	0,033	0,034	0,034	0,058	0,045	0,072	0,031	0,043	0,009	0,011	0,020	0,031	0,041	0,034
Sr	0,133	0,171	0,175	0,185	0,212	0,164	0,230	0,180	0,296	0,189	0,222	0,178	0,109	0,161	0,192	0,201	0,133
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,002	0	0	0
Sn	0,008	0	0	0	0,008	0	0,008	0	0,009	0,013	0,009	0,010	0,010	0,010	0,013	0	0
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,009	0	0
Cs	0,072	0	0	0,081	0,050	0,055	0,055	0,083	0,085	0,114	0,085	0	0	0,055	0,080	0,079	0
Ba	0,049	0	0	0,067	0	0	0	0	0,085	0,110	0,047	0,048	0,069	0,051	0,093	0	0
Tl	0,025	0,028	0,025	0,027	0,024	0,024	0,030	0,024	0,029	0,028	0,019	0,025	0,024	0,022	0,026	0,026	0,026
Pb	0,037	0,046	0,041	0,042	0,044	0,044	0,044	0,046	0,053	0,043	0,040	0,046	0,040	0,043	0,049	0,051	0,046

Fort. Tab. A4: Normierte Impulse der mit verschiedenenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) trockenen Gesteinsstaubes belegten Membranfilter ([Imp/s/mA])

	195	196	197	198	199	200	201	202	232	233	234	236	237	238	240	242	243
	NBS2704								BCR 32				BCR141		NBS 2704		
[mg]	0,465	0,652	0,582	0,747	0,764	1,391	1,223	1,235	2,360	1,973	4,158	1,818	3,273	2,790	0,905	1,290	1,850
Na	0,021	0,132	0,016	0,041	0,059	0,079	0,082	0,085	0,051	0,049	0,055	0,042	0,046	0,050	0,036	0,030	0,030
Mg	0,164	0,290	0,193	0,203	0,224	0,367	0,371	0,358	0,075	0,026	0,080	0,149	0,292	0,205	0,166	0,252	0,322
Al	1,817	3,114	2,446	2,832	2,971	4,833	4,443	4,103	0,771	0,159	0,426	3,443	6,465	4,899	3,066	4,356	6,227
Si	12,1	21,6	16,2	18,3	18,3	34,0	28,8	27,0	5,108	1,054	2,671	6,717	12,660	9,395	4,767	6,88	10,1
P	2,252	2,718	1,912	2,090	2,807	2,516	2,204	2,123	9,96	10,5	18,8	0,836	0,378	0,192	0,075	0,107	0,111
S	7,91	16,2	5,38	7,04	14,4	13,0	10,4	8,38	1,589	1,408	1,774	0,737	0,561	0,671	1,186	1,132	0,997
Cl	1,341	1,243	1,278	1,250	1,347	1,422	1,279	1,283	0,595	0,313	0,209	0,429	0,341	0,382	0,407	0,434	0,240
K	0,331	0,647	0,442	0,472	0,533	0,961	0,854	0,747	0,398	0,182	0,336	0,888	1,775	1,269	0,785	1,135	1,622
Ca	2,110	4,071	1,502	2,133	3,015	3,958	3,188	2,670	36,8	38,9	69,0	15,340	26,830	18,670	2,670	3,009	3,186
Ti	0,206	0,326	0,252	0,271	0,264	0,565	0,456	0,407	0,096	0,035	0,087	0,456	0,893	0,639	0,377	0,526	0,769
V	0,010	0,007	0,006	0,001	0	0,007	0,008	0,006	0,032	0,033	0,059	0,015	0,010	0,004	0,007	0,001	0,007
Cr	0,040	0,058	0,043	0,045	0,047	0,069	0,058	0,055	0,083	0,071	0,128	0,022	0,044	0,025	0,028	0,043	0,057
Mn	0,098	0,166	0,100	0,108	0,150	0,238	0,173	0,157	0,241	0,041	0,128	0,204	0,429	0,298	0,152	0,201	0,259
Fe	3,305	5,304	3,994	4,102	4,157	7,781	6,609	6,173	1,591	0,688	1,558	5,52	12,6	7,57	4,929	7,18	9,99
Co	0,034	0,034	0,029	0,026	0,022	0,024	0,033	0,024	0,063	0,042	0,072	0,136	0,261	0,179	0,130	0,178	0,182
Ni	0,062	0,072	0,061	0,069	0,073	0,077	0,074	0,071	0,093	0,073	0,094	0,057	0,066	0,057	0,050	0,049	0,057
Cu	0,040	0,059	0,045	0,049	0,065	0,085	0,062	0,065	0,058	0,034	0,074	0,038	0,057	0,030	0,051	0,068	0,068
Zn	0,156	0,244	0,150	0,179	0,270	0,325	0,247	0,233	0,207	0,182	0,365	0,118	0,108	0,084	0,182	0,250	0,297
As	0,004	0,017	0,011	0,009	0,017	0,024	0,022	0,023	0,033	0,019	0,029	0,020	0,024	0,026	0,023	0,039	0,055
Se	0,013	0,015	0,019	0,018	0,018	0,021	0,017	0,018	0,013	0	0	0	0,009	0,008	0,007	0,006	0,004
Br	0,037	0,036	0,026	0,037	0,041	0,041	0,036	0,035	0	0	0	0	0,017	0,021	0	0,010	0,011
Rb	0,042	0,049	0,052	0,051	0,051	0,090	0,087	0,076	0,020	0,009	0,028	0,088	0,217	0,135	0,072	0,087	0,132
Sr	0,118	0,215	0,083	0,123	0,151	0,226	0,204	0,168	1,139	1,288	2,780	0,627	1,298	0,767	0,114	0,125	0,157
Ag	0	0	0	0	0	0,003	0	0	0	0,002	0	0,005	0	0	0,004	0	0
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,012	0	0	0	0	0	0
Sn	0	0,007	0	0,011	0,008	0,014	0	0,012	0,015	0	0	0	0,013	0	0	0	0
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,013	0	0	0
Cs	0	0,084	0,069	0,089	0,054	0,096	0,051	0,072	0	0,076	0	0	0	0,069	0,103	0,146	0,108
Ba	0,079	0	0,084	0,068	0,071	0,070	0,076	0,112	0,147	0,085	0,135	0,127	0,169	0,130	0,210	0,130	0,117
Tl	0,024	0,025	0,024	0,024	0,025	0,025	0,025	0,027	0,007	0,008	0	0	0,010	0	0	0	0,007
Pb	0,073	0,083	0,079	0,079	0,079	0,114	0,096	0,093	0,006	0,007	0,016	0,012	0,040	0,041	0,050	0,062	0,073

Forts. Tab. A4: Normierte Impulse der mit verschiedenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) trockenen Gesteinsstaubes belegten Membranfilter ([Imp/s/(mA)])

	244	245	246	248	249	250	252	253	254	256	257	258	260	261	262
	NBS 99a			NBS 1c			BCR 142			BCR 60			NBS 1632a		
[mg]	2,275	3,471	3,565	2,241	3,364	5,220	1,034	0,776	1,270	1,874	1,533	1,851	0,854	2,065	1,797
Na	0,166	0,246	0,271	0,038	0,036	0,007	0,034	0,042	0,031	0,097	0,105	0,075	0	0,021	0,033
Mg	0,019	0	0	0,062	0,103	0,108	0,063	0,054	0,123	0,106	0,101	0,091	0,022	0,034	0,035
Al	7,67	12,6	13,2	1,187	1,291	1,860	1,497	1,405	3,023	0,822	0,448	0,502	1,100	2,620	2,932
Si	11,8	18,2	19,3	2,069	2,370	3,404	3,357	2,988	7,454	3,043	1,987	2,094	1,463	2,780	2,871
P	0,023	0,011	0,008	0,011	0	0,055	0	0,037	0,083	0,464	0,540	0,429	0,045	0,061	0,063
S	0,913	0,443	0,437	0,379	0,458	0	0,890	1,183	1,294	2,221	2,105	1,667	2,281	3,110	3,720
Cl	0,406	0,192	0,192	0,239	0,279	0,048	0,252	0,360	0,441	4,726	4,484	2,874	0,790	0,502	0,706
K	3,166	4,865	5,32	0,577	0,611	0,910	0,554	0,455	1,099	2,643	2,519	2,042	0,286	0,380	0,381
Ca	2,140	2,446	2,652	40,0	67,6	103,1	9,86	4,576	3,975	3,655	2,533	2,480	0,606	0,635	0,668
Ti	0,122	0,044	0,052	0,075	0,125	0,209	0,202	0,171	0,517	0,133	0,073	0,080	0,112	0,289	0,258
V	0,001	0,002	0,002	0,002	0	0	0,003	0,002	0	0,004	0	0	0,005	0,004	0,006
Cr	0,006	0,019	0	0,002	0,003	0,012	0,008	0,008	0,027	0,005	0,018	0,014	0,002	0,031	0,007
Mn	0,048	0,005	0,017	0,070	0,112	0,163	0,086	0,081	0,197	0,661	0,811	0,706	0,023	0,021	0,008
Fe	1,888	0,856	0,833	1,109	1,650	2,419	1,917	1,808	4,570	1,734	1,197	1,114	0,956	3,547	1,787
Co	0,064	0,036	0,040	0,044	0,062	0,078	0,065	0,061	0,106	0,050	0,052	0,049	0,043	0,107	0,071
Ni	0,050	0,045	0,048	0,058	0,051	0,057	0,047	0,050	0,052	0,077	0,077	0,075	0,063	0,065	0,057
Cu	0,037	0,032	0,036	0,031	0,030	0,026	0,021	0,033	0,029	0,059	0,050	0,043	0,027	0,029	0,026
Zn	0,088	0,047	0,038	0,060	0,040	0,065	0,038	0,074	0,082	0,268	0,203	0,171	0,048	0,037	0,035
As	0,030	0,015	0,031	0,012	0,012	0,004	0,008	0,013	0,018	0,025	0,021	0,014	0,008	0,013	0,007
Se	0,010	0,009	0	0,007	0,008	0,006	0	0,007	0,010	0	0	0	0,007	0,007	0,008
Br	0	0,002	0	0	0	0	0	0	0,006	0,024	0,031	0,019	0,026	0,054	0,038
Rb	0,141	0,201	0,227	0,034	0,038	0,042	0,037	0,044	0,096	0,054	0,045	0,035	0,021	0,036	0,030
Sr	0,581	0,865	0,942	0,373	0,572	0,875	0,156	0,085	0,166	0,201	0,179	0,173	0,083	0,145	0,116
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sb	0,017	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cs	0,162	0	0,070	0,097	0,102	0,106	0,069	0,152	0,149	0,104	0,087	0,123	0	0,022	0,072
Ba	0,457	0,474	0,541	0,186	0,219	0,149	0,105	0,149	0,240	0,186	0,156	0,136	0,102	0,085	0,101
Tl	0,008	0,008	0	0,007	0	0,005	0	0	0	0,007	0,011	0	0	0,009	0
Pb	0,036	0,060	0,041	0,015	0,013	0,025	0,020	0,019	0,026	0,029	0,037	0,040	0,026	0,022	0,020

Tab. A5: EDRFA-Messwerte der mit verschiedenenartigen Stäuben und unterschiedlichen Mengen trockenen Gesteinsstaubes ([mg]) belegten Membranfilter ([ng/cm²])

	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157
	Sander Schiffsandstein (SAN)																				
[mg]	0,887	1,054	1,808	1,824	2,063	3,307	3,696	2,595	2,643	3,492	0,342	2,121	2,200	1,977	2,946	1,470	3,338	1,048	1,655	1,682	0,680
Na	<2500	<2500	<2500	<2500	<2500	3010	2620	<2500	2700	2590	<2500	2660	<2500	<2500	<2500	<2500	<2500	<2500	<2500	<2500	<2500
Mg	1453	1835	2231	2174	2163	2927	3052	2515	2489	2743	<1000	2442	2287	2170	2522	1891	3170	1313	2048	1782	1132
Al	3098	3818	5032	4815	5184	7343	8234	6275	6280	7105	1265	6362	5815	5069	6593	4402	8520	2665	4732	4196	2520
Si	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
P	1073	1440	1035	920,4	1457	1296	607	1060	1611	1001	995,3	818,4	875,9	1531	921,6	933,2	1260	1711	1416	1461	1254
S	363,4	1173	1465	1048	1376	1228	478,5	1565	1740	1363	1278	976,4	1003	1698	1533	1171	1524	2018	1040	1270	2271
Cl	240,4	242,1	228,9	230,3	247	247,4	233,1	226,1	243,2	230,4	219,8	220,1	216,9	237,2	216	217,2	231,9	230	232,5	238,4	217,2
K	2405	3877	5291	5525	5967	9361	9151	7306	7569	9365	1422	7147	6710	6535	8594	5141	11730	3727	5371	5552	3528
Ca	582	3201	4104	3856	4260	4616	2125	4789	5152	4775	3570	3317	3650	5199	4860	3957	5422	5322	3307	3879	5333
Ti	152,6	181,8	267,2	282,9	296,4	581,4	566,4	392	388,2	592,5	62,9	413,6	380,6	334,7	492,6	260,2	697,6	184,5	321,1	317,8	160,1
V	<4,5	6,4	<5,4	7,2	<5,6	9,2	<7,3	<6,2	<6,3	8,4	<3,7	7	<6,2	<5,9	<6,8	<5,5	<7,9	5,3	8,6	<5,7	<4,5
Cr	14,3	14	18,2	18,5	18,6	21,9	27,3	21,5	23	29,4	11,3	24,7	21,8	18,2	21,9	18,1	30,1	14,2	17,8	20,5	15,1
Mn	16,8	22	22,9	27,4	25,9	40,4	43,1	34,7	37,2	45	9,6	35,4	34	28,7	37,8	26,6	49,8	18,9	23,9	37,7	16,5
Fe	1613	1969	2637	2869	2946	4830	5184	3767	3659	4977	676,8	3749	3515	3044	4276	2618	6081	1619	2835	2790	1469
Co	12,8	13,2	10,9	17,5	15,4	14,6	14,5	14,9	13,6	8,4	11	12,5	14,3	20,2	18,1	17,8	16	11	20,4	16,3	12,3
Ni	20,9	21,2	22,6	22,1	23,5	27,2	25,2	24,5	24,8	28,1	20,6	24,4	23,5	25,9	28,5	20,9	28,4	22,3	23,2	33,1	25,3
Cu	6,8	7,6	7,3	9,7	7,1	9,3	9,3	8,3	8,5	7,5	8	7,7	6,2	8,7	7	7,9	8,5	6,2	8	9	12,7
Zn	14,1	16	17,9	16,7	19	23,6	25	20,2	19,8	22,7	12,7	21,6	19,3	18,1	20	18	24,9	16,9	17,8	17,3	18,3
As	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Se	3,2	4,1	3,7	4,6	4,3	4,9	3,3	3,5	3,6	3,8	3,9	3,8	4,8	3,4	4,5	3,6	3,1	3,6	4,1	3,3	4,1
Br	28,3	19,7	19,2	15,1	22,9	24	26,6	17,3	20,3	21,9	27,2	24,4	28,1	31,4	27	33,5	31,3	30	32,1	21,6	28,5
Rb	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Sr	13,4	25,7	36,2	38,2	40,7	62	51	50,8	51,4	61	17,3	45,6	44,1	48,7	59,5	36,2	77,8	37	37,1	41	33,7
Ag	<0,8	<0,9	<0,9	<0,9	<4,2	<0,9	<0,9	7,1	<0,9	<0,9	<0,8	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<1,0	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9
Cd	<1,4	<1,5	<1,5	<1,4	<1,5	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,5	<1,3	<1,6	<1,5	<1,4	<1,6	<1,5	<1,6	<1,5	<1,4	<1,5	<1,4
Sn	14,3	8,9	<1,8	<1,7	17	21,8	28,5	13,4	19,7	14,8	18,5	<1,6	15,3	<1,6	<7,9	<1,7	15,9	14,2	<1,7	15	12,7
Sb	<1,3	<1,4	<1,3	<1,3	<1,3	<1,4	11,4	<1,3	<1,4	<1,4	<1,3	<1,4	<1,4	<1,3	<1,4	<1,4	<1,5	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3
Cs	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
Ba	39,5	61,4	<34	<34	<34	36,7	59,2	80,9	87,2	98,4	38,4	93,5	70,5	83,7	34,1	<34	83,3	66,9	75,9	41,6	<80
Tl	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Pb	14,9	14,7	14,7	15,4	11,7	16,0	16,2	15,4	15,2	16,0	12,0	15,5	14,8	16,6	16,4	15,3	17,2	14,5	16	14,5	14,2

Forts. Tab. A5: EDRFA-Messwerte der mit verschiedenenartigen Stäuben und unterschiedlichen Mengen trockenen Gesteinsstaubes ([mg]) belegten Membranfilter ([ng/cm²])

	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	174	175	176	177	178	179
	Regensburger Grünsandstein (RGS)																
[mg]	0,287	1,020	1,237	1,328	1,412	1,004	2,075	1,580	2,719	1,492	1,539	0,202	0,292	0,249	0,585	0,886	0,891
Na	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500
Mg	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000	1173	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000
Al	< 300	708	849	897	846	716	1049	933	1467	863	938	413	479	627	1095	1654	1154
Si	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
P	1199	966,3	1613	1692	1669	1630	1269	1699	1534	1165	1278	1947	1696	1068	1795	1683	1553
S	1452	1142	1400	1753	1872	1384	1718	1571	2118	1641	1858	2671	1369	2119	2023	1600	1103
Cl	216,3	228,1	243,2	262,7	243,7	241,6	216,9	213	215,6	218,2	219,1	227,9	221	218	224,6	235,8	241,2
K	< 580	1596	1933	2027	2072	1583	2434	2165	3525	1950	2286	840	643	877	1287	1710	1161
Ca	8440	22220	25420	26270	28150	21330	35330	28760	49510	27610	33150	6986	4222	5849	6918	6919	4647
Ti	7,6	39,1	36,6	36,5	31	28,1	44,5	41,3	60,6	37	47,4	31,8	39,5	56,6	138,4	203,2	134,3
V	< 3,1	< 3,5	3,5	< 3,5	< 3,5	3,6	5,6	5,7	4,4	< 3,6	< 3,7	< 3,5	< 3,5	3,7	< 4,3	< 4,9	< 4,4
Cr	14,2	14,1	15	14,8	15,4	12,3	17,9	13,1	20,7	13,5	15,6	13,7	13,1	13,6	16,9	16,2	13,5
Mn	10,9	25,1	23,4	24,3	25,1	21,4	31,6	24,9	42,3	24	30	18	14,1	20,8	39,4	51,5	41,7
Fe	458,4	1547	1643	1683	1663	1325	2241	1935	3203	1699	2065	281,1	354,4	404,5	737,8	1142	870,7
Co	11,3	17,7	15,8	17,6	16,9	15	23	15,8	28	16,3	19,9	10,4	9,1	13,2	12,4	9,4	12
Ni	20,8	18,9	20	21,7	20,4	21,6	24,2	22,9	24,4	22,7	24,5	25,6	20,5	20,7	21,3	23,9	19,4
Cu	7,4	9,1	7,4	7,8	7,9	8,8	7,5	7	11,7	6,8	7,1	6,8	7,7	8,7	8,8	9,4	8,2
Zn	9,9	12,2	9,8	10,9	12,9	12,2	12,6	18,1	12,8	13,1	11,2	12,2	11,6	11,7	14,8	16,9	16,1
As	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,9
Se	3,7	2,8	1,6	2,2	3,2	3	2,5	< 0,6	< 0,6	2,3	2,8	4,3	3,5	3,3	3,3	4,5	3,9
Br	20,7	30,7	22,1	27,3	22,9	25	21,5	25,8	26,7	24	25,1	21,9	28,2	24,6	23,6	24,3	23,4
Rb	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Sr	16,7	21,4	21,9	23,1	26,5	20,5	28,8	22,5	37	23,6	27,8	22,3	13,6	20,1	24,1	25,2	16,6
Ag	< 0,9	< 0,8	< 0,9	< 0,8	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,8	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9
Cd	< 1,3	< 1,4	< 1,4	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,4	< 1,4	< 1,5	< 1,4	< 1,5	< 1,4	< 1,4	< 1,4	< 1,4	< 1,4	< 1,4
Sn	12,4	< 1,6	< 1,7	< 1,7	11,2	< 1,6	11,9	< 1,6	12,5	19,5	13,7	14	14,2	14,5	18,5	< 1,6	< 1,6
Sb	< 1,3	< 1,3	< 1,4	< 1,4	< 1,4	< 1,3	< 1,4	< 1,3	< 1,4	< 1,3	< 1,4	< 1,3	< 1,3	< 1,2	10,7	< 1,3	< 1,3
Cs	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8
Ba	< 80	< 80	< 33	< 80	< 80	< 80	< 80	< 80	35,1	72,8	< 80	< 80	< 34	< 80	47	< 80	< 80
Tl	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Pb	12,7	16,0	14,1	14,4	15,2	15,4	15,4	15,9	18,4	15,1	13,9	16,0	14,0	15,0	17,1	17,8	16,1

Forts. Tab. A5: EDRFA-Messwerte der mit verschiedenenartigen Stäuben und unterschiedlichen Mengen trockenen Gesteinsstaubes ([mg]) belegten Membranfilter (ng/cm^2)

	195	196	197	198	199	200	201	202	232	233	234	236	237	238	240	242	243
	NBS2704									BCR 32			BCR141			NBS 2704	
[mg]	0,465	0,652	0,582	0,747	0,764	1,391	1,223	1,235	2,360	1,973	4,158	1,818	3,273	2,790	0,905	1,290	1,850
Na	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	1220	1170	1320	1010	1110	1200	860	710	710
Mg	< 1000	1050	< 1000	< 1000	< 1000	1329	1344	1298	407	< 300	429	716	1318	954	788	1149	1445
Al	1804	3091	2428	2811	2950	4798	4411	4073	994	448	686	3381	6081	4682	3045	4197	5869
Si	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
P	601,3	725,7	510,5	558	749,5	671,7	588,4	566,9	8833	9279	16720	650	239	72,7	< 10	< 10	< 10
S	1312	2686	891,6	1166	2390	2150	1727	1390	1484	1365	1606	923	808	880	1219	1183	1095
Cl	216	200,2	205,8	201,3	216,9	229	205,9	206,5	400	210,6	140,1	288,1	229,3	256,8	273,6	291,5	161,5
K	1106	2163	1479	1577	1780	3214	2854	2498	< 580	< 580	< 580	1534	3772	2495	1273	< 36000	3386
Ca	3913	7548	2785	3954	5589	7338	5911	4950	57050	60340	107200	23670	41570	28860	3952	4480	4756
Ti	175,2	278,2	214,4	230,9	225,3	481,9	388,4	347,2	63,4	23	57,2	300,1	587,3	420,6	248	345,8	505,8
V	5,8	< 5,4	< 4,9	< 4,9	< 5,0	< 6,4	< 6,0	< 5,7	15,5	16,3	29	7,5	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Cr	20,1	29,3	22	22,7	23,8	34,9	29,4	27,9	51	46,2	68,7	27,2	35,6	28,3	29,3	35,4	41
Mn	45,6	77,1	46,3	50	69,7	110,9	80,4	73,2	89,3	14,6	47	75,8	159,9	110,9	56,2	74,4	96,1
Fe	1679	2694	2028	2083	2111	3952	3356	3135	826,2	355,5	808,8	2873	6537	3940	2564	3735	5199
Co	15,9	15,9	13,9	12,4	10,5	11,3	15,8	11,5	33,5	23,1	37,9	69,1	131	90,7	66,4	90,2	92,1
Ni	21,4	24,7	21	23,8	25	26,6	25,5	24,5	38,7	30,9	39,2	25,2	28,5	25	22,2	22	25
Cu	12	17,8	13,4	14,8	19,6	25,4	18,5	19,5	12,1	4,7	17,4	5,9	11,8	3,6	10	15,4	15,5
Zn	47,8	74,7	45,8	54,8	82,5	99,4	75,6	71,4	51,4	43,4	102,1	22,8	19,6	11,9	43,4	65,1	80,2
As	< 2,6	5,2	3,3	< 2,6	5,2	7,2	6,6	6,8	10,7	6,2	9,4	6,5	8	8,6	7,7	12,7	17,9
Se	2,6	3,2	3,9	3,7	3,6	4,4	3,5	3,7	2,7	< 0,6	< 0,6	< 0,6	2	1,6	1,6	1,3	0,8
Br	35,8	34,5	25,4	35,6	39,3	39,9	34,7	34,1	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	17,5	22,2	< 0,6	10,2	11,6
Rb	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Sr	14,7	26,9	10,4	15,4	18,9	28,3	25,5	21,1	153,5	173,7	374,8	84,5	175	103,3	15,3	16,9	21,1
Ag	< 0,8	< 0,8	< 0,9	< 0,8	< 0,8	< 4,2	< 0,9	< 0,8	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Cd	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 1,4	< 1,4	< 1,4	< 3,7	< 3,7	13,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7
Sn	< 1,6	10,8	< 1,5	15,8	12,1	20,8	< 1,6	18,2	14,9	< 8,0	< 8,0	< 8,0	13	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sb	< 1,2	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	14	< 5,1	< 5,1	< 5,1
Cs	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8
Ba	< 33	< 80	33,1	< 33	< 33	< 33	< 33	76,6	125	< 80	114	108	143	110	178	110	99
Tl	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Pb	25,3	29,0	27,5	27,3	27,4	39,5	33,2	32,5	9,8	10,3	13,4	11,9	22,2	22,6	25,9	30,5	34,3

Forts. Tab. A5: EDRFA-Messwerte der mit verschiedenenartigen Stäuben und unterschiedlichen Mengen trockenen Gesteinsstaubes (mg/l) belegten Membranfilter (ng/cm²)

	244	245	246	248	249	250	252	253	254	256	257	258	260	261	262
	NBS 99a			NBS 1c			BCR 142			BCR 60			NBS 1632a		
[mg]	2,275	3,471	3,565	2,241	3,364	5,220	1,034	0,776	1,270	1,874	1,533	1,851	0,854	2,065	1,797
Na	3990	5910	6510	920	850	< 500	810	1010	730	2330	2520	1800	< 500	< 500	790
Mg	< 300	< 300	< 300	353	523	546	356	317	609	537	516	472	< 300	< 300	< 300
Al	7159	11520	12120	1366	1459	1967	1643	1561	3006	1040	706	754	1288	2647	2925
Si	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
P	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	316,8	384,3	284,5	< 10	< 10	< 10
S	1039	730	726	688	740	< 50	1024	1217	1290	1899	1823	1535	1939	2484	2886
Cl	273,1	128,7	129,1	160,5	187,3	< 50	169,1	242	296	3176	3013	1932	531	337,6	474,2
K	7279	11560	12710	750	835	1590	692	< 580	2066	5961	5647	4445	< 5300	< 580	< 58000
Ca	3128	3604	3925	62090	105100	160300	15150	6920	5985	5487	3739	3657	739	784	835
Ti	80,5	29,1	34,4	49,1	82,1	137,4	132,7	112,2	340,2	87,3	48,3	52,6	73,6	190,2	170
V	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Cr	21	26	< 6,1	19	20	22,9	21,7	21,4	29	20	25,3	23,8	19	30,5	21,3
Mn	17,1	< 1,9	5,6	25,5	41,1	60,2	31,6	29,6	73,1	246,8	302,9	263,5	8	6,9	2,3
Fe	980,5	443,1	431	574,7	856,5	1257	996	939,1	2378	900,2	621	577,6	495,3	1845	928
Co	34	20,2	22,2	24,4	33,1	41	34,5	32,4	54,7	27,3	28,1	26,8	23,6	55,2	37,5
Ni	22,5	20,7	21,8	25,4	22,8	24,9	21,3	22,2	23,1	32,6	32,8	31,7	27,2	28,1	24,9
Cu	5,6	4,2	5,2	3,8	3,4	< 3,2	< 3,2	4,4	3,2	12,6	9,8	7,4	< 3,2	3,2	< 3,2
Zn	13,4	< 35	< 4,0	4,4	< 4,0	6	< 4,0	8,7	11,5	71	50	39,8	< 4,0	< 4,0	< 4,0
As	9,7	4,9	10,1	4	3,8	1,4	2,8	4,1	5,9	8,1	6,9	4,5	2,5	4,1	2,1
Se	2,2	2	< 0,6	1,5	1,8	1,4	< 0,6	1,6	2,1	< 0,6	< 0,6	< 0,6	1,6	1,6	1,8
Br	< 0,6	2,1	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	6,7	25	32,6	19,8	26,7	55,9	39,7
Rb	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Sr	78,3	116,6	127	50,2	77,1	118	21	11,4	22,4	27,1	24,1	23,3	11,1	19,5	15,6
Ag	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Cd	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7
Sn	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sb	18,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1
Cs	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8
Ba	387	402	458	158	185	126	89	127	203	158	132	115	86	< 80	85
Tl	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Pb	20,7	29,5	22,8	13,1	12,4	16,8	15,1	14,5	17,2	18,2	21,2	22,2	17,1	15,7	14,9

Forts. Tab. A6: ICP-OES-Messwerte des nasschemischen Aufschlusses der mit trockenem Gesteinsstaub belegten Membranfilter ($\mu\text{g/L}$)

	SCHLEICHER & SCHÜLL															
	232 BCR 32	233	236 BCR141	237	242 NBS 2704	243	244 NBS 99a	246	248 NBS 1c	249	252 BCR 142	253	254 BCR 60	256 BCR 60	257	262 NBS 1632a
Na	4670	4880	4500	4970	4190	4490	8820	13300	5340	4290	4130	4540	4610	5200	5150	4540
Mg	582	393	802	1790	1088	1607	437	229	345	587	374	323	600	741	574	319
Al	1529	490	5700	12740	5100	7850	13110	22800	2730	2595	2194	1980	4150	1960	865	3430
K	830	230	1386	3200	1870	2262	6274	8716	1170	1213	825	1020	1588	2157	2120	634
Ca	43890	49800	17290	32050	3255	4418	3972	4801	44110	72150	10392	5570	4079	4611	2675	2590
Ti	115	36	282	642	314	376	138	88	51,0	167	153	99,0	243	139	61,0	352
Cr	56	47	25,3	25,4	27,2	44	24,3	22,2	14,2	25,1	20,6	18,2	23,9	27,1	19,5	59,3
Mn	90	17,0	72	145	60	99	22,2	12,1	22,0	45,2	31,8	28,0	59,7	170	160	12,6
Fe	2750	363	3080	6290	3670	5157	1163	726	590	3980	1415	950	1861	1042	535	1075
Co	8,4	1,9	2,4	4,1	1,6	5,0	4,1	5,4	1,6		4,3	0,8	1,4	2,8	1,0	1,6
Ni	30	33	15,2	27,1	10,0	15,0	11,4	11,7	24,8	32,1	12,8	7,8	10,6	15,6	10,0	16,0
Cu	13	7,8	7,8	13,4	14,7	23,2	10,4	7,3	5,6	7,5	6,0	4,7	7,6	18,2	9,1	51,6
Zn	39	63	33,5	44,0	77	47	31,8	31,8	40,0	34,5	35,0	57	41,5	39,1	48,0	462
As	1,4	0,9	0,5	1,5	1,6	5,7	3,9	3,7	0,0	3,3	0,8	0,5	1,0	4,0	0,5	
Sr	122	124	66	107	13,0	24,7	63,6	105	40,0	70	19,8	11,0	20,4	25,0	15,5	16,7
Ba	98	21	40	59	37	59	318	560	56	71	38,6	24,0	53,7	38,1	20,2	18,9
Pb	14,2	1,6	7,6	8,5	23,3	34,3	21,1	23,0	4,0	7,2	8,0	2,8	9,3	15,1	9,9	2,4

Tab. A7: Normierte Impulse der Blindfilter der Suspensionspräparationsreihen ([Imp/s/mA])

	Blindfilter SARTORIUS										Blindfilter SCHLEICHER & SCHÜLL									
	292	300	308	316	324	325	335	342	285	293	301	309	317	343	354	355	366	367	378	
Na	0,001	0	0,005	0,003	0,003	0	0	0	0,004	0,018	0,020	0,014	0,011	0,003	0,006	0,004	0,004	0,006	0,002	
Mg	0	0,019	0	0	0	0	0	0	0	0,010	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Al	0,035	0,087	0	0,022	0,025	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Si	0,399	0,438	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,009	0,010	0,004	0	0,013	0	
P	0,083	0,092	0,039	0,100	0,044	0,041	0,036	0,300	0,076	0,104	0,108	0,104	0,109	0,048	0,033	0,053	0,047	0,052	0,046	
S	0,913	1,032	0	1,027	0	0,861	0,807	1,168	2,132	2,493	2,260	2,210	2,295	1,992	2,107	2,146	2,004	2,195	2,123	
Cl	0,046	0,057	0,059	0	0,055	0	0	0	0,131	0,103	0,135	0,145	0,113	0,052	0,058	0,069	0,078	0,092	0,061	
K	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ti	0,027	0,006	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
V	0	0	0,001	0,002	0	0	0,001	0,000	0	0,002	0	0,001	0	0	0,001	0,002	0	0,002	0	
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,026	0	0	0	0	0,000	0	0	0	0	
Mn	0	0,053	0,007	0,046	0	0	0	0	0	0	0	0,002	0,051	0	0	0	0	0	0	
Fe	0,242	1,062	0,908	0,783	0,214	0,146	0,150	0,151	0,158	0,160	0,341	0,199	0,812	0,169	0,173	0,140	0,147	0,165	0,151	
Co	0,008	0,050	0,041	0,034	0,004	0,005	0,006	0,004	0,006	0,005	0,003	0,001	0,006	0,005	0,004	0,006	0,005	0,007	0,005	
Ni	0,034	0,038	0,033	0,035	0,040	0,039	0,037	0,036	0,047	0,042	0,047	0,046	0,041	0,043	0,047	0,044	0,047	0,055	0,052	
Cu	0,017	0,021	0,030	0,025	0,016	0,012	0,015	0,016	0,027	0,027	0,020	0,013	0,024	0,015	0,020	0,021	0,020	0,024	0,015	
Zn	0,021	0,029	0,046	0,547	0,035	0,022	0,016	0,023	0,026	0,020	0,026	0,034	0,394	0,018	0,017	0,028	0,017	0,025	0,021	
As	0,003	0,006	0,002	0,082	0,043	0,020	0,000	0,003	0	0,002	0	0	0,055	0	0	0,008	0	0,003	0	
Se	0,006	0	0	0	0,006	0	0	0	0,007	0	0	0,009	0,006	0	0,008	0	0,004	0,006	0,011	
Br	0	0	0	0,012	0	0,013	0,016	0,002	0,002	0	0	0,009	0	0	0	0	0	0,007	0,005	
Rb	0,012	0	0,008	0,009	0	0,011	0,008	0,011	0,011	0,006	0,008	0	0,016	0,014	0,012	0,010	0,010	0	0,011	
Sr	0	0,285	0,007	0,006	0,005	0	0	0,006	0	0	0	0	0,004	0	0	0,017	0	0	0	
Ag	0	0	0,006	0	0	0,004	0	0	0	0	0	0	0,003	0	0	0	0	0	0	
Cd	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0	0,006	0	0	0	0	0,004	0	0,007	0,005	0	
Sn	0	0	0	0	0	0	0	0	0,009	0	0,014	0	0,009	0,004	0	0	0	0	0	
Sb	0	0	0	0	0	0,010	0	0	0	0	0	0	0	0	0,006	0	0	0	0	
Cs	0,112	0,054	0,151	0,133	0,099	0,091	0,114	0,155	0	0,066	0,101	0,076	0,096	0,061	0	0,085	0,177	0	0,078	
Ba	0,121	0,110	0,158	0,099	0,171	0,099	0,103	0,143	0,110	0,082	0,104	0,119	0,108	0,073	0,141	0,123	0,158	0,115	0,073	
Tl	0,007	0,008	0,012	0	0,016	0,009	0,011	0	0,013	0,015	0,011	0,013	0,014	0,016	0,014	0,009	0,016	0,017	0,014	
Pb	0,023	0,018	0,043	0,404	0,104	0,074	0,041	0,046	0,028	0,029	0,040	0,032	0,250	0,035	0,030	0,041	0,033	0,036	0,028	

Tab. A8: Normierte Impulse der mit verschiedenenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) nach der Suspensionsmethode belegten Membranfilter zweier verschiedener Hersteller ([Imp/s/mA])

Nr	BCR 142						BCS 353						877-1					
	SCHLEICHER & SCHÜLL			SARTORIUS			SCHLEICHER & SCHÜLL			SARTORIUS			SCHLEICHER & SCHÜLL			SARTORIUS		
[mg]	286	287	288	289	290	291	294	295	296	297	298	299	302	303	304	305	306	307
Na	11,605	3,286	17,904	4,103	10,848	16,392	2,058	3,732	5,581	2,021	2,529	3,658	1,395	3,025	4,565	1,533	2,847	3,432
Mg	0,040	0,023	0,029	0,011	0,016	0,021	0,010	0,016	0,021	0,014	0,009	0,012	0,020	0,017	0,016	0,006	0,007	0,023
Al	0,368	0,137	0,482	0,150	0,345	0,446	0,192	0,388	0,434	0,297	0,276	0,471	0	0,017	0,032	0	0,027	0,033
Si	10,230	3,350	13,140	4,542	8,780	11,120	0,782	1,609	1,771	1,323	1,403	2,201	0	0	0	0	0	0
P	27,9	9,03	38,9	12,8	25,8	30,6	2,564	4,735	5,545	3,016	3,138	4,915	0	0,465	0,642	0,428	0,065	0,668
S	0,256	0,140	0,321	0,110	0,216	0,263	0,103	0,137	0,167	0,135	0,125	0,133	0,128	0,189	0,200	0,148	0,150	0,178
Cl	1,341	1,816	1,017	0,000	0,699	0,698	2,421	2,614	2,868	1,321	1,320	1,510	2,107	2,044	1,850	0,956	0,932	0,806
K	0,138	0,122	0,112	0,049	0,053	0,090	0,073	0,077	0,086	0,047	0,046	0	0,145	0,156	0,175	0	0,056	0,060
Ca	4,871	1,458	7,961	2,096	4,718	5,430	0,251	0,280	0,372	0,138	0,143	0,264	0	0	0	0	0	0
Ti	11,39	3,37	20,75	4,83	11,45	13,73	43,6	57,2	73,1	32,9	34,5	54,8	1,062	2,075	3,061	1,016	1,566	2,520
V	2,524	0,726	4,526	1,073	2,396	2,921	0,139	0,216	0,255	0,168	0,177	0,276	0,008	0,024	0,033	0,015	0,030	0,040
Cr	0	0	0,007	0,000	0	0	0,004	0,005	0	0	0,002	0	0,026	0,047	0,075	0,031	0,054	0,072
Mn	0,137	0,029	0,203	0,050	0,100	0,099	0,020	0,042	0,045	0,012	0,010	0,029	0,006	0,035	0,049	0,004	0,024	0,043
Fe	1,150	0,287	1,677	0,455	1,012	1,161	0,628	0,891	1,145	0,695	0,760	1,189	2,597	5,091	7,438	3,583	5,169	7,872
Co	23,4	6,72	42,5	9,9	23,0	26,7	9,69	11,83	15,72	9,17	9,94	15,3	69,6	131,7	186,2	98,8	132,6	199,6
Ni	0,354	0,170	0,569	0,017	0,397	0,380	0,231	0,260	0,355	0,219	0,223	0,278	0,605	0,932	1,143	0,772	0,903	1,149
Cu	0,096	0,055	0,136	0,067	0,082	0,090	0,078	0,088	0,098	0,066	0,066	0,096	0,043	0,048	0,051	0,036	0,050	0,045
Zn	0,093	0,039	0,131	0,055	0,091	0,089	0,124	0,044	0,055	0,034	0,029	0,054	0,057	0,099	0,121	0,072	0,091	0,118
As	0,268	0,091	0,479	0,125	0,253	0,290	0,162	0,200	0,252	0,150	0,159	0,234	2,379	4,547	6,742	3,289	4,665	7,123
Se	0,109	0,017	0,160	0,044	0,083	0,113	0,031	0,029	0,049	0,011	0,023	0,035	0,120	0,151	0,255	0,128	0,148	0,220
Br	0,013	0,012	0	0,006	0,013	0	0,013	0,012	0,016	0,008	0,010	0,014	0,006	0,014	0,002	0,074	0,002	0,002
Rb	0,012	0	0,043	0,029	0,047	0,032	0	0	0	0,009	0,009	0,005	0	0	0	0	0	0
Sr	0,577	0,173	1,126	0,261	0,568	0,640	0,037	0,032	0,042	0,014	0,012	0,028	0,036	0,060	0,093	0,042	0,042	0,105
Ag	0,965	0,280	2,107	0,416	1,021	1,177	3,815	3,404	5,119	2,081	2,141	3,426	0,033	0,062	0,078	0,038	0,046	0,081
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0,003	0	0	0	0	0	0,008	0	0,007	0,007	0,006
Sn	0	0,013	0,018	0,000	0	0	0,007	0	0	0	0	0,008	0	0	0,011	0	0,010	0,008
Sb	0	0	0	0	0	0,015	0	0	0	0	0,014	0	0	0	0	0	0,013	0
Cs	0,065	0,088	0	0,078	0,064	0,090	0,094	0,053	0,069	0,056	0,108	0,095	0,115	0,094	0	0,110	0,142	0,133
Ba	0,297	0,195	0,499	0,208	0,307	0,400	0,164	0,146	0,162	0,188	0,102	0,155	0,141	0,161	0,083	0,130	0,190	0,157
Tl	0,009	0,014	0,014	0,009	0,013	0,014	0,017	0,021	0,012	0,016	0,008	0	0,019	0,029	0,035	0,029	0,027	0,033
Pb	0,071	0,049	0,161	0,045	0,083	0,081	0,024	0,031	0,010	0,035	0,023	0,030	1,900	3,672	5,236	2,616	3,654	5,595

Forts. Tab. A8: Normierte Impulse der mit verschiedenenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) nach der Suspensionsmethode belegten Membranfilter zweier verschiedener Hersteller ([Imp/s/mA])

Nr [mg]	876-1						NBS2704					
	SCHLEICHER & SCHÜLL			SARTORIUS			SCHLEICHER & SCHÜLL			SARTORIUS		
	310	311	312	313	314	315	318	319	320	321	322	323
Na	2,164	3,707	7,401	1,711	3,126	4,043	1,938	3,533	5,286	2,220	3,823	6,058
Mg	0,155	0,174	0,285	0,139	0,184	0,203	0,017	0,022	0,019	0,003	0,003	0,004
Al	0,263	0,406	0,591	0,212	0,422	0,478	0,205	0,293	0,408	0,208	0,297	0,467
Si	0,071	0,140	0,241	0,096	0,146	0,202	3,882	6,036	9,114	3,995	6,117	9,570
P	0,916	1,438	2,116	0,840	1,364	1,694	7,353	11,190	17,120	7,718	12,290	18,060
S	0,189	0,241	0,279	0,175	0,217	0,256	0,153	0,186	0,203	0,152	0,167	0,200
Cl	1,574	1,291	0,800	0,677	0,545	0,388	2,171	2,083	2,007	1,053	1,091	1,161
K	0,289	0,479	0,862	0,201	0,214	0,286	0,146	0,175	0,143	0,072	0,080	0,088
Ca	0,125	0,202	0,359	0,062	0,113	0,164	1,097	1,789	2,782	1,185	1,981	3,027
Ti	2,065	4,095	7,384	1,499	3,015	4,371	1,722	2,796	4,545	1,660	2,954	4,379
V	0,052	0,108	0,200	0,050	0,091	0,134	0,555	0,939	1,543	0,719	1,119	1,658
Cr	0,008	0,012	0,033	0,008	0,012	0,011	0	0,005	0,015	0	0,001	0,007
Mn	0,443	0,900	1,626	0,386	0,743	1,028	0,024	0,046	0,092	0,023	0,043	0,086
Fe	10,370	20,220	36,340	9,392	17,550	23,660	0,192	0,290	0,464	0,192	0,330	0,474
Co	51,2	101,3	191,1	48,0	85,7	113,7	7,85	12,81	21,2	8,878	15,05	21,98
Ni	0,891	1,660	3,051	0,846	1,419	1,883	0,183	0,237	0,364	0,196	0,279	0,345
Cu	0,135	0,258	0,404	0,124	0,202	0,286	0,050	0,055	0,067	0,042	0,057	0,073
Zn	1,410	2,764	5,109	1,236	2,396	3,138	0,055	0,067	0,106	0,071	0,078	0,130
As	96,8	193,5	355,2	88,4	163,7	218,5	0,326	0,392	0,858	0,209	0,359	0,500
Se	0,385	1,077	2,186	0,419	0,631	0,662	0,078	0,077	0,100	0,068	0,070	0,108
Br	0,027	0,029	0,071	0,030	0,027	0,038	0,012	0	0,008	0,005	0	0,004
Rb	0,160	0,417	1,267	0,171	0,179	0,339	0	0	0	0	0,010	0,009
Sr	0,119	0,290	0,471	0,110	0,195	0,257	0,112	0,183	0,283	0,125	0,210	0,307
Ag	0,082	0,149	0,308	0,052	0,114	0,152	0,151	0,217	0,365	0,132	0,256	0,408
Cd	0,012	0,017	0,044	0,005	0,012	0,017	0	0	0	0	0	0
Sn	0,096	0,212	0,430	0,072	0,161	0,206	0	0	0	0,005	0	0
Sb	0,099	0,214	0,423	0,104	0,172	0,220	0	0	0,017	0	0	0
Cs	0,023	0,039	0,075	0,022	0,035	0,041	0	0	0	0	0	0
Ba	0,137	0,108	0,076	0,098	0,082	0,090	0,126	0,052	0,052	0,124	0,063	0,061
Tl	0,159	0,260	0,364	0,124	0,167	0,232	0,119	0,201	0,161	0,106	0,126	0,220
Pb	0,091	0,159	0,259	0,096	0,130	0,193	0,010	0,014	0,011	0,009	0,011	0,013
	15,560	32,930	65,450	14,140	25,290	35,350	0,200	0,188	0,220	0,281	0,174	0,210

Fort. Tab. A8: Normierte Impulse der mit verschiedenenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) nach der Suspensionsmethode belegten Membranfilter zweier verschiedener Hersteller ([Imp/s/mA])

	BCS 202a	BCS 203a	BCS 348	BCS 370	BCS 388	BCS 394	702-1	878-1	879-1	NBS 120c	BCR 176	701-1	7004	NBS 99a
Nr	326	327	328	329	330	331	332	333	334	337	338	339	340	341
[mg]	0,132	1,923	2,480	2,106	2,075	2,094	2,033	2,108	1,498	1,242	1,958	1,956	2,462	2,374
Na	0	0	0	0	0	0	0	0	0,002	0	0,029	0,003	0	0,136
Mg	0,061	3,677	0,057	3,978	0,028	0	1,242	0,658	0,050	0,012	0,371	0,046	0,164	0
Al	0,230	0	19,470	1,424	0,036	22,360	0,088	2,929	0,046	0,182	6,433	0,164	5,074	7,418
Si	0,533	8,029	13,160	0,587	3,836	1,083	0,469	3,637	0,917	0,651	4,928	0,530	9,312	11,260
P	0,040	0,034	0,070	0,041	2,232	0,162	0,038	0,042	1,425	5,185	0,425	0,038	0,146	0,307
S	1,057	0,687	0,745	0,759	0,613	0,721	0,755	1,294	0,860	0,960	1,153	0,785	0,788	0,929
Cl	0	0	0,072	0	0	0	0	0	0	0	0,364	0	0	0
K	0,048	0	1,592	0	0	0	0,028	0,586	0,016	0,048	1,337	0,091	1,303	3,107
Ca	0,390	0	0	0,522	0	0	17,0	18,7	16,1	16,8	4,87	27,6	1,155	1,445
Ti	0,017	0	1,390	0,077	0,214	3,452	0,017	0,418	0,267	0,035	1,459	0,017	1,345	0,028
V	0	0,001	0,001	0,069	0	0	0,003	0,005	0,463	0,005	0	0	0	0
Cr	0	0,023	0,026	20,1	0,210	0,166	0	0	0,438	0	0,272	0	0,012	0
Mn	0,004	0,007	0,011	0,099	0,003	0,011	0,206	2,802	6,10	0,037	0,423	0,040	0,359	0,006
Fe	0,376	0,412	2,088	8,617	0,492	3,069	1,072	1,364	23,6	0,935	4,75	1,327	9,95	0,364
Co	0,001	0,002	0,065	0,193	0,083	0,010	0,044	0,048	0,297	0,045	0,144	0,008	0,217	0,002
Ni	0,042	0,043	0,049	0,213	0,119	0,046	0,041	0,047	0,034	0,048	0,094	0,044	0,043	0,040
Cu	0,018	0,024	0,031	0,020	0,066	0,018	0,025	0,020	0,023	0,021	0,531	0,022	0,101	0,022
Zn	0,025	0,027	0,035	0,109	0,105	0,023	0,028	0,019	0,028	0,051	13,27	0,069	0,153	0,024
As	0,020	0,013	0,044	0,020	0	0,023	0,012	0,005	0,011	0,018	0,256	0,029	0,060	0,018
Se	0,009	0	0,007	0,008	0,105	0,009	0	0,006	0,010	0	0,046	0	0	0,009
Br	0,009	0,006	0	0,021	0,021	0	0,014	0,001	0,009	0,008	0,076	0,012	0	0,010
Rb	0,010	0,008	0,240	0	0,124	0,009	0	0,070	0,007	0,010	0,171	0,011	0,203	0,153
Sr	3,301	0,093	0,173	0	0	0,098	0,094	0,407	0,179	0,635	0,409	0,239	0,219	0,632
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,008	0	0	0
Cd	0	0,009	0	0,010	0	0	0	0	0	0	0,027	0	0,006	0
Sn	0,010	0	0	0	0	0	0	0	0	0,012	0,706	0,015	0,041	0
Sb	0	0	0	0	0	0	0,012	0,010	0	0	0,059	0	0	0
Cs	0,104	0,083	0,087	0,104	0,087	0,103	0,108	0,133	0,089	0,107	0,093	0,084	0,177	0,101
Ba	0,156	0,109	0,134	0,104	0,106	0,147	0,112	0,258	0,118	0,110	0,546	0,112	0,216	0,463
Tl	0,009	0,013	0,009	0,011	0,055	0,010	0,009	0,009	0,012	0,008	0,037	0,014	0	0,010
Pb	0,049	0,046	0,085	0,052	0,012	0,047	0,052	0,039	0,042	0,038	4,17	0,044	0,058	0,069

SARTORIUS

Fort. Tab. A8: Normierte Impulse der mit verschiedenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) nach der Suspensionsmethode belegten Membranfilter zweier verschiedener Hersteller ([Imp/s/mA])

	KMK	ADO	RGS	OKS	SAN	AC-E	BE-N	DR-N	GnA	SARM-05	SARM-12	SARM-16
Nr	361	362	363	364	365	368	369	370	371	372	373	374
[mg]	2,502	3,053	2,674	2,830	2,717	2,586	2,078	2,350	2,329	1,807	1,839	2,070
Na	0,010	0,003	0,009	0	0,047	0,206	0,088	0,073	0	0,008	0,001	0,012
Mg	0,040	0,196	0,100	0	0,454	0	1,169	0,550	0	1,729	0,081	0,073
Al	0	1,648	0,635	2,34	5,44	6,48	3,28	6,15	6,04	0,997	0	0
Si	0,478	7,09	5,03	21,85	13,75	14,42	5,62	8,72	11,87	5,21	0	0,813
P	0,096	1,056	0,058	0,060	0,073	0,068	0,410	0,114	0,058	0,044	0,069	0,072
S	1,794	1,803	1,774	1,572	1,588	1,554	1,715	1,650	1,742	1,753	1,956	2,25
Cl	0	0,025	0	0,137	0,075	0,032	0,030	0,087	0,113	0,012	0,038	0
K	0,100	0,981	0,706	0,132	2,531	3,196	0,756	0,948	1,676	0,038	0	0
Ca	42,0	20,0	21,8	0	0,215	0,076	8,21	4,79	0,283	1,243	0,200	1,523
Ti	0,008	0,104	0,050	0,342	0,648	0,114	2,270	1,084	0,023	0,127	0,429	0,027
V	0	0,016	0,004	0	0,006	0	0	0,019	0	0,039	0,065	0,007
Cr	0	0,014	0,008	0	0,020	0	0,090	0,011	0,004	4,835	0	0,010
Mn	0,103	0,073	0,070	0,002	0,060	0,207	0,494	0,659	0,560	0,430	0,440	135,600
Fe	0,523	8,59	4,99	0,467	7,52	4,87	17,4	15,8	10,8	14,3	99,2	26,1
Co	0,002	0,193	0,136	0,004	0,179	0,141	0,280	0,302	0,216	0,252	0,897	0
Ni	0,048	0,045	0,042	0,046	0,048	0,054	0,112	0,049	0,040	0,182	0,068	0,069
Cu	0,033	0,021	0,021	0,019	0,023	0,020	0,048	0,041	0,019	0,029	0,159	0,040
Zn	0,032	0,041	0,024	0,020	0,055	0,158	0,078	0,097	0,061	0,050	0,064	0,142
As	0,014	0,014	0,012	0,007	0,007	0,014	0,020	0,014	0,025	0,000	0,003	0,059
Se	0,009	0,006	0,008	0,004	0,008	0,009	0,007	0	0	0,010	0	0,009
Br	0	0	0	0,003	0	0,001	0,001	0	0,000	0,001	0	0
Rb	0,004	0,085	0,069	0,024	0,146	0,234	0,059	0,102	2,644	0,014	0,027	0
Sr	1,655	1,317	0,140	0,120	0,290	0,002	1,553	0,556	0	0,035	0,115	0,513
Ag	0	0	0	0	0	0	0,005	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0,003	0	0	0	0	0,007	0	0,003	0
Sn	0	0	0	0	0	0,013	0	0	0,198	0	0	0,015
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cs	0,095	0,111	0,121	0,084	0,104	0,077	0	0,072	0	0,145	0,066	0,059
Ba	0,200	0,212	0,181	0,116	0,174	0,088	0,145	0,193	0,088	0,168	0,082	0,505
Tl	0,015	0,013	0,013	0,011	0,012	0,011	0,011	0,015	0,019	0,017	0,016	0,013
Pb	0,043	0,040	0,043	0,036	0,033	0,043	0,023	0,049	0,017	0,035	0,042	0,051

Fort. Tab. A8: Normierte Impulse der mit verschiedenenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) nach der Suspensionsmethode belegten Membranfilter zweier verschiedener Hersteller ([Imp/s/mA])

	EHB	SBB	WDS	ADO	KMK	RGS	SAN	WDS	ADO	KMK	RGS	SAN	WDS
	SCHLEICHER & SCHÜLL												
Nr	375	376	377	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389
[mg]	2,664	2,616	2,710	2,708	2,240	2,947	2,958	2,472	2,455	1,939	2,371	2,459	3,359
Na	0	0	0,001	0,010	0,012	0,000	0,039	0	0,015	0,002	0,008	0,044	0,002
Mg	0,193	0,045	0,036	0,179	0,039	0,094	0,454	0,049	0,152	0,025	0,095	0,403	0,066
Al	4,459	7,199	5,991	1,595	0	0,704	5,65	5,48	1,340	0	0,683	4,71	7,93
Si	13,47	14,63	15,13	6,97	0,466	5,16	14,37	13,77	5,96	0,405	4,96	12,12	19,9
P	0,072	0,055	0,054	1,028	0,099	0,066	0,075	0,045	0,899	0,097	0,055	0,069	0,050
S	1,658	1,695	1,616	1,79	1,91	1,77	1,585	1,653	1,826	1,956	1,759	1,626	1,539
Cl	0,102	0,176	0,111	0,010	0	0	0,060	0,085	0,013	0	0	0,067	0,108
K	2,901	0,527	2,821	0,953	0,103	0,743	2,609	2,559	0,798	0,096	0,706	2,241	3,688
Ca	0	0	0	19,6	34,6	24,7	0,292	0	16,9	36,3	21,9	0,168	0
Ti	0,678	0,061	0,185	0,110	0,009	0,045	0,685	0,150	0,109	0	0,042	0,533	0,277
V	0	0,003	0	0,014	0	0,005	0,003	0	0,009	0	0,007	0	0,002
Cr	0,011	0	0	0,022	0	0,014	0,019	0	0,008	0	0,010	0,027	0
Mn	0,359	0,089	0,006	0,062	0,095	0,075	0,062	0	0,058	0,083	0,064	0,063	0,002
Fe	4,19	1,35	1,28	8,27	0,503	5,12	8,08	1,238	7,02	0,434	5,07	6,67	1,60
Co	0,135	0,110	0,087	0,198	0,004	0,153	0,185	0,082	0,165	0,005	0,149	0,158	0,125
Ni	0,053	0,048	0,054	0,047	0,049	0,048	0,050	0,053	0,044	0,048	0,046	0,044	0,048
Cu	0,023	0,020	0,023	0,021	0,017	0,019	0,017	0,019	0,018	0,017	0,018	0,017	0,023
Zn	0,037	0,036	0,024	0,034	0,021	0,026	0,053	0,026	0,023	0,022	0,024	0,046	0,030
As	0,024	0	0,005	0,016	0,010	0,010	0,018	0	0,019	0,004	0	0,020	0,022
Se	0	0	0	0,004	0,007	0	0	0	0,015	0	0	0,008	0
Br	0	0	0	0,004	0,008	0	0	0	0	0	0,002	0	0
Rb	0,162	0,046	0,241	0,081	0,014	0,062	0,135	0,207	0,067	0,017	0,062	0,119	0,288
Sr	0,087	0,311	0,148	1,289	1,242	0,140	0,279	0,141	1,079	1,469	0,138	0,226	0,174
Ag	0	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	0,004	0,006	0	0	0	0	0	0	0,007	0	0	0	0
Sn	0	0	0	0,014	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,013	0	0	0,016
Cs	0,063	0	0,096	0,075	0,098	0	0,098	0,102	0,120	0,103	0,141	0,074	0,095
Ba	0,160	0,169	0,230	0,221	0,098	0	0,144	0,216	0,175	0,165	0,124	0,214	0,245
Tl	0,013	0,014	0,013	0,016	0,014	0,010	0	0,014	0,012	0	0	0,010	0
Pb	0,013	0,037	0,036	0,029	0,025	0,030	0,015	0,044	0,020	0,037	0,040	0,020	0,024

Tab. A9: EDRFA-Messwerte der mit verschiedenenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) nach der Suspensionsmethode belegten Membranfilter zweier verschiedener Hersteller ([ng/cm²])

Nr	BCR 142						BCS 353						877-1					
	SCHLEICHER & SCHÜLL			SARTORIUS			SCHLEICHER & SCHÜLL			SARTORIUS			SCHLEICHER & SCHÜLL			SARTORIUS		
	286	287	288	289	290	291	294	295	296	297	298	299	302	303	304	305	306	307
[mg]	11,605	3,286	17,904	4,103	10,848	16,392	2,058	3,732	5,581	2,021	2,529	3,658	1,395	3,025	4,565	1,533	2,847	3,432
Na	960	560	680	< 500	< 500	510	< 500	< 500	510	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	560
Mg	1638	668	2117	724	1543	1964	897	1723	1915	1339	1253	2073	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300
Al	9443	3299	12050	4364	8149	10240	1004	1743	1888	1488	1559	2272	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200
Si	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
P	79,6	< 10	137,9	< 10	43,4	85,7	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	18,9	29,1	< 10	< 10	< 10
S	< 50	263,5	< 50	< 50	< 50	< 50	664	791,6	959,7	< 50	< 50	< 500	455,8	414,4	286	< 50	< 50	< 50
Cl	84,2	73,8	67,1	< 50	< 50	52,3	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	88,8	96,4	109,5	< 50	< 50	< 50
K	11450	2934	19160	4580	11070	12840	< 580	< 580	< 580	< 580	< 580	< 580	< 580	< 580	< 580	< 580	< 580	< 580
Ca	17550	5053	32140	7311	17650	21190	67780	88910	113700	51150	53550	85200	1451	3030	4566	1378	2235	3723
Ti	1660	477,6	2978	706	1576	1922	91,7	141,8	167,5	110,2	116,1	181,5	< 6,0	16	21,4	9,8	19,5	26,5
V	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	12,9	23,1	37	15,2	26,3	35,5
Cr	72,4	29,8	98,4	37,9	57,7	57,3	26,1	35	36	23	22,3	29,6	21	32,3	37,6	20	27,9	35,3
Mn	430,1	106,7	627,4	169,5	378,5	434,2	234,5	333	428,2	259,5	284	444,8	972,1	1906	2786	1342	1935	2948
Fe	12170	3497	22140	5165	11990	13920	5044	6159	8187	4775	5172	7967	36260	68620	97000	51480	69060	103900
Co	176,4	86,2	282	10,8	197,8	189,2	115,9	130,5	177,3	110	112,1	139,1	300	461	565	382	447	568
Ni	39,7	24,4	54,8	29	34,4	37,3	32,8	36,7	40,5	28,3	28,5	39,7	19,8	21,4	22,7	16,9	22,3	20,5
Cu	23,2	6,2	35,1	11,3	22,5	22	32,8	7,9	11,3	4,8	3,2	10,9	12	24,9	31,8	16,6	22,5	31
Zn	70,9	14,1	138,6	25	66,2	78,2	36,9	49,1	65,9	33,2	35,9	60,1	747,9	1443	2147	1040	1481	2269
As	35,9	5,7	52,3	14,5	27,2	37,1	10,1	9,6	16,2	3,6	7,6	11,4	39,3	49	84	41,8	49	72
Se	2,8	2,5	< 0,6	1,3	2,8	< 0,6	2,8	2,5	3,4	1,8	2,1	3	1,3	3,1	< 0,6	16,2	< 0,6	< 0,6
Br	12,8	< 0,6	44,4	29,6	48,9	33,4	< 0,6	< 0,6	< 0,6	9	9,1	5,4	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6
Rb	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Sr	130,1	37,7	284	56,1	137,7	158,7	514,3	458,9	690,1	280,6	288,6	461,8	< 7,4	8,3	10,5	< 7,4	< 7,4	10,9
Ag	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Cd	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	7,1	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	8,4	< 3,7	< 3,7	12,7	< 3,7	11,3	7,7
Sn	< 8,0	12,7	18,9	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	20	< 8,0	< 8,0	12,5	< 8,0
Sb	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	15,5	10,4	< 5,1	< 5,1	< 5,1	14,9	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1
Cs	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8
Ba	252	165	422	176	260	338	139	123	137	159	87	131	120	136	< 80	110	161	133
Tl	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Pb	33,6	25,6	66,6	24	37,9	37,1	16,3	18,8	11,4	20,5	16,1	18,4	701,9	1349	1921	963,5	1343	2052

Forts. Tab. A9: EDRFA-Messwerte der mit verschiedenenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) nach der Suspensionsmethode belegten Membranfilter zweier verschiedener Hersteller ([ng/cm²])

Nr	876-1						NBS2704					
	SCHLEICHER & SCHÜLL			SARTORIUS			SCHLEICHER & SCHÜLL			SARTORIUS		
[mg]	310	311	312	313	314	315	318	319	320	321	322	323
Na	2,164	3,707	7,401	1,711	3,126	4,043	1,938	3,533	5,286	2,220	3,823	6,058
Mg	3710	4180	6840	3330	4400	4870	<500	530	<500	<500	<500	<500
Al	1198	1797	2575	984	1863	2099	952	1323	1808	965	1338	2054
Si	369	430	521	392	436	486	3774	5698	8449	3875	5771	8856
P	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
S	19	65,8	100	<10	44,7	79,3	<10	16,3	31,7	<10	<10	28,6
Cl	103,7	<50	<50	<50	<50	<50	498,4	440,3	390,1	<50	<50	<50
K	186,1	314	571	127,1	135,6	184	89,8	109,2	87,5	<50	<50	50,5
Ca	<580	<580	<580	<580	<580	<580	2032	3758	6238	2250	4237	6848
Ti	3013	6179	11310	2132	4495	6608	2480	4154	6879	2382	4400	6621
V	34,4	71,3	131,8	32,9	59,9	87,9	364,9	617,6	1015	473	736,2	1091
Cr	<5,0	6	16	<5,0	5,7	5,3	<5,0	<5,0	7,4	<5,0	<5,0	<5,0
Mn	192,6	372,4	658,2	170,4	310,8	422,8	27,7	36,3	54,7	27,5	35,1	52,1
Fe	3885	7574	13610	3518	6574	8861	71,1	107,8	173,1	71,1	123	176,7
Co	26680	52770	99530	24980	44640	59220	4085	6670	11040	4621	7836	11440
Ni	440	819	1503	419	700	928	92,7	119,2	181,5	98,7	139,8	172,3
Cu	54,7	101,2	156,3	50,3	79,8	111,8	22,5	24,1	29	19,3	24,9	31,2
Zn	434,6	858	1590	380,3	742,5	975	11,4	15	27,3	16,3	18,4	34,6
As	31040	62040	113900	28330	52480	70030	89,7	110,8	260,2	52	100,1	145,4
Se	126	353	717	137	207	217	25,6	25,1	32,7	22,4	22,9	35,5
Br	6	6,4	15,5	6,5	6	8,4	2,5	<0,6	1,8	1,1	<0,6	0,9
Rb	166	433	1315	178	186	352	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	10,7	9,6
Sr	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Ag	11,1	20,1	41,5	<7,4	15,3	20,4	20,3	29,3	49,2	17,9	34,5	55
Cd	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Sn	133,9	298	610	99,7	225,8	289,6	<3,7	<3,7	<3,7	3,9	<3,7	<3,7
Sb	126,8	279	555,7	132,5	222,9	286,7	<8,0	<8,0	17,2	<8,0	<8,0	<8,0
Cs	24,7	41,4	79,6	22,8	36,9	43,9	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1
Ba	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
Tl	134	221	308	105	141	196	101	170	136	90	107	186
Pb	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
	5691	12040	23920	5175	9246	12920	80,7	76,4	88	110,5	71,1	84,3

Fortis. Tab. A9: EDRFA-Messwerte der mit verschiedenenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) nach der Suspensionsmethode belegten Membranfilter zweier verschiedener Hersteller ([ng/cm²])

	BCS 202a	BCS 203a	BCS 348	BCS 370	BCS 388	BCS 394	702-1	878-1	879-1	NBS 120c	BCR 176	701-1	7004	NBS 99a
Nr	326	327	328	329	330	331	332	333	334	337	338	339	340	341
[mg]	0,132	1,923	2,480	2,106	2,075	2,094	2,033	2,108	1,498	1,242	1,958	1,956	2,462	2,374
Na	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	710	<500	<500	3250
Mg	350	15540	330	16810	<300	<300	5310	2857	301	<300	1653	<300	781	<300
Al	511	0	17700	1578	338	20280	385	2923	347	468	6053	452	4839	6933
Si	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
P	<10	<10	<10	<10	1853	<10	<10	<10	1129	4503	231,4	<10	<10	125
S	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Cl	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	236	<50	<50	<50
K	<580	<580	3266	<580	<580	<580	<580	756	<580	<580	2632	<580	2545	7048
Ca	402	<96	<96	608	<96	<96	26250	28960	24950	25990	7389	42780	1595	2048
Ti	10,9	<6,0	914,4	50,3	140,4	2271	11,3	274,9	175,6	23	959,8	11,1	884,8	18,6
V	<5,0	<5,0	<5,0	33,6	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	226,9	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Cr	<6,1	27,4	28,6	7941	101,1	83,8	<6,1	<6,1	190,6	<6,1	125,2	<6,1	22,9	<6,1
Mn	<1,9	<1,9	3,3	36,3	<1,9	3,2	76,5	1049	2284	13,2	157,6	14,2	133,5	<1,9
Fe	193,2	211,6	1085	4486	253,7	1596	555,8	707,7	12270	484,2	2471	688,4	5180	186,7
Co	<7,4	<7,4	34,5	97,3	43,3	<7,4	24	25,9	148,7	24,4	73,2	<7,4	109,1	<7,4
Ni	19,2	19,7	22	84	48,5	20,7	18,9	21,1	16,3	21,7	39,1	20,3	19,6	18,8
Cu	<3,2	<3,2	3,8	<3,2	14,7	<3,2	<3,2	<3,2	<3,2	<3,2	160	<3,2	25,7	<3,2
Zn	<4,0	<4,0	<4,0	20	18,8	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0	4239	7,2	34,1	<4,0
As	6,4	4,3	14,3	6,4	<0,9	7,4	3,8	1,6	3,6	5,7	84	9,6	19,8	5,9
Se	1,9	<0,6	1,4	1,8	23	1,9	<0,6	1,3	2,3	<0,6	10,1	<0,6	<0,6	1,9
Br	8,9	6	<0,6	22,1	21	<0,6	14,9	0,8	9,4	8,2	78,5	12,4	<0,6	10,5
Rb	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Sr	445	12,6	23,3	<7,4	<7,4	13,1	12,7	54,8	24,1	85,7	55,1	32,2	29,5	85,2
Ag	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Cd	<3,7	9,8	<3,7	10,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	35	<3,7	4,5	<3,7
Sn	8,8	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	11,5	931	15,7	49,4	<8,0
Sb	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	12,3	10,7	<5,1	<5,1	62,4	<5,1	<5,1	<5,1
Cs	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
Ba	132	92	113	88	90	124	95	218	100	93	462	94	183	391,8
Tl	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Pb	25,4	24,4	38,9	26,6	12,0	24,7	26,8	21,7	23,0	21,4	1531	23,9	28,9	32,7

SARTORIUS

Fortst. Tab. A9: EDRFA-Messwerte der mit verschiedenenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) nach der Suspensionsmethode belegten Membranfilter zweier verschiedener Hersteller ([ng/cm²])

	BCS 203a		BCS 348		BCS 353		BCS 370		BCS 388		BCS 394		876-1		877-1		878-1		879-1		NBS 99a		BCR 176		701-1		702-1		7004		
	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	SCHLEICHER & SCHÜLL													
[mg]	2,236	3,337	3,353	3,407	3,333	2,983	2,539	2,353	3,004	2,866	3,321	3,012	2,996	3,094	2,873																
Na	<500	<500	<500	<500	<500	<500	3830	<500	<500	<500	4540	1370	<500	<500	<500	<500	<500	963,6	310,7	205,9	225,8	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	<500	
Mg	16700	<300	1264	26170	<300	<300	1244	<300	3564	309	<300	2410	420	6589	892																
Al	320	24330	1327	2265	320	23860	337	<200	3602	343	8834	8570	504	383	5337																
Si	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	
P	<10	<10	<10	<10	2201	<10	<10	<10	<10	<10	1649	<10	<10	<10	<10	<10	<10	437,6	<10	<10	19,1	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
S	182,5	96,4	767,5	224,5	<50	112,6	<50	362,7	611,3	299,5	68,3	963,6	310,7	205,9	225,8																
Cl	<50	83,4	<50	<50	<50	<50	198,4	<50	<50	<50	<50	433	<50	<50	<50	<50	53,3	<50	<50	<50	53,3	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	
K	<580	5118	<580	<580	<580	<580	<580	<580	1019	<580	9206	4629	<580	<580	3163																
Ca	<96	79970	1887	1887	<96	<96	4489	2996	33530	40890	2539	13010	67270	33960	1808																
Ti	<6,0	1320	108,9	85,3	222	2782	63,1	16,2	323,5	231,3	<6,0	1541	17	13,2	1068																
V	<5,0	<5,0	<5,0	58,2	<5,0	<5,0	6,1	21,7	<5,0	348,7	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Cr	<6,1	39,1	62,2	13680	<6,1	117,8	265,6	36,9	23,9	303,2	<6,1	209,5	<6,1	<6,1	30,9																
Mn	2,1	5,6	278,4	65	<1,9	8,8	5430	1804	1200	3481	<1,9	212,3	28,7	62,1	151																
Fe	258,7	1567	5176	7510	278,5	1957	38210	65250	794	19470	151,5	3706	1008	650,7	5928																
Co	<7,4	44	112,3	142,5	63,4	46,4	623	446	28,7	196	<7,4	109,3	34,1	24,4	119,2																
Ni	20,6	25,6	34,9	135,8	64,9	20	80,9	19,3	19,2	15,3	19,4	43,9	20,1	21,8	23,5																
Cu	<280	6,1	3,6	<3,2	31,8	<3,2	613,7	19,6	<3,2	<3,2	<3,2	263,2	<3,2	<3,2	28																
Zn	<4,0	<87	33,8	47,7	48,4	5,2	44780	1378	<4,0	<4,0	<4,0	6908	<290	<4,0	36,8																
As	<0,9	10,6	13,7	3,8	<0,9	8,2	301	63	<0,9	2,6	4,5	107	8,2	1,9	25																
Se	<0,6	3,4	<0,6	1,9	26,8	3,3	10,3	1,6	2,6	2,8	<0,6	15,1	1,7	0,7	<0,6																
Br	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	55	<0,6	351	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	139,3	<0,6	<0,6	<0,6																
Rb	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Sr	<7,4	36,1	402,3	<7,4	15,5	20,8	17,3	8	58,9	43,7	99,1	95,6	52,6	15,7	38,3																
Ag	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Cd	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	211,6	6,9	<3,7	<3,7	<3,7	65,3	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	1441	<8,0	<8,0	67	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7
Sn	13,2	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	191,5	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
Sb	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	32,5	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	92,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	92,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1	<5,1
Cs	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8
Ba	<80	176	161	<80	115	<80	156	<80	159	97	356	767	90	95	160																
Tl	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Pb	21,7	26,2	40,4	23,6	19,0	35,2	9703	1288	19,5	20,4	34,9	2542	22,0	22,7	33,6																

Forts. Tab. A9: EDRFA-Messwerte der mit verschiedenartigen Stäuben in unterschiedlichen Mengen ([mg]) nach der Suspensionsmethode belegten Membranfilter zweier verschiedener Hersteller ([ng/cm²])

	KMK	ADO	RGS	OKS	SAN	AC-E	BE-N	DR-N	GnA	SARM-05	SARM-12	SARM-16
					SCHLEICHER & SCHÜLL							
Nr	361	362	363	364	365	368	369	370	371	372	373	374
[mg]	2,502	3,053	2,674	2,830	2,717	2,586	2,078	2,350	2,329	1,807	1,839	2,070
Na	< 500	< 500	< 500	< 500	1140	4950	2100	1750	< 500	< 500	< 500	< 500
Mg	< 300	916	511	< 300	1998	< 300	5003	2402	< 300	7358	434	400
Al	< 200	1778	873	2400	5168	6094	3239	5804	5701	1197	0	< 200
Si	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
P	< 10	797,2	< 10	< 10	< 10	< 10	217,8	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
S	248,7	255,2	235,6	102,4	113	90,2	196,7	153,7	214,3	221,5	356,1	553
Cl	< 50	< 50	< 50	83,6	< 50	< 50	< 50	50,2	67,5	< 50	< 50	< 50
K	< 580	1743	1056	< 580	5611	7271	1181	1660	3476	< 580	< 580	< 580
Ca	65310	30940	33780	< 96	129,6	< 96	12590	7266	236	1732	105,5	2168
Ti	< 6,0	68,5	32,7	225,3	426,4	75,2	1494	713,3	15	83,6	282	17,4
V	< 5,0	7,7	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	9,4	< 5,0	19,2	31,7	< 5,0
Cr	< 6,1	23,7	21,5	< 6,1	26,3	< 6,1	53,8	22,6	20	1921	< 6,1	22
Mn	37,9	26,5	25,3	< 1,9	21,6	76,6	184,4	246	208,8	160,1	164	50810
Fe	269,4	4472	2594	240,5	3914	2533	9081	8227	5625	7464	51650	13600
Co	< 7,4	97,5	69,3	< 7,4	90,5	71,7	140,3	151,2	108,8	126,3	444	< 7,4
Ni	21,6	20,3	19,3	20,9	21,6	23,8	45,6	21,9	18,6	72,3	29,3	29,6
Cu	4,3	< 3,2	< 3,2	< 3,2	< 3,2	< 3,2	9,2	6,8	< 3,2	3,3	43,9	6,7
Zn	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	35,8	10,2	16,2	4,6	< 4,0	5,6	30,5
As	4,7	4,7	4	2,4	2,2	4,4	6,5	4,5	8,3	< 0,9	1	19,2
Se	1,9	1,3	1,7	0,9	1,8	2	1,5	< 0,6	< 0,6	2,1	< 0,6	1,9
Br	< 0,6	< 0,6	< 0,6	2,8	< 0,6	1	1	< 0,6	< 0,6	1,1	< 0,6	< 0,6
Rb	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Sr	223,1	177,6	18,8	16,2	39,1	< 7,4	209,3	74,9	< 7,4	< 7,4	15,5	69,1
Ag	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Cd	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	< 3,7	6,2	< 3,7	< 3,7	< 3,7
Sn	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	12,9	< 8,0	< 8,0	257,2	< 8,0	< 8,0	14,5
Sb	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1	< 5,1
Cs	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8
Ba	169	180	153	98	148	< 80	123	163	< 80	142	< 80	428
Tl	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Pb	23,5	22,2	23,2	20,9	19,6	23,4	16,0	25,4	14,0	20,5	23,0	26,2

Tab. A10: ICP-OES- und ICP-MS-Messwerte des nasschemischen Aufschlusses der nach der Suspensionsmethode belegten Filter in [$\mu\text{g/L}$], *ICP-OES-Werte in Kursiv*

Nr	SARTORIUS Blindfilter		SCHLEICHER & SCHÜLL Blindfilter				SARTORIUS						
	308	335	281	309	343	354	390	BCR 142 289	BCS 353 297	877-1 305	876-1 313	NBS2704 323	BCS 348 328
Na	850	600	2380	2600	2520	2710	2690	2520	700	1120	690	4400	790
Mg	50	60	55	58	70	48	44	1630	2110	195	1160	3050	300
Al	45	320	70	130	180	50	35	12100	3230	350	370	18000	15550
K	250	125	150	150	150	110	380	4950	350	200	240	5580	2200
Ca	180	220	425	440	485	550	592	7000	50000	2000	2350	5750	220
Ti	3	9	25	3	6	19	5	910	175	34	54	1700	900
Cr	14	7	16	13	14	14,7	12,3	26	36	20	180	70	20
Mn	12	9	6	5	7	16	5	140	264	1150	2470	200	8
Fe	430	90	130	120	120	255	151	5000	5580	49000	23000	12000	880
Co	2	1	1	1	1	0,39	0,3	4	6	5	6	10	2
Ni	6	3	5	4	5	4,95	3,53	12	31	9	32	20	6
Cu	5	5	10	5	8	2,57	0,86	21	33	22	373	45	11
Zn	268	215	248	297	280	75	29	385	2000	1040	19500	420	210
Sr	1	1	3	2	3	1,9	2,6	37	208	4	4	36	12
Cd	1	1	1	0,5	1	0,2	0	0,7	0,7	3	76	2	0,7
Sn	3	6	4	4	5	3,1	4,1	6	6	7	102	9	8
Ba	2	1	4	3	3	2,8	4,3	112	35	6	54	118	40
Pb	15	9	4	4	12	13,3	1,5	16	5	1070	2925	111	29

Forts. Tab. A10: ICP-OES- und ICP-MS-Messwerte des nasschemischen Aufschlusses der nach der Suspensionsmethode belegten Filter in [$\mu\text{g/L}$], *ICP-OES-Werte in Kursiv*

		SCHLEICHER & SCHÜLL															
Nr	BCR 142	BCS 353	877-1	876-1	876-1	876-1	NBS2704	BCS 348	BCS 353	BCS 370	BCS 394	876-1	877-1	878-1	879-1	NBS 99a	
	282	294	302	310	312	320	345	346	347	349	350	351	352	353	356		
Na	3570	3100	4280	3110	3760	3895	3200	2650	2700	2940	3245	3145	2620	2895	8300		
Mg	770	1950	180	1400	6000	3200	340	2500	56000	210	2400	488	6220	2038	80		
Al	5800	3000	1020	680	1450	16900	27700	4250	3770	13940	555	230	8730	675	13400		
K	2250	500	400	600	850	5500	3500	600	90	210	620	240	1240	310	5580		
Ca	3350	57000	2400	3350	12200	6350	800	69000	2020	741	5215	3950	25650	46820	2020		
Ti	580	160	50	66	220	1300	1350	200	70	2875	95	39	407	505	18		
Cr	33	37	27	217	756	50	35	128	4450	32,8	270	30	25	423	19		
Mn	85	240	1050	3200	11500	170	12	320	110	28	4500	1400	1200	4500	7		
Fe	2900	4500	43000	27500	105000	11500	1450	6000	4900	1675	42000	60000	1137	28000	280		
Co	3	6	5	7	25	6	2	9	9	0,6	8,5	4,8	2,1	2	2		
Ni	10	33	11	36	149	18	10	47	72	3,93	50	13	17,8	25	6		
Cu	15	26	20	430	1900	36	16	235	5	22,9	645	23	6,56	6,64	6		
Zn	250	645	950	25000	120000	464	280	25000	230	100	37000	1300	35	75	235		
Sr	18	225	6	8	26	36	25	281	6	20,3	9	7,5	38,7	35,7	6		
Cd	1	1	2	103	508	2,1	1	1	1	0,51	185	2,9	0,5	0,1	1		
Sn	4	6	7	126	518	6	10	5	3	2,6	165	6,7	3	2,5	4		
Ba	53	4	10	78	340	110	80	47	13	10,4	133,6	10,5	110	87,4	310		
Pb	9	5	986	6580	30760	80	19	36	11	49,9	9982	1120	8,2	8,39	21		

Forts. Tab. A10: ICP-OES- und ICP-MS-Messwerte des nasschemischen Aufschlusses der nach der Suspensionsmethode belegten Filter in [$\mu\text{g/L}$], *ICP-OES-Werte in Kursiv*

Nr	SCHLEICHER & SCHÜLL									
	SAN 365	SARM-05 372	EHB 375	SBB 376	WDS 377	ADO 385	KMK 386	RGS 387	SAN 388	WDS 389
Na	4955	2910	2740	2760	2520	2840	2760	2810	5050	2750
Mg	2130	14190	765	220	196	917	363	1000	2035	236
Al	10060	1880	6360	9780	7740	2430	100	1380	9575	10830
K	5050	350	5545	1180	5000	1650	140	1555	4740	7360
Ca	916	2175	579	510	480	24300	14960	17600	997	585
Ti	453	76	441	61	107	88	20	65	40	155
Cr	15,8	1378,6	15,1	16	10,3	18,9	10,1	16,5	16,1	9,75
Mn	26	248	220	75	22	37	38	28	23	6
Fe	4070	6790	2100	820	652	4260	450	2915	3490	823
Co	1,78	7,99	7,7	21	18,7	30,6	1,59	4,23	1,69	24,4
Ni	7	49,1	6,6	5	4,37	19	19,1	11,7	6,94	4,07
Cu	3,31	3,17	408	9	2,25	3,27	1,66	1,17	2,98	5,39
Zn	30	35	32	274	25	30	80	39	25	30
Sr	27	5	10	3	15	111,5	93,5	12	26	20
Cd	0,04	0,02	0	1	0	0,1	0,08	0,02	0	0
Sn	1,9	1,9	2,33	6	2,9	2,1	1,9	1,3	1,43	2,8
Ba	71,2	8,2	64	100	98,8	148	13,9	8,3	66,8	145
Pb	5	3,6	4,14	12	4,25	13,4	3,2	2,5	2,4	5,5

Tab. A11: EDREFA-Messwerte des X-DUST-Gerätesystems (ng/cm²) sowie Parameter der Probenahme (beprobtes Volumen (Vol), Luftdruck (Luft) und Temperatur (Gas)) vom März 1999

Element Einheit	Ca ng/cm ²	Ti ng/cm ²	Fe ng/cm ²	Cu ng/cm ²	Zn ng/cm ²	Se ng/cm ²	Sn ng/cm ²	Pb ng/cm ²	Gas °C	Vol m ³	Luft mbar
05.03. 22:00	2745	1032	694,3	13,4	203,3	93,5		359	6	26,29	996
06.03. 06:00	2652	17,9	503	3,5	180,2	86,4	575	330	5	25,51	996
06.03. 14:00	2622	<17	629,1	7,8	199,8	99,1	617	345	7	25,37	997
06.03. 22:00	2634	64,5	693,5	66,5	219,7	98	476	346	6	25,46	1000
07.03. 06:00	2663	51,3	901,2	8,3	280,7	100,7	654	373	5	25,4	1002
07.03. 14:00	2988	101	1175	16,8	294,3	99,5	627	416	9	25,43	1006
07.03. 22:00	3184	109	1357	25,3	238,8	80,1	832	292	4	25,42	1011
08.03. 06:00	2935	72	1254	140,7	389,8	113,5	420	620	1	26,03	1013
08.03. 14:00	5404	465	3499	389,6	460,7	68,5	739	496	9	30,38	1013
08.03. 22:00	4977	318	2595	142,4	355,7	75,7	600	441	5	34,7	1011
09.03. 06:00	2974	59,2	801	19,4	284,1	112,1	805	478	4	34,7	1010
09.03. 14:00	4527	187	1683	40,7	300	73,7	663	359	10	34,7	1010
09.03. 22:00	4247	154	1740	40,7	366,7	68,8	562	347	6	29,96	1011
10.03. 06:00	2685	<17	605,4	12,9	330	100,8	541	468	6	25,3	1013
10.03. 14:00	2978	<17	991,5	24,6	344	105,3	702	500		25,3	1013

Tab. A12: EDRFA-Messwerte der Filter des X-DUST-Gerätesystems vom März 1999 ($[ng/cm^2]$), gemessen mit dem Laborspektrometer X-LAB

	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Sn	Ba	Pb
05.03. 22:00	4708	124,1	431	1959	98,3	13,8	15,7	<5,4	620	19,3	42	31	233	9,4	8,6	47,3	16,6	308	61,4
06.03. 06:00	3390	88,6	364	1884	26,9	21,4	12,1	<5,4	458	21	41	24	204	<4,1	5,3	38	19,3	393	44,7
06.03. 14:00	5686	86,5	385	1902	33,1	21,5	13,2	14,5	593	21,1	35	23	291	8,7	6,5	37,1	<3,1	431	46,5
06.03. 22:00	8068	149,1	419	1920	44,9	26,5	17,5	<5,4	670	15,3	41	89	241	5,8	9,4	43,8	26,2	361	66,1
07.03. 06:00	11420	101,5	407	2001	35,4	42,4	16,8	9,6	846	19,4	48	26	309	8,8	9,3	49,9	30,3	389	68,8
07.03. 14:00	6671	150,7	536	2111	49,6	18,5	22,6	18,7	1012	21,3	40	33	308	13,4	11,9	50,7	32,8	367	91,9
07.03. 22:00	5410	139,7	529	2295	88,3	28	16,3	17,4	1297	23,9	50	47	248	14,1	10,9	48,6	32,2	410	81,6
08.03. 06:00	5393	169,7	531	2107	57,1	<6,3	17,8	13,3	1282	22	34	146	428	84,7	25	60,2	44,4	343	186
08.03. 14:00	6446	261,3	913	4295	243,4	9,7	39	49,5	3470	41,1	75	412	501	82,4	17,2	54	40,5	452	305
08.03. 22:00	6678	209	956	3821	204,9	19,1	31,4	34	2552	39,4	63	170	391	38,5	13,1	53,2	43,8	463	171
09.03. 06:00	11290	134,6	741	2210	51,3	20,2	18,9	7,5	749	25,1	42	35	314	17,7	10,1	45,1	20	367	95
09.03. 14:00	14320	199	937	3847	160,9	17,8	24,6	31,3	1829	37,2	53	64	344	30,9	10,6	49,7	28,2	372	116
09.03. 22:00	11940	200	992	3313	114,4	9,5	24,6	27,7	1649	29,9	51	63	383	23,1	9,9	45,7	41,1	357	127
10.03. 06:00	8441	130	610	1928	32,7	17,6	17	5,6	563	24,6	39	22	377	22	12,1	42	<3,0	261	101
10.03. 14:00	14960	143	782	2372	63,6	37,4	16,6	16,5	997	19	48	41	377	21,1	14,8	41,3	32,9	351	118
10.03. 16:00	4374	97,7	382	1953	43,1	10,2	15,3	<5,5	528	15,9	34	23	236	6,4	8	32,4	18,5	323	51,2
Blind 05.03.	304	77,5	283	1857	25,8	<5,7	13,6	<5,3	325	24,5	29	15,1	173	<0,1	5,8	32,4	<3,0	243	36,4
Blind 08.03.	278	86,4	268	1833	<9,2	10,0	11,3	<5,4	318	17,9	36	11,9	193	<0,1	6,4	31	34,5	248	35,7

Tab. A13: EDRFA-Messwerte des X-DUST-Gerätesystems ($[\text{ng}/\text{cm}^2]$) sowie Parameter der Probenahme im August/September 1999

	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	Se	Ba	Pb	Gas °C	Vol m ³	Luft mbar
24.08.99 19:17	1249	2182	162	2607	105	144	182	142	1267	44	24,69	1024
24.08.99 23:17	1406	1647	163	1933	55	75	169	173	1196	38	24,94	1025
25.08.99 03:17	1207	967	106	1011	29	67	213	135	1428	33	24,87	1026
25.08.99 07:17	1422	1205	158	1611	56	103	174	137	1246	34	24,87	1025
25.08.99 11:16	1696	3319	253	3223	94	348	185	145	1280	41	24,80	1025
25.08.99 15:16	1537	3071	230	2634	81	234	181	80	1218	50	24,87	1022
25.08.99 19:16	1852	2906	264	2777	91	177	180	139	1274	45	25,09	1020
25.08.99 23:15	2144	2564	285	2922	81	149	181		1298	42	25,01	1021
26.08.99 03:15	1972	1799	216	2128	62	160	190	154	1327	41	25,29	1017
26.08.99 07:15	2962	1783	266	3010	73	201	186	159	1291	40	25,01	1015
26.08.99 11:14	3427	4723	364	5579	221	257	195	135	1395	38	26,78	950
26.08.99 15:14	2152	3074	228	3689	160	268	183	202	1295	21	28,49	1079
26.08.99 19:14	1397	1534	166	4097	1199	303	175	198	1332	37	28,50	1014
26.08.99 23:14	2554	473	136	2871	124	89	183	154	1356	34	28,62	1015
27.08.99 03:13	1239	444	69	1740	55	121	184		1273	34	28,59	1464
27.08.99 07:13	521	158		1410	45	91	182	105	1266	33	28,61	1528
27.08.99 11:13	944	1699	70	2642	87	124	183	176	1240	20	28,25	1021
27.08.99 15:12	1435	1567	98	2069	54	117	179	182	1265	23	24,95	1020
27.08.99 19:12	1252	1033	127	1354	55	124	172	133	1211	18	25,09	1021
27.08.99 23:12	673	479	19	1450	71	78	183	92	1250	17	25,03	1023
28.08.99 03:11	998	578	42	1270	61	73	186	151	1246	16	24,82	1055
28.08.99 07:11	764	275	47	1370	33	69	189	108	1297	15	24,75	1024
28.08.99 11:11	833	301	51	1243	45	86	182	137	1250	18	24,74	1026
28.08.99 15:11	932	428	59	666	26	68	221	139	1450	22	24,94	1026
28.08.99 19:10	813	487	81	773	22	60	7,4	162	221	19	25,08	1026
28.08.99 23:10	918	355	58	994	39	74	222		1460	16	25,00	1029
29.08.99 03:10	1344	753	75	1489	59	79	184	130	1237	15	24,99	1026
29.08.99 07:09	936	539	42	1567	41	66	179	157	1254	14	24,93	1026
29.08.99 11:09	979	247		933	30	76	226	171	1494	18	25,05	1029
29.08.99 15:09	884	443	54	616	24	41	217	207	1401	21	24,82	1025
29.08.99 19:09	877	397	67	728	28	74	226	178	1423	21	24,91	1023
29.08.99 23:08	705	377	51	1503	65	64	175		1253	18	24,85	1024
30.08.99 03:08	927	712	64	912	41	60	225	79	1480	16	24,94	1023
30.08.99 07:08	868	698	92	3158	96	51	167	208	1205	16	25,00	1022
30.08.99 11:07	1135	2957	208	6176	551	378	270	134	1385	20	24,79	1022
30.08.99 15:07	706	1693	68	1219	49	113	180	149	1216	30	25,49	1018
30.08.99 19:07	254	1302		2549	68	120	168	120	1203	21	26,38	1018
30.08.99 23:06	1004	501	64	1114	40	79	173	133	1239	17	26,35	1020
31.08.99 03:06	1001	548	103	695	13	45	219	111	1448	15	26,07	1020
31.08.99 07:06	881	439	51	914	33	42	217	163	1445	14	25,73	1021
31.08.99 11:06	1253	2443	114	2200	86	170	176	148	1195	16	25,92	1020
31.08.99 15:05	956	2819	94	2077	72	172	164	166	1196	24	26,04	1021
31.08.99 19:05	1061	1115	97	1500	53	94	172	167	1191	17	26,3	1021
31.08.99 23:05	1281	837	70	1024	40	60	167	88	1151	15	26,42	1020
01.09.99 03:04	1276	592	62	651	21	39	204	138	1410	13	26,00	1021
01.09.99 07:04	925	1080	61	786	27	58	216	211	1528	13	25,82	1054
01.09.99 11:04	1272	1331	76	1088	48	62	170	157	1159	17	26,06	1056
01.09.99 15:04	2301	583	81	636	27	62	216	162	1409	27	26,85	1025
01.09.99 19:03	2566	744	85	1114	41	44	154	166	1104	19	27,15	1025
01.09.99 23:03	1101	1164	104	1528	57	69	159	154	1138	16	27,12	1060

Forts. Tab. A13: EDRFA-Messwerte des X-DUST-Gerätesystems ([ng/cm²]) sowie Parameter der Probenahme im August/September 1999

	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	Se	Ba	Pb	Gas °C	Vol m ³	Luft mbar
02.09.99 03:03	900	916	84	1977	113	87	161	135	1106	14	27,38	1061
02.09.99 07:02	924	962	113	3253	180	143	174	107	1180	15	26,72	1061
02.09.99 11:02	1683	5921	203	7590	197	2585	157	185	1467	20	26,74	1061
02.09.99 15:02	1354	3744	175	4388	111	398	162	175	1184	30	26,98	1061
02.09.99 19:02	1361	2790	239	3463	191	201	158	131	1161	22	27,27	1029
02.09.99 23:01	1620	1935	228	4192	109	68	166	156	1128	17	27,20	1029
03.09.99 03:01	1618	1427	190	2136	77	118	166	174	1154	14	27,15	1029
03.09.99 07:01	1330	937	120	1766	67	95	163	165	1169	14	26,82	1061
03.09.99 11:00	1567	4046	234	4478	173	278	157	125	1122	19	26,62	1061
03.09.99 15:00	1447	1852	179	1767	77	129	150		1129	28	26,99	
06.09.99 15:12	1522	2567	201	2288	66	243	133	106	1005	28	25,93	
06.09.99 19:12	1525	1741	229	2584	161	127	129	146	936	23	26,41	
06.09.99 23:12	1944	2695	326	4955	126	84	127	150	934	20	26,54	
07.09.99 03:12	1585	1240	137	2584	111	351	128	122	976	17	26,75	
07.09.99 07:12	1405	1331	95	2736	126	474	131	70	1038	17	26,67	
07.09.99 11:12	1993	5019	275	4914	117	415	180	163	1233	21	26,73	
07.09.99 15:12	2010	5139	300	4678	89	499	182	138	1264	26	26,79	
07.09.99 19:12	1930	3573	241	3780	89	305	185		1220	24	26,96	
07.09.99 23:12	2204	2796	258	3840	83	308	179		1213	20	27,05	
08.09.99 03:12	1926	1769	155	2762	67	220	177	147	1249	18	26,86	
08.09.99 07:12	1953	2980	200	5485	90	815	194	148	1406	18	26,72	
08.09.99 11:12	2374	7125	427	8494	139	1240	190		1446	21	26,81	
08.09.99 15:12	1922	4479	251	3963	91	389	179	186	1261	27	26,84	
08.09.99 19:12	1501	2427	191	3113	66	184	167	95	1180	24	27,12	
08.09.99 23:12	1575	2413	206	4100	136	205	173	140	1248	20	27,11	
09.09.99 03:12	1886	2720	243	4528	274	303	192	143	1490	18	27,13	
09.09.99 07:12	1954	2318	237	4067	394	369	225	172	1544	18	27,03	
09.09.99 11:12	2502	5944	367	7126	455	465	185	256	1455	23	26,99	
09.09.99 15:12	2036	4587	351	4315	169	366	175	166	1212	31	27,04	
09.09.99 19:12	1988	3389	287	3100	80	233	160	124	1134	25	27,45	
09.09.99 23:12	1964	2707	212	2776	63	297	176	203	1200	19	27,46	
10.09.99 03:12	1389	867	102	943	23	98	211	134	1360	19	27,27	
10.09.99 07:12	1420	1422	99	1073	25	83	159	177	1111	18	27,17	
10.09.99 11:12	1573	2593	176	1874	64	124	178	110	1227	20	27,08	
10.09.99 15:12	1880	3408	233	2316	58	138	157	107	1150	28	27,17	
10.09.99 19:12	2377	3112	368	3271	70	143	164	130	1183	23	27,26	
10.09.99 23:12	2221	2774	323	2919	69	113	156	149	1136	19	27,39	
11.09.99 03:12	2121	2108	281	2747	58	113	174	151	1161	18	27,29	
11.09.99 07:12	1927	1207	231	2321	52	151	174	256	1231	18	27,06	
11.09.99 11:12	2667	2388	316	3483	109	307	173	136	1267	24	26,96	
11.09.99 15:12	2619	2302	312	3091	122	220	159	164	1181	35	27,12	
11.09.99 19:12	2450	1985	309	3327	119	163	164	108	1152	26	27,21	
11.09.99 23:12	2441	2414	306	2949	80	183	156		1117	23	27,39	
12.09.99 03:12	2371	1741	234	2413	58	194	163	120	1171	20	27,49	
12.09.99 07:12	2674	1533	204	1992	44	204	169	165	1211	18	27,30	
12.09.99 11:12	2413	1404	209	2186	56	226	163	152	1195	23	27,15	
12.09.99 15:12	2364	1613	283	2475	75	222	163	149	1180	37	27,30	
12.09.99 19:12	2161	1668	253	3164	87	173	154		1134	26	27,53	
12.09.99 23:12	2212	1931	282	5683	142	110	152	156	1155	21	27,42	
13.09.99 03:12	2248	1514	202	2383	82	233	154	160	1125	20	27,90	
13.09.99 07:12	2153	1603	176	2205	82	258	154	225	1133	18	27,38	

Tab. A14: Blindwerte des Quarzfaserfilterbandes MK 370, gemessen mit dem X-LAB ([ng/cm²])

		Blindfilter Quarzfaserfilterband MK 370																		Mittelwert		
Al	<190	<190	<190	<180	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	546 ± 62,4	
S	294	282	284,3	270,3	257,7	297,1	292	288	274	288	274	288	274	288	307	292	275	276	291	304,4	278	285 ± 12,6
Cl	109,2	95,9	87	89,3	84	90,3	113,4	160,7	156	164,2	149,6	152,4	140,3	153,4	77,5	86,4						122 ± 33,5
K	248	287	283	297	253	276	269	297	267	253	278	261	293	260	283	268						273 ± 15,7
Ca	1793	1790	1824	1772	1794	1803	1844	1883	1832	1815	1835	1823	1849	1819	1755	1833						1819 ± 32,1
Ti	18,2	18,9	10,5	24,1	12,4	21,3	22,4	24,9	22,2	22,1	20,3	16	17,1	17,1	19,7	25,8	<9,2					19,6 ± 4,3
V	<5,8	<5,8	7,2	<5,7	<5,7	<5,7	<5,6	<5,9	5,6	6,1	<5,8	<5,6	<5,6	5,6	6,1	<5,7	10					6,8 ± 1,7
Cr	12	13	18,1	15,1	14,3	12,8	15,4	12,5	15,1	13	12,8	15,2	15	14,5	13,3	13,6	11,3					13,9 ± 1,6
Mn	<5,3	<5,3	<5,3	<5,3	<5,2	<5,3	<5,4	<5,5	<5,3	<5,3	<5,3	<5,4	<5,3	<5,3	<5,2	<5,3	<5,4					
Fe	304,7	302,2	312,3	281,5	299,2	303,5	316,6	340,1	303,2	306,8	301,8	301,4	297	292,8	294,6	325,1	318					306 ± 13,5
Co	18,9	23,5	19	20,4	15,7	15,7	17,7	22,5	21,1	15,7	16,6	18,7	20,9	18,6	14,5	24,5	17,9					18,9 ± 2,9
Ni	31,3	30,4	30,7	31,2	30,8	32,8	40,5	34,3	34,3	29,2	34,1	33,3	30	30,1	31,4	29	36					32,3 ± 2,9
Cu	18,3	11,6	15,7	14,6	13,6	7,2	12,4	14,3	15,1	12,9	10,9	13,7	13,1	14,9	10,5	15,1	11,9					13,3 ± 2,5
Zn	161,5	159,9	179,8	158,1	154,4	171	170,3	157,6	165,7	183,1	159,2	163,1	160,1	150,9	153,1	173,3	193,2					166 ± 11,5
Ga	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6					
Ge	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6					
As	<0,1	<0,1	<3,8	<0,6	<0,1	<3,5	<0,1	<3,7	<0,1	<3,7	<0,1	<3,7	<3,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1					
Se	6	6,6	6,4	7,9	8	5,1	6,2	6	5,9	6,9	6,1	7,6	5,7	6,1	6,3	5,8	6,4					6,4 ± 0,8
Br	30,1	31,4	38,2	32,1	31	25,9	28,7	33,6	25,3	28	25,5	31,5	25,9	28,2	24,2	32,4	31					29,6 ± 3,6
Sn	35,4	<2,9	31,5	<2,9	32,5	<3,0	<2,9	21,6	25,5	23,5	21,9	<3,1	<3,1	26,8	<3,0	34,5						28,1 ± 5,4
Sb	<2,8	<2,7	<2,8	<2,6	<2,7	25,4	<2,7	<2,8	<2,8	<2,8	21	<2,8	<2,8	<2,8	<2,8	21,5	<2,9					22,6 ± 2,4
Ba	314	343	353	424	401	401	352	293	252	285	321	364	303	384	293	243	248					328 ± 56
Pb	38,2	35,7	41,3	36,2	34,9	31	37,6	41,3	33,5	35,5	37,2	37	35,6	34,9	35,5	36,4	35,7					36,3 ± 2,5

Tab. A15: Nachmessungen der X-DUST-Filter der Probenahme im August/September 1999 am Laborspektrometer X-LAB ($[\text{ng}/\text{cm}^2]$)(Al – Mn)

	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
24.08.99 19:15	696	4032	312	818	3680	116,3	10,7	26,7	36,9
24.08.99 23:15	681	3174	390	881	3141	122,5	7,8	22,6	25,5
25.08.99 03:15	366	3315	237,3	651	2513	60,7	8,8	19,5	14,1
25.08.99 07:15	624	4430	256,7	1003	3017	110,8	16,4	22,4	28,8
25.08.99 11:15	876	5757	286,4	1209	4371	146,9	12,7	26,1	43,1
25.08.99 15:15	1198	5917	254,2	1244	4993	182,3	10,4	28	57
25.08.99 19:15	1659	6667	255,3	1500	4746	200,7	10,8	25,5	62
25.08.99 23:15	1541	7209	216	1539	3969	207,2	11,1	23,1	61,7
26.08.99 03:15	1343	7206	185	1538	3483	157,1	9,7	28,6	48
26.08.99 07:15	1721	10030	213	2565	3567	213,9	9,1	26,6	59,5
26.08.99 11:15	2285	11070	312,9	3087	6453	307,8	18,4	36,4	106,5
26.08.99 15:15	1202	6557	184,9	1589	4262	148,9	26,7	30,3	60,5
26.08.99 19:15	966	6299	145	975	3320	96,3	25	28,1	51,9
26.08.99 23:15	642	5370	165,3	2170	2267	59,1	48,4	24,4	40,1
27.08.99 03:15	1059	6542	210,1	851	2360	60,9	31,4	21,9	29,6
27.08.99 07:15	727	7610	217,7	697	2455	49,6	47,2	20,4	20
27.08.99 11:15	1070	6504	652,3	1046	4055	102,5	41,8	23,9	51,1
27.08.99 15:15	786	9500	314,1	861	3040	62,8	35,9	23,6	27,1
27.08.99 19:15	774	8836	328,9	884	2943	66,2	22,1	23,7	21,1
27.08.99 23:15	629	7812	327,9	644	2419	46,3	27,7	22,5	13,1
28.08.99 03:15	787	9760	398,7	759	2408	47,9	46,7	33,3	15,7
28.08.99 07:15	1407	8326	256,6	566	2158	44,7	47,9	20,5	7,9
28.08.99 11:15	1168	11100	271,1	666	2239	65,2	42,2	29,6	16,4
28.08.99 15:15	784	6571	457,8	613	2306	58,1	16,9	16,1	11,3
28.08.99 19:15	700	4085	303	503	2196	40,5	10,5	16,3	8
28.08.99 23:15	645	5341	278,1	489	2195	44,1	10,9	17,4	7,2
29.08.99 03:15	707	6534	217	1006	2579	46	22,9	22,9	18,5
29.08.99 07:15	1076	8898	180,5	696	2452	38,8	44,4	38,1	6,7
29.08.99 11:15	1046	9194	188,7	588	2237	40,2	31,2	22,1	6,7
29.08.99 15:15	727	8447	185,8	562	2452	42,5	13,7	20	8,4
29.08.99 19:15	789	6650	193,4	533	2274	47,9	20,1	19,6	16,2
29.08.99 23:15	1062	8718	245,5	744	2477	63,8	29,1	21,2	22,5
30.08.99 03:15	725	7694	167,8	551	2503	36,5	22,9	17,7	11,5
30.08.99 07:15	653	8110	189,9	567	2512	59,8	34	24,4	24,3
30.08.99 11:15	1489	10000	416,3	1035	4791	121,1	112	33,8	152,1
30.08.99 15:15	819	7812	203,5	612	3347	63,3	14,2	20,4	22,2
30.08.99 19:15	1533	10790	207,5	1017	4060	146,7	21,9	33,9	47,6
30.08.99 23:15	998	10690	201,2	739	2299	55,1	28,6	16,9	15,1
31.08.99 03:15	1334	3163	1865	611	2310	65,2	16,5	17,1	7,6
31.08.99 07:15	655	2991	1928	512	2324	37,1	13,8	22,2	12,1
31.08.99 11:15	854	4083	4385	827	3944	75,5	22,7	21,5	47,2
31.08.99 15:15	890	4689	1055	679	4662	62,5	22,5	21,5	28
31.08.99 19:15	1043	3165	4293	793	3066	78,2	10,8	20,7	22
31.08.99 23:15	1566	3202	9988	869	2722	52,5	18,4	26,3	10,3
01.09.99 03:15	1743	2883	6572	778	2349	43,2	28,9	14,5	7,9
01.09.99 07:15	807	2504	4202	546	2714	38,7	12,9	16,1	< 5,4
01.09.99 11:15	881	2971	6761	878	3137	62,2	11,8	16,1	13,3
01.09.99 15:15	677	2613	2496	1884	2457	66,2	7,5	14,4	15
01.09.99 19:15	882	2750	859,9	2172	2463	49,6	8,9	19,7	10,4
01.09.99 23:15	922	2316	1305	772	2734	70,6	10,5	18,2	14,1

Forts. Tab. A15: Nachmessungen der X-DUST-Filter der Probenahme im August/September 1999 am Laborspektrometer X-LAB ([ng/cm²])(Al – Mn)

	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
02.09.99 03:15	791	2498	833,5	619	2966	47,7	6,8	22,3	38,5
02.09.99 07:15	781	3001	456,1	665	2811	54,4	25,5	34,2	56
02.09.99 11:15	1921	5216	1887	1170	6306	133	141,4	42,2	180,7
02.09.99 15:15	2137	4276	738,4	1135	6013	154,6	37,6	39,3	111,6
02.09.99 19:15	1412	3759	272,5	896	3840	133,4	20,6	27,1	50,9
02.09.99 23:15	1585	3130	247,4	1179	3447	144,4	12	29,6	46,4
03.09.99 03:15	1481	2285	234,3	1227	3253	112	< 6,9	32,3	43,7
03.09.99 07:15	1155	2779	204	977	2726	98,5	9,4	22,2	26
03.09.99 11:15	1796	3389	320,7	1182	5576	169,1	17,6	37,7	65,3
03.09.99 15:15	1218	3189	197,9	972	3302	105,9	12,8	19,6	29,3
06.09.99 15:15	1885	7098	229	1256	4685	169,9	< 7,3	23,3	58,1
06.09.99 19:15	2188	7619	217,8	1342	3672	185,6	8,3	29,5	65,4
06.09.99 23:15	2859	7454	222,5	1681	4572	292,4	18,4	34,2	99,9
07.09.99 03:15	1845	11480	193,3	1358	3309	124,2	47,9	28,8	69,3
07.09.99 07:15	1378	10770	221,6	1216	3312	89,9	76,2	26,3	71,5
07.09.99 11:15	1831	9593	241,9	1303	5192	154,1	47,9	33,2	91,2
07.09.99 15:15	2845	15910	266,2	1755	7354	227,7	40,7	39,9	168,6
07.09.99 19:15	2336	16890	230,8	1734	5856	226,1	28,2	38	131,9
07.09.99 23:15	1833	16280	246,3	1488	3662	162,5	62,4	27,3	63,2
08.09.99 03:15	1148	15860	328,5	1358	3024	102,6	136,9	23,2	50
08.09.99 07:15	1802	19370	683,9	1520	4809	158,3	153	27,5	136,8
08.09.99 11:15	3441	22830	1730	2140	9785	372,7	101,4	43,2	252,9
08.09.99 15:15	2318	15270	310	1544	5945	209	36,8	25,4	147,2
08.09.99 19:15	1653	15930	198,2	993	3595	120,1	28,7	22,2	75,2
08.09.99 23:15	1799	16780	201	1187	4209	155,4	28,1	28,4	91,6
09.09.99 03:15	2156	26650	289,9	1612	5134	217,7	55	36,2	99,2
09.09.99 07:15	2229	26800	316,4	1791	4668	211,5	27,1	36,1	100,2
09.09.99 11:15	2802	25100	318,6	1921	6911	277	25,8	48,7	113,9
09.09.99 15:15	3080	16350	263,5	1772	7141	298,4	23,4	34,6	114,3
09.09.99 19:15	2930	16020	216,4	1875	5950	280,3	13,7	34,7	91,6
09.09.99 23:15	1994	20770	477,3	1561	4631	193,2	32,6	32,3	83,7
10.09.99 03:15	1662	17310	358,1	915	2623	78,3	22,5	19,3	27,1
10.09.99 07:15	1617	9520	351,9	895	2848	73,4	10,4	17,2	28,8
10.09.99 11:15	1763	10220	320,9	966	3669	90,2	11	20	34,4
10.09.99 15:15	2291	10560	390,6	1348	4739	173,1	14,1	24,5	59,3
10.09.99 19:15	3874	10780	373,2	1739	4169	238,7	20	20,4	113,5
10.09.99 23:15	3420	6659	881,7	2083	4893	287,2	30	27,9	78,4
11.09.99 03:15	2705	8958	283,4	1644	3775	206,8	18,9	19,5	65,9
11.09.99 07:15	1931	16320	234,7	1462	2859	165,8	24,5	21,8	55,8
11.09.99 11:15	2849	22040	227,3	2259	3929	225,9	34,3	27,2	77,1
11.09.99 15:15	2502	20590	225	2060	3711	224,1	15,7	19,8	70,3
11.09.99 19:15	2941	19500	214,6	1892	3438	230,6	18,1	23,2	70,1
11.09.99 23:15	2694	16590	204,3	2029	4310	259	22,9	23,9	82,9
12.09.99 03:15	2087	14010	200,3	1863	3338	166,1	10,1	22,7	61,5
12.09.99 07:15	2513	20290	195,4	2407	3644	202,8	14,9	21,5	70
12.09.99 11:15	2221	22640	202,1	1938	3027	160	14	20,5	47,8
12.09.99 15:15	2661	16750	199,6	2032	3480	225,1	16,6	23,7	70
12.09.99 19:15	2638	10010	208,5	1698	3406	203,8	10,8	25,1	64,8
12.09.99 23:15	2862	11100	217,6	1737	3552	187,2	11,6	35,3	72,7
13.09.99 03:15	2016	13100	195,4	1961	3775	180	10,8	29,4	73,6
13.09.99 07:15	1475	15820	178,8	1675	3126	126,3	16,1	23	49,8

Forts. Tab. A15: Nachmessungen der X-DUST-Filter der Probenahme im August/September 1999 am Laborspektrometer X-LAB ([ng/cm²])(Fe – Pb)

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Pb
24.08.99 19:15	2377	28,7	33,6	100,8	274,8	18,9	11,5	42,7	89,4
24.08.99 23:15	1860	21,5	36,7	61	213,1	6,4	8,3	43,4	59
25.08.99 03:15	1043	23,4	35,8	34,2	196,4	x	10	36,6	61,6
25.08.99 07:15	1806	29,2	35,6	63,5	243,9	8,1	10	44,2	78,7
25.08.99 11:15	2869	20,9	38,2	98,8	450,9	16	10,1	44,5	100,9
25.08.99 15:15	3027	26,9	37,4	89	366,6	11,1	11	47,2	95,4
25.08.99 19:15	3126	22,6	37	98,4	325	18,8	10,7	48,5	87,5
25.08.99 23:15	2737	24	38,6	84,5	280,3	22,3	11,1	47	105,3
26.08.99 03:15	2283	22,7	36,7	72,9	301,8	59,1	11	46,2	129,7
26.08.99 07:15	3276	35	38,4	85,8	345,7	49,1	13,5	50,8	138,5
26.08.99 11:15	5722	27,2	50,4	524,4	626	103,3	19,5	57	288,2
26.08.99 15:15	3196	27,4	47,8	138,1	382	33	10,8	40,2	119
26.08.99 19:15	4042	25,9	43,6	1053	437,3	97,4	16,5	41,6	262,3
26.08.99 23:15	3026	25,2	49,7	256	335	59,2	12,4	31,7	213
27.08.99 03:15	2169	20,3	43,8	68,6	276,9	11,2	10,8	35,6	94,9
27.08.99 07:15	1829	26,2	42,4	60,3	233	10,3	10,8	35,9	71,1
27.08.99 11:15	3233	24,6	46,6	106,4	295,9	15,4	10,2	48,4	72,7
27.08.99 15:15	1971	29,9	48,8	54,2	262,5	11,9	12	47,3	88,3
27.08.99 19:15	1712	18,9	40,9	70,7	285,9	12	8,5	53,6	74,8
27.08.99 23:15	1531	21,8	46,1	73,6	219,8	7,1	10,2	49,3	63,3
28.08.99 03:15	1370	27,2	51,9	71,2	222,2	11,1	9,7	58,3	63,5
28.08.99 07:15	1176	22,8	43,6	43,9	203	7,9	12,1	48,8	62,1
28.08.99 11:15	1238	22,8	50,2	54,2	230,5	8,5	9	43,2	55,3
28.08.99 15:15	989	22,9	36,9	40,7	238,3	4,6	8,6	38,6	57,1
28.08.99 19:15	865	20,1	32	35	197	x	9	37,8	51,2
28.08.99 23:15	1084	20,6	35,7	47,9	228,7	7,7	8,8	33,8	43,5
29.08.99 03:15	1687	24,5	37,4	70,4	223	x	10,3	39,7	59,7
29.08.99 07:15	1569	25,2	48,6	53,3	201,6	10,4	11	40,8	63,1
29.08.99 11:15	1234	22,3	38,6	35,2	212,4	8,8	9,9	36,1	46,3
29.08.99 15:15	891	26,1	36	39,5	179,8	x	7,7	40,4	52,7
29.08.99 19:15	1037	21,1	40	40,6	202,3	5,6	9	36,8	53,6
29.08.99 23:15	1959	23,6	42,8	83,8	209,5	12,4	8	40,1	57
30.08.99 03:15	1038	23,2	39,6	46,9	197,8	4,5	8,2	34,6	56,1
30.08.99 07:15	2746	22	43,9	159,7	256,7	18,2	10,6	37,9	101,5
30.08.99 11:15	6268	29,7	84,4	1832	735,7	131,5	82,3	44,9	288,2
30.08.99 15:15	1332	21,2	34,4	54,2	251,5	10,1	11,3	35,2	71
30.08.99 19:15	3145	24,2	44,9	96,2	271,2	11,8	8,8	44,6	63,7
30.08.99 23:15	1144	21,9	39,2	43,8	231,3	11,2	10	45,2	71,1
31.08.99 03:15	861	21,4	36,2	24,5	184,7	x	9,4	33,1	46,9
31.08.99 07:15	1049	21,6	37,6	42,6	172,4	x	9,1	36,3	45,1
31.08.99 11:15	2278	25,3	40,8	89,3	297,4	8,5	8,4	42,6	74,1
31.08.99 15:15	2322	24,7	43,2	86	303,7	10,7	10,3	43,2	72,6
31.08.99 19:15	1863	18,5	36,8	76,8	235,8	7,1	7,3	45,4	59,5
31.08.99 23:15	1385	21,4	40,7	57,1	203,3	6,2	7,7	52	49,8
01.09.99 03:15	840	17,8	38,1	33,1	169,9	x	7,5	45	43,4
01.09.99 07:15	883	17,6	37,3	33,4	179,1	23,1	8,2	39,7	145,1
01.09.99 11:15	1329	21,9	33,7	62,3	198,7	x	8,1	50,3	52,2
01.09.99 15:15	891	19,2	30	40,5	190,2	x	7,4	42,5	45,2
01.09.99 19:15	1127	17,5	29,6	47,4	194,4	x	7,5	37,2	48,6
01.09.99 23:15	1512	19,0	34,1	66,7	208,3	x	7,9	36,9	58,2

Forts. Tab. A15: Nachmessungen der X-DUST-Filter der Probenahme im August/September 1999 am Laborspektrometer X-LAB ([ng/cm²])(Fe–Pb)

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Pb
02.09.99 03:15	2598	24,4	44	157,8	225,7	7,5	7,1	34,9	55,6
02.09.99 07:15	3427	34,4	42,7	180,1	283,2	15,2	10,2	39,7	66,8
02.09.99 11:15	5998	31,8	85,5	184,9	2152	59,4	8,7	45	438,8
02.09.99 15:15	5125	30,2	59,5	126,7	573	32,1	9,3	36,2	144,5
02.09.99 19:15	2842	22,4	38,8	159,7	307,6	23,7	10,1	31,3	117,9
02.09.99 23:15	3874	21,8	37,2	187,6	279,2	8	8,9	33,1	86
03.09.99 03:15	2390	22,7	35,3	97,2	247,2	11,7	7,5	34,5	98,8
03.09.99 07:15	1987	22,8	36,1	85,2	233,1	11,7	9,4	35,5	101,9
03.09.99 11:15	4525	25,1	41,6	177,7	401,6	21,7	7,8	38,5	106,5
03.09.99 15:15	1620	23,8	38,2	75,2	259,2	17,8	8,8	33,6	85,2
06.09.99 15:15	2785	18,2	37,2	91	391,5	25,3	9,9	34,7	111,3
06.09.99 19:15	3007	24,5	37,4	181,8	277,8	36,5	14	44,6	108,7
06.09.99 23:15	5439	28,2	40,3	257,8	306,6	31,9	11,4	38	116,8
07.09.99 03:15	3187	27	56,3	139,8	506,6	25,9	17,3	40,2	117,5
07.09.99 07:15	3309	28,7	59,9	158,2	634,2	45,5	18,2	53,4	246,7
07.09.99 11:15	3683	24,9	54,1	108,2	472,3	25,5	17,7	39,3	125,2
07.09.99 15:15	5072	31	64,5	109,6	620	39,7	17,4	47,8	158,9
07.09.99 19:15	4431	32,6	46,5	121,6	453,2	29,4	18	47,4	139,6
07.09.99 23:15	3077	24,6	49,1	80,3	390,5	26,8	17,5	54,7	132,3
08.09.99 03:15	2380	23,9	78,9	70,4	326	30,8	20,2	62,6	137,4
08.09.99 07:15	5595	32	94,7	100,4	858,1	48,9	18,7	61,1	218,2
08.09.99 11:15	9352	36	89,4	168,2	1376	67,2	17,4	67,2	379,6
08.09.99 15:15	3898	27,5	52,8	100,2	509,2	24,4	11	49,3	138,8
08.09.99 19:15	2656	25,9	45,8	69,6	308,5	15,7	9,9	41,1	88,7
08.09.99 23:15	4237	36,6	45,6	142,1	339	25	13,5	40,1	121,9
09.09.99 03:15	5491	33,6	62,4	780,1	724,3	180,3	57	72,1	587,8
09.09.99 07:15	5037	27,2	50,4	1332	786,9	356,1	84,9	57,8	754,5
09.09.99 11:15	6544	42,1	52,4	1191	861,5	197,1	43,8	55,4	553,4
09.09.99 15:15	5128	28,2	47,1	195,7	514,6	32,8	16	51,5	161,5
09.09.99 19:15	3925	30,6	42,5	110,9	428,6	17,2	13,4	54,1	113,3
09.09.99 23:15	3143	29,7	49,9	79,9	435,2	30,7	18,2	63,6	128,3
10.09.99 03:15	1165	22,7	40,6	33,5	231,6	9,9	10,9	49,3	64,4
10.09.99 07:15	1165	21	42,8	35,3	234,8	8,1	13,6	40,6	47,5
10.09.99 11:15	1716	23,4	43,5	59,1	239,9	6,7	9,4	52,6	67,3
10.09.99 15:15	2342	27,3	41,5	69	256,2	8,6	10,6	44,5	80,4
10.09.99 19:15	2954	27,3	47,4	75,5	288	14,3	12,7	45	76
10.09.99 23:15	3422	29	49	85,4	255,7	12	10,4	44,5	66,2
11.09.99 03:15	2853	28,1	46,7	79,4	255,3	14,3	12,8	42	68,7
11.09.99 07:15	2309	22,3	48,6	59,3	292,8	17,6	16,6	45,3	86,3
11.09.99 11:15	3485	29,5	50	122,8	396,6	59,6	16,5	45,5	150
11.09.99 15:15	2901	24	43,9	118,9	345,6	54,9	15	49,3	169,3
11.09.99 19:15	3168	27,4	42,9	112,5	310,6	33,6	12,9	49,8	138,6
11.09.99 23:15	3310	27,1	42,7	97,7	323,7	44,2	11,3	44,1	125,2
12.09.99 03:15	2387	18,9	43,5	65,9	339,9	27,7	13,5	41,4	122
12.09.99 07:15	2524	21,5	44,1	64,7	359,5	34,1	15,4	46	140,5
12.09.99 11:15	2249	24,6	40,9	73,7	352,1	42,3	18,9	47,5	175,5
12.09.99 15:15	2787	29	44	90,4	363,9	60,5	17,3	48,4	197,2
12.09.99 19:15	3293	27,1	40,7	100,3	316,9	31,3	15	45,7	131,2
12.09.99 23:15	5389	31,2	43,2	278,1	357,1	20,9	11,7	48,1	130,2
13.09.99 03:15	2967	31,1	36,6	101,4	378,4	43,9	12,9	39,5	168,4
13.09.99 07:15	2150	24,8	35,5	84,6	389,2	59,5	14,2	39,2	183,3

Tab. A16: Nachmessungen der Filter des Beta-Staubmeter F-703 der Probenahme im August/September 1999 am Laborspektrometer X-LAB ([ng/cm²])(Al–Mn)

	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
24.08.99 19:15	1130	1956	335,2	659	3299	108,1	< 6,5	17,5	22,5
24.08.99 23:15	1037	1414	399,4	701	2935	103,5	6,8	18,3	15,9
25.08.99 03:15	811	1332	337	618	2552	67,2	< 6,3	16,1	12,1
25.08.99 07:15	1018	1657	301,3	660	2572	76,1	6,8	20,2	11,7
25.08.99 11:15	1368	2260	437,9	840	4024	124,5	8,8	21	31,5
25.08.99 15:15	1410	2329	341,6	789	3836	97,7	9,7	22,3	30,7
25.08.99 19:15	1580	2530	280,9	981	3811	123,5	8,8	23,3	36,4
25.08.99 23:15	1755	2664	255,6	1090	3419	136,6	< 6,8	18,5	39,6
26.08.99 03:15	1397	3098	226,2	958	2891	118,2	10,7	17,1	23,7
26.08.99 07:15	1739	3460	232,6	1270	2855	127,5	< 6,7	18,3	31
26.08.99 11:15	2067	4544	282	1522	4540	168,7	12,4	26	50,7
26.08.99 15:15	1445	2670	228,7	903	3341	98,3	17,4	23	36,4
26.08.99 19:15	1067	2915	198,6	613	2819	64,6	18,5	21,4	22,7
26.08.99 23:15	1048	2781	191	1736	2114	63,3	23	17,5	15,8
27.08.99 03:15	786	2795	181,4	577	2065	31,7	14,5	18,1	12,7
27.08.99 07:15	662	3127	200,9	444	2137	41,2	17,8	15,6	10,3
27.08.99 11:15	763	2879	476,1	671	2947	59,4	13	17,4	25,3
27.08.99 15:15	782	3780	312,4	609	2714	55,5	19,7	14,7	13,8
27.08.99 19:15	711	3489	240,6	495	2317	39,9	14,7	17,8	82,2
27.08.99 23:15	789	3729	277,4	464	2253	36,6	16,2	15,8	7
28.08.99 03:15	822	4168	454,1	530	2201	38,5	23,9	19,8	< 5,6
28.08.99 07:15	954	3580	271,4	418	2081	33,3	19,1	17,1	< 5,5
28.08.99 11:15	812	4359	266,3	465	2131	42	23,9	18	9,8
28.08.99 15:15	775	2411	483,7	443	2085	33,7	8,2	15,5	5,7
28.08.99 19:15	752	1635	323,4	400	2106	47,5	6,8	14,1	11,8
28.08.99 23:15	634	2055	226,8	426	2061	37,9	6,2	16,1	10
29.08.99 03:15	703	2689	234,8	644	2343	44,9	14,2	16,6	10,6
29.08.99 07:15	706	3688	193,8	463	2237	21,4	21,9	23,4	< 5,6
29.08.99 11:15	743	3364	193,4	405	2041	19,3	15	20,2	< 5,5
29.08.99 15:15	822	2925	211,8	387	2109	44,7	11,6	12,9	< 5,5
29.08.99 19:15	806	2507	206,8	418	2078	21,5	9,6	17	< 5,6
29.08.99 23:15	915	3073	200,2	489	2196	40,7	11,7	15,9	11,5
30.08.99 03:15	802	3014	176,4	450	2356	27,1	11,8	20,3	8,2
30.08.99 07:15	795	3141	206	461	2411	38,5	22,7	22	20,6
30.08.99 11:15	1325	4094	371,9	735	3998	108,5	45,2	30,6	98,2
30.08.99 15:15	948	3267	203,8	523	3117	56,7	12,8	19,6	14,2
30.08.99 19:15	1136	4061	185,6	614	2941	82,3	11,6	16,9	25,3
30.08.99 23:15	934	4254	230,3	487	2217	35,2	15,5	17,1	< 5,5
31.08.99 03:15	1154	1751	2019	447	2208	53,6	< 6,4	13,2	< 5,4
31.08.99 07:15	716	1812	2159	463	2192	32,8	9,7	16,6	< 5,5
31.08.99 11:15	1105	2371	3405	615	3517	63,2	10,5	18	21,6
31.08.99 15:15	780	1978	705,3	462	3113	54,9	8,7	16,3	12,7
31.08.99 19:15	805	1519	2544	536	2467	56,2	9	15,8	< 5,5
31.08.99 23:15	1076	1857	6074	597	2294	40,7	11,6	20,9	7,4
01.09.99 03:15	1197	1577	4823	490	2121	29,4	9	18,3	< 5,6
01.09.99 07:15	812	1474	3823	457	2610	32,8	10,4	16,3	< 5,5
01.09.99 11:15	784	1466	3818	553	2458	41,8	6,7	15,5	< 5,4
01.09.99 15:15	767	1310	1083	1010	2106	42,9	< 6,0	12,5	15,7
01.09.99 19:15	881	1233	797,6	1018	2392	44,5	7,8	19,3	5,8
01.09.99 23:15	418	704	666,2	302	1521	37,4	< 4,7	14,1	< 4,3
02.09.99 03:15	799	1059	476,3	438	2358	41,2	< 6,1	17,2	25,9
02.09.99 07:15	958	1550	476,4	513	2663	65,4	27,3	24,2	36,6

Forts. Tab. A16: Nachmessungen der Filter des Beta-Staubmeter F-703 der Probenahme im August/September 1999 am Laborspektrometer X-LAB ($[\text{ng}/\text{cm}^2]$)(Al–Mn)

	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
02.09.99 11:15	1004	1601	974,8	507	3352	65,4	27,9	23	80,3
02.09.99 15:15	1565	2185	469,8	764	4460	117,4	22,7	27,7	61,7
02.09.99 19:15	1344	1856	275,4	724	3434	97,3	< 6,8	18,3	31,9
02.09.99 23:15	1534	1432	245,8	937	3142	124,3	10,9	25,6	30,3
03.09.99 03:15	562	745	117,6	431	1576	47,1	< 4,9	18,7	8,7
03.09.99 07:15	1004	995	200,8	516	2435	66,9	10	23,3	12,4
03.09.99 11:15	1239	1555	267,2	758	4209	112,8	10,9	24,5	39,7
03.09.99 15:15	1079	1436	195,4	574	2624	63,8	< 6,4	17,2	12,1
06.09.99 15:15	1213	2686	177,7	730	3361	100,9	< 6,6	20,2	33,6
06.09.99 19:15	1403	2864	184,3	828	2913	105,8	< 6,7	39,1	39
06.09.99 23:15	1918	2992	187,5	1013	3312	152,3	7,7	21,8	47,3
07.09.99 03:15	1136	4199	159,7	773	2649	78,7	28,4	21,4	37,7
07.09.99 07:15	807	3886	192,6	678	2633	62,7	38,6	20,2	28
07.09.99 11:15	1649	4471	218,3	947	4612	130,7	21,2	23	51,9
07.09.99 15:15	1876	5849	217,5	1065	4960	139,1	20,9	25,1	110,6
07.09.99 19:15	1543	6096	186,8	969	3885	135,7	10,5	26,9	60,4
07.09.99 23:15	2052	6470	200,4	1179	3648	150,8	29,6	25,8	54,7
08.09.99 03:15	1096	6521	210	849	2848	82,7	61,2	21,2	29,3
08.09.99 07:15	1207	8217	334,2	936	3624	105,8	73,9	24,1	75,4
08.09.99 11:15	2056	10250	805,4	1223	5948	227,9	40,6	34	119,8
08.09.99 15:15	1657	6962	341,9	993	4459	150,4	17,5	24,2	88,8
08.09.99 19:15	1609	5911	209,4	855	3582	112,7	20,9	18,9	50,9
08.09.99 23:15	1588	6286	197,5	852	3557	129,1	20,9	28,5	56,4
09.09.99 03:15	1356	9252	223,4	884	3554	127,6	19,5	21,9	48,2
09.09.99 07:15	1545	9734	236,8	983	3315	122,1	15,5	27,3	45,4
09.09.99 11:15	2084	9396	296	1193	5260	189,9	13,7	30,2	62,6
09.09.99 15:15	1779	5959	228,5	1067	4530	165,5	13,2	23,9	54,5
09.09.99 19:15	1837	5626	187	1073	3865	151,7	8,7	21,8	49,3
09.09.99 23:15	1339	7740	265,2	881	3202	117,9	15,7	28	37,5
10.09.99 03:15	960	7941	334	629	2392	47,1	15,7	17,5	13,3
10.09.99 07:15	986	4166	461,7	674	2759	67,1	7,6	18,1	12,7
10.09.99 11:15	1070	4894	421	774	3389	98,5	12,6	19,1	18,5
10.09.99 15:15	1733	4391	564,5	1108	4172	159,4	13,1	21,5	38,1
10.09.99 19:15	2485	4215	406,3	1520	3950	254,1	13,5	22,7	61,5
10.09.99 23:15	2235	2778	761,1	1384	3824	212,3	21	22	43,5
11.09.99 03:15	1932	3807	279,7	1140	3129	149,4	13,3	23,4	37,5
11.09.99 07:15	1558	6846	200,2	962	2648	110,6	12,6	18,5	34,7
11.09.99 11:15	2103	8052	207,3	1275	3300	166,6	21,8	23,3	43,1
11.09.99 15:15	2115	7446	226,1	1297	3241	174,7	12,4	21,8	42,6
11.09.99 19:15	2111	6758	206,5	1359	3139	196,3	10	19,7	51,6
11.09.99 23:15	2049	6104	210	1227	3393	158,3	8,3	18,2	45,5
12.09.99 03:15	1550	5293	180,4	1144	2851	114,7	7,3	18,9	39,1
12.09.99 07:15	1657	6996	186,8	1184	2797	118,8	7,2	20,9	29,4
12.09.99 11:15	1852	7590	179	1211	2781	129,1	8,6	22,8	32,3
12.09.99 15:15	2011	6354	195	1228	2953	162,2	12,5	16	44,4
12.09.99 19:15	1892	4049	205,7	1078	2929	132,6	7,8	20,4	37,2
12.09.99 23:15	1804	4017	186,7	1091	3015	135	< 7,1	26,1	45,5
13.09.99 03:15	735	5041	112,4	1036	2788	100,6	7,1	17,8	30,9
13.09.99 07:15	715	5684	107,6	963	3015	103,6	8,2	21,4	29,2
13.09.99 11:15	1750	6088	186	1470	6753	246,9	< 7,8	29,3	66,2
13.09.99 15:15	1368	5483	156,9	1404	4514	207,9	10	30,1	57,1
13.09.99 19:15	1716	2643	140,3	1424	4212	223,9	< 7,3	22,4	64,6

Forts. Tab. A16: Nachmessungen der Filter des Beta-Staubmeter F-703 der Probenahme im August/September 1999 am Laborspektrometer X-LAB ([ng/cm²])(Fe – Pb)

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sn	Ba	Pb
24.08.99 19:15	1517	23,6	37,7	61,2	237,8	8,2	7,1	< 3,0	379	61,3
24.08.99 23:15	1287	20,1	35	42,7	209,5	< 0,1	7,1	< 3,1	372	47,3
25.08.99 03:15	833	19,3	34,5	30,4	223,1	< 4,3	8	< 3,2	377	49,4
25.08.99 07:15	1085	17,8	36,7	35,3	214,3	5	7,8	< 3,1	252	60,2
25.08.99 11:15	2082	26,7	38,2	69,4	367,7	10,3	8,4	30,4	417	65,1
25.08.99 15:15	1753	19,4	32,4	54,9	275,7	4,9	9	< 3,1	450	58,9
25.08.99 19:15	1820	28,4	35,4	61,9	259,6	4,8	8,5	25,7	434	53,3
25.08.99 23:15	1810	27,6	32	45,5	235,8	6,1	7,2	< 3,2	382	70
26.08.99 03:15	1347	22,7	37,4	44,4	224,2	28	8,7	34,6	295	70,9
26.08.99 07:15	1744	21,9	36,8	46,3	258,3	20,2	10,5	29,2	398	79,7
26.08.99 11:15	3052	17,1	43	274,8	368,2	42,2	12,5	32,6	406	138,9
26.08.99 15:15	1872	24,8	39,6	76,2	285,3	16,4	6,5	42,2	438	72,4
26.08.99 19:15	2427	23,2	38,5	633	303,8	45,2	10,9	37,5	369	144,5
26.08.99 23:15	1574	23,8	43,3	138,2	244,2	29,1	8,3	28,4	415	120,5
27.08.99 03:15	1178	19	42	46,7	234,8	6	7,9	33,2	369	54,2
27.08.99 07:15	992	19,9	39,7	31,7	240,8	< 4,3	6,5	23,2	278	54,8
27.08.99 11:15	1607	30,1	37,8	55	227,6	< 4,5	8,3	< 3,1	390	58
27.08.99 15:15	1289	19,9	38,5	33,9	231,3	6,5	7,7	27,4	373	53,3
27.08.99 19:15	943	18,5	35,5	43,7	223,9	6,3	9,2	25,1	355	52
27.08.99 23:15	1044	22,6	41	47,5	227,3	< 4,5	7,3	18,5	379	52,8
28.08.99 03:15	947	25,5	38,5	41,7	210,2	4,6	8	< 3,0	422	53,9
28.08.99 07:15	633,4	26,6	41	32,6	201,8	< 0,1	10,3	23	358	52,6
28.08.99 11:15	801	19,1	44,1	37,9	202,4	< 4,2	10,2	39	359	46,4
28.08.99 15:15	636,4	14,5	38,3	26,5	205,1	< 4,2	8,3	21,3	364	43,6
28.08.99 19:15	659,7	18,8	36,4	21,4	213,7	< 4,4	7,8	< 3,2	339	50,7
28.08.99 23:15	821	25,5	35,2	32,2	186,1	< 4,1	8,6	< 3,1	304	43,3
29.08.99 03:15	997	23,2	36,8	46,4	202,6	< 4,1	8,5	< 3,1	324	45
29.08.99 07:15	681,3	25,5	39,7	31,8	189,2	< 0,1	9,2	< 3,2	332	50,7
29.08.99 11:15	604,1	20	36,3	26,1	195	< 4,3	7,1	20,6	347	50,4
29.08.99 15:15	707	17,6	31,9	25,9	198,8	< 0,1	10,1	19,9	314	47,9
29.08.99 19:15	673	15,9	31,5	22,8	212,4	< 4,2	7,3	34,5	249	49,1
29.08.99 23:15	1001	20,9	36,4	41	214,6	< 4,2	8	38,3	281	45,8
30.08.99 03:15	755	14	35,3	34,7	187,2	< 0,1	7,6	18,5	335	47,5
30.08.99 07:15	2009	22,8	40,6	156,6	241,1	13,2	10,7	31,5	361	87,7
30.08.99 11:15	3805	30	53,8	1148	477,6	65,9	43,8	42,2	490	156,2
30.08.99 15:15	893	21,2	33,2	43,1	235,8	< 4,4	8,8	26,8	397	58,8
30.08.99 19:15	1608	25,1	39	38,9	219,9	< 4,2	8,4	20,2	359	48
30.08.99 23:15	789	18,6	41	31	218,4	5	9,5	< 3,2	291	54,6
31.08.99 03:15	678,2	21,9	35,1	16,4	223,6	< 4,0	8,3	< 3,1	443	37,6
31.08.99 07:15	794	22,3	38,5	32,7	195,2	< 0,1	9,5	21,6	364	44,3
31.08.99 11:15	1503	29,4	35,1	57,1	259,3	8,2	8,7	26,8	444	53,1
31.08.99 15:15	1124	26,2	36,4	41,1	241,9	6,7	6,2	< 3,3	391	49,4
31.08.99 19:15	1029	22	37,2	36,7	210,2	< 4,2	8	< 3,1	390	49,7
31.08.99 23:15	840	19,2	33,5	40,1	183,3	< 0,1	7,3	24,5	358	44
01.09.99 03:15	591,8	22	36,1	20,6	181,8	< 0,1	6,1	< 3,2	459	38,4
01.09.99 07:15	805	21,9	31,7	25,2	176,9	8,3	9,2	< 3,2	396	91,7
01.09.99 11:15	731	21,9	31,7	30,1	181,6	< 3,9	7	< 3,3	373	40,2
01.09.99 15:15	600,1	15,2	33,5	27	203,6	< 4,0	9,3	< 3,2	377	42,8
01.09.99 19:15	937	24,2	34,3	31	200	< 3,9	6,8	< 3,2	415	39,5
01.09.99 23:15	605,9	14,6	21,9	24,2	115,1	< 2,4	4	< 2,2	776	24,6
02.09.99 03:15	1241	22,6	33,9	70	206,2	< 4,1	5,8	20,6	401	46,8
02.09.99 07:15	1370	16,5	28	66,7	168,1	3,3	5,2	23,7	383	41,6

Forts. Tab. A16: Nachmessungen der Filter des Beta-Staubmeter F-703 der Probenahme im August/September 1999 am Laborspektrometer X-LAB ([ng/cm²])(Fe–Pb)

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sn	Ba	Pb
02.09.99 11:15	2780	19,8	37,6	63,9	868,6	28,4	5,7	< 2,3	765	158,4
02.09.99 15:15	2964	24,7	43,4	84	358,5	12,5	6,8	27,8	462	92
02.09.99 19:15	2029	26,8	36,9	97,1	258,4	11,7	6,7	< 3,1	328	76,2
02.09.99 23:15	2337	28,6	31,3	105,3	225,3	7,5	4,7	37,2	331	56,3
03.09.99 03:15	727,2	13,2	22,2	31,4	116,7	6,5	5,5	< 2,2	938	40,1
03.09.99 07:15	1288	26,1	33,3	59,3	229,2	4,8	7,5	< 3,3	576	61,9
03.09.99 11:15	2510	23,7	36,1	90,9	303,4	7,8	6,6	< 3,3	485	76
03.09.99 15:15	997	20,7	34,9	47,4	216,8	8,1	9,3	< 3,2	446	60,5
06.09.99 15:15	1457	21,7	31,8	53	291,8	9,4	8,8	< 3,2	424	70,2
06.09.99 19:15	1694	25,3	35,9	106,1	229,4	16	11,5	31	380	70
06.09.99 23:15	2731	21,9	39,4	117,3	245	13,2	7,5	29,5	372	78
07.09.99 03:15	1694	25	45,9	96,4	345	9,8	10,8	33,6	335	77,5
07.09.99 07:15	1676	24,4	44,1	75,7	403,4	18,5	12,3	31,7	320	126,2
07.09.99 11:15	2836	17,3	46,4	70,7	379,3	10,9	11,3	21,1	348	87,1
07.09.99 15:15	2984	25,1	49,1	62,2	418,6	22,5	12,8	< 3,1	336	91,6
07.09.99 19:15	2355	29,1	40,2	65,5	338	14,2	10,7	< 3,1	349	86,4
07.09.99 23:15	2625	27,8	42	64,1	330,3	11,4	14,4	28,1	257	92,8
08.09.99 03:15	1737	27,1	54,6	48,6	265,9	14,2	11,9	< 3,1	390	85,2
08.09.99 07:15	3272	29	66	58,4	564,7	26,1	14,1	39,5	315	127,9
08.09.99 11:15	4873	32,5	62,2	95,1	758,2	40,1	11,8	39,2	421	186,8
08.09.99 15:15	2456	22,2	44	63,1	353,9	14,7	8,5	24,6	308	88,8
08.09.99 19:15	2294	29,4	41	52,6	304,5	5,4	8,5	20	373	65,5
08.09.99 23:15	2766	21,7	41,1	84,1	276,9	19,5	9,8	35,3	362	86,8
09.09.99 03:15	2904	23,7	47,8	399,1	480,3	93,1	32,3	42,4	338	323
09.09.99 07:15	2578	28,9	45,8	648,6	482,8	178,8	40,6	77,7	493	358,2
09.09.99 11:15	4160	34,2	47,3	757,8	549,4	99	24,3	64,8	460	308,2
09.09.99 15:15	2613	20,9	43,2	116,4	336	13,2	11,1	< 3,1	501	92,2
09.09.99 19:15	2071	27,3	38,2	56,6	287,7	15	11,6	30,2	351	71,6
09.09.99 23:15	1643	19,8	41	53,9	322,2	14,9	13,8	36,1	371	75
10.09.99 03:15	826	19,4	34,5	30,4	237,3	< 4,4	10,1	< 3,2	337	49,6
10.09.99 07:15	897	20,8	37,8	32,9	225	< 4,2	11,5	25,3	313	42
10.09.99 11:15	1328	28	35,7	45,9	224,7	7,3	8	< 3,1	292	52,8
10.09.99 15:15	1768	19,4	39	49,5	245,5	8,3	7,9	< 3,2	333	56
10.09.99 19:15	2455	22,5	40	49,8	255,4	5,3	11	16,2	349	61,4
10.09.99 23:15	2153	22,2	42,2	43,1	245	< 4,5	8	23,2	342	56
11.09.99 03:15	1780	25,4	38,5	44,1	230	8,5	7,4	< 3,1	310	52,7
11.09.99 07:15	1569	18,3	36,6	41,6	265,1	8,6	9,5	23,1	365	61,2
11.09.99 11:15	2158	30,2	41,5	72,1	308,8	27	9,1	24,2	358	94,3
11.09.99 15:15	1979	22,5	41,2	79,8	376,9	23,1	9,8	15	453	103,2
11.09.99 19:15	2231	19	37,1	94,2	268,5	16,5	9,5	< 3,2	270	87,3
11.09.99 23:15	2047	22,8	38,5	53,9	245,8	18,9	9,2	< 3,2	243	82,1
12.09.99 03:15	1576	25	33,9	43,5	255,3	14	9,9	< 3,2	340	74,8
12.09.99 07:15	1476	25,5	35,1	32,9	274,2	12,2	11,3	< 3,1	392	90,5
12.09.99 11:15	1623	26,8	39,7	44,3	330,9	21	11,3	< 3,2	373	100,4
12.09.99 15:15	1822	21,1	40,6	58,4	309,8	21,7	11,4	< 3,2	358	122,2
12.09.99 19:15	2094	25,1	36	63,1	243,1	14,1	9,7	< 3,1	354	77,6
12.09.99 23:15	2854	22,4	38,6	124,3	284,4	16,4	9,4	40,1	358	75,8
13.09.99 03:15	1516	21,5	37,6	54,4	291,2	21,9	8,5	< 3,0	376	98
13.09.99 07:15	1518	21,6	36	57,8	297,9	27,3	10,4	< 3,0	351	114,3
13.09.99 11:15	3252	24,6	39,9	104,3	374,6	36,4	9,4	37,6	431	125,8
13.09.99 15:15	2164	22,2	37,7	51,8	306,7	15,2	11,6	26,8	422	90,5
13.09.99 19:15	2338	27,2	37	46,5	236,1	6,7	7,5	< 3,0	453	67,6

Tab. A17: Nachmessungen einiger aufgeschlossener Filter von X-DUST und Beta Staubmeter mittels ICP-MS ([mg/L])

	Al	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Ba	Pb
Beta Staubmeter F-703														
09.09.99 03:15	8,179	0,178	0,178	2,081	0,055	2,318	0,043	0,749	36,544	0,028	0,017	0,017	0,259	0,19
09.09.99 07:15	5,118	7,378	0,126	0,097	0,05	2,006	0,022	0,363	0,407	0,076	0,021	0,026	0,31	0,225
09.09.99 11:15	8,342	9,003	0,179	0,88	0,064	3,008	0,031	0,594	12,296	0,038	0,027	0,024	0,293	0,195
09.09.99 15:15	5,33	7,792	0,1529	0,0891	0,0557	2,1825	0,0224	0,064	0,3103	0,0075	0,0024	0,0089	0,252	0,04
09.09.99 19:15	5,317	7,492	0,1509	0,1766	0,0536	1,8813	0,0206	0,0315	0,2733	0	0,0024	0,0088	0,2526	0,0293
09.09.99 23:15	4,952	7,047	0,1204	0,1047	0,0439	1,6565	0,0222	0,0274	0,321	0,0046	0,0026	0,009	0,276	0,0369
10.09.99 03:15	4,568	6,494	0,0883	0,0914	0,0292	1,1343	0,0184	0,0247	0,2405	0,0049	0,0019	0,0062	0,2314	0,0143
10.09.99 07:15	4,5883	6,587	0,0929	0,0698	0,0327	1,159	0,0168	0,0194	0,2568	0,0091	0,0079	0,0075	0,2293	0,0077
10.09.99 11:15	4,8908	7,063	0,1083	0,0928	0,0345	1,3793	0,0184	0,0329	0,2438	0,0017	0,0017	0,0063	0,2361	0,0126
10.09.99 15:15	5,27	7,7923	0,1349	0,1062	0,0397	1,6265	0,0189	0,0286	0,32	0,0064	0,0019	0,007	0,2952	0,0142
X-DUST														
09.09.99 03:15	6,116	7,784	0,174	0,28	0,076	3,278	0,043	0,49	4,815	0,044	0,024	0,034	0,255	0,333
09.09.99 07:15	5,255	7,34	0,163	0,122	0,071	2,902	0,027	0,69	0,579	0,153	0,04	0,049	0,316	0,454
09.09.99 11:15	5,968	8,796	0,224	0,108	0,1	4,499	0,032	0,754	0,642	0,079	0,054	0,042	0,32	0,359
09.09.99 15:15	5,79	8,3695	0,2272	0,0805	0,0858	3,305	0,0258	0,118	0,4265	0,0219	0,0031	0,013	0,2607	0,0823
09.09.99 19:15	5,845	7,602	0,2157	0,072	0,075	2,8	0,0222	0,068	0,3378	0,003	0,0029	0,011	0,2512	0,0656
09.09.99 23:15	6,429	7,272	0,1708	0,3855	0,0653	3,3288	0,0349	0,209	11,3644	0,0034	0,0041	0,0136	0,248	0,0812
10.09.99 03:15	4,52	6,5263	0,0962	0,1108	0,035	1,2928	0,0196	0,024	0,2533	0,006	0,0023	0,0096	0,2145	0,0276
10.09.99 07:15	4,4625	6,096	0,1055	0,1117	0,0403	1,3205	0,0173	0,031	0,2318	0,0049	0,0021	0,012	0,2155	0,0165
10.09.99 11:15	4,6928	6,898	0,1305	0,0824	0,0411	1,7448	0,0207	0,0488	0,2733	0,0096	0,0019	0,0085	0,2141	0,0241
10.09.99 15:15	5,067	7,565	0,179	0,0707	0,0551	2,0608	0,0205	0,051	0,2913	0,005	0,0024	0,0081	0,2261	0,0352
Blindwerte MK 370														
Blind 1	3,8343	5,7133	0,0644	0,0868	0,0188	0,8062	0,0133	0,002	0,1623	0,0019	0,0018	0,0041	0,1901	0,0058
Blind 2	3,6392	5,66	0,0612	0,078	0,0184	0,7804	0,0133	0,0033	0,2548	0,0033	0,0015	0,0042	0,1931	0,0032

Lebenslauf

Rüdiger Harmel

geboren am 11. September 1969 in Ratzeburg

verheiratet, 1 Kind

Schulausbildung

8/1975 – 5/1988 Grundschule und Gymnasium in Ratzeburg, Abitur

Wehrdienst

7/1988 – 9/1989 Panzergrenadierbataillon 163, Wentorf

Studium

seit 10/1989 Chemie an der Universität Hamburg

2/1992 Vordiplom

4/1995 mündliche Diplomprüfung

6/1995 – 2/1996 Diplomarbeit im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
über „*Korngrößeneffekte bei der Bestimmung von Gesteinsproben mit
der Röntgenfluoreszenzspektroskopie*“

4/1996 – 9/2001 Dissertation im Arbeitskreis Prof. Dannecker, Fachbereich Chemie der
Universität Hamburg, über „*Einsatz der Energiedispersiven Röntgen-
fluoreszenzspektrometrie zur Untersuchung kleiner Substanzmengen
staubförmiger Proben*“

Arbeitsverhältnisse

1/1993 – 4/1994 Studentische Hilfskraft im II. Institut für Experimentalphysik (DESY)

9/1995 – 3/1996 Studentische Hilfskraft im Institut für Anorganische und Angewandte
Chemie – Betreuung von Studenten im Praktikum

4/1996 – 9/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in einem vom BMBF geförderten Projekt:
„*Entwicklung eines Direktanalysensystems für Stäube auf Filtern*“

10/1998 – 9/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Chemie-Nebenfachpraktikum für
Mediziner – Organisation und Verwaltung des Praktikums

Selbstständig

seit 8/1999 EDV-Beratung, Schwerpunkt: Programmierung in MS Excel, Access