

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 Betastaubmeter 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.