

**Probenahme und chemische Analytik von Korngrößenfraktionierten
Immissions- und Emissionsaerosolen**

Von der

Fakultät für Naturwissenschaften

der Gerhard-Mercator-Universität – Gesamthochschule Duisburg

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

ASTRID CHRISTIANE JOHN

aus

Lichtenfels

Referent: Prof. Dr. A. Golloch

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. H. Fissan

Tag der mündlichen Prüfung: 15/03/2002

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1996 bis Mai 2001 in den Fachgebieten Instrumentelle Analytische Chemie (IAC) sowie Prozeß- und Aerosolmeßtechnik (AMT) der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg.

Danken möchte ich an dieser Stelle zunächst Herrn Prof. Dr. Alfred Golloch für die freundliche Übernahme des Referates und die Unterstützung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch Frau Dr. Evelin Denkhäus für ihre Hilfsbereitschaft und die fachlichen Diskussionen, die mir insbesondere den Einstieg in die Arbeit erleichtert haben.

Danke an Lutz Benninghoff für die Einweisung in Funktionsweise und Eigenheiten des Extra II-TXRF-Gerätes sowie einige telefonische "Notdienste".

Ein ganz besonderes Danke an Herrn Prof. Dr. Heinz Fissan für seine Förderung dieser Arbeit, für kontroverse Diskussionen und für sein Vertrauen, sowie die Möglichkeit, die erzielten Ergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen vorzustellen.

Danke an Dr. Thomas Kuhlbusch für unvergeßliche und lehrreiche Jahre gemeinsamen Arbeitens im Büro- und Feldeinsatz, für heftige und konstruktive (Streit)Gespräche sowie für die vielen Motorradkilometer auf dem Weg zu den Aerosolkonferenzen.

Danke an Herrn Prof. Dr. Klaus-Gerhard Schmidt für das ständige Interesse am Verlauf dieser Arbeit und insbesondere den Ergebnissen der TXRF-Analytik.

Danke an Dr. Jörg Dixkens, der mich am Anfang meiner Tätigkeit in der AMT in die Geheimnisse der Partikelabscheidung mit Impaktoren und das Hantieren mit Hochspannungen etc. eingeweiht hat.

Danke an Dr. Ulrich Quaß für die hilfreichen Kommentare anlässlich des Korrekturlesens sowie Weiterführens von Teilen dieser Arbeit.

Danke an meine ehemaligen wissenschaftlichen und technischen Kollegen und Kolleginnen aus den Fachbereichen Prozeß- und Aerosolmeßtechnik sowie Verfahrens- und Umwelttechnik, insbesondere die vom "Erdgeschoß BC-Gebäude", und die studentischen Hilfskräfte der Arbeitsgruppe "Umweltaerosole" für die gute Atmosphäre, die gemeinsamen Mittagessen und Treffen an der Kaffeemaschine und für die auch über meine Zeit an der AMT hinausgehende gute Zusammenarbeit.

Danke an Frau Heidi Giesen für ihre ständige Hilfsbereitschaft und Geduld, auch noch kurz vor Büroschluß.

Danke an die Mitarbeiter der Feinmechanischen Werkstatt, insbesondere Herrn Krusenbaum und Werkstattleiter Herrn Behrend, für die zügige Erfüllung diverser Aufträge sowie die Fähigkeit, aus meinen un-technischen Zeichnungen das gewünschte Gerät herzustellen.

Special thanks to Darrel Baumgardner for a great time in Mexico, including measurement campaigns, data analyses and scientific discussions.

Muchas gracias a mi jefe, mis colegas y amigos en Colombia por su apoyo durante la terminación de esta tesis.

Danke schließlich meinen Eltern für die stete Unterstützung während Schul- und Studienzeit, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre,

und Danke an Thomas für die Geduld und das Vertrauen während 5 ungewöhnlicher Ehejahre.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung.....	4
3	Methodenentwicklung zur fraktionierenden Probenahme atmosphärischer Aerosole entsprechend der neuen europäischen Normen für Immissionsmessungen	7
3.1	Entwicklung eines Vorabscheiders zur Bestimmung von submikroner Partikelmasse und Inhaltsstoffen	8
3.1.1	Vorüberlegungen zur Auslegung.....	8
3.1.2	Theoretische Grundlagen der Impaktorauslegung	8
3.1.3	Konstruktion des Impaktors	13
3.1.4	Kalibrierung.....	17
3.2	Entwicklung eines Immissionsprobenahmesystems zur Elementanalytik mit der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie	20
3.2.1	Anforderungen.....	20
3.2.2	Kaskadenimpaktor	21
3.2.2.1	Auslegung.....	21
3.2.2.2	Konstruktion, Bau und Beschichtung.....	22
3.2.2.3	Kalibrierung	24
3.2.2.4	Zusätzliche Ergebnisse	26
3.2.3	Auflader / Elektrostatischer Präzipitator (ESP).....	29
3.2.3.1	Theoretische Grundlagen	29
3.2.3.2	Eingesetzter Corona-Auflader und Elektrostatischer Präzipitator	31
3.2.3.3	Kalibrierung	32
3.2.4	Aufbau des Probenahmesystems	35
3.3	Multielementanalytik mit der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie ..	36
3.3.1	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometer	36
3.3.2	Proben und Probenträger	39
3.3.3	Quantifizierung über internen Standard	40
3.3.4	Bestimmung der Wiederfindungsraten.....	42
3.4	Entwicklung einer "idealen Volumenstromregelung" für fraktionierende Partikel- Messungen gemäß der neuen europäischen Normen	43
3.5	Fazit	51
4	Immissionsmessungen.....	52
4.1	Meßstandort und Geräteaufbau Düsseldorf.....	52
4.2	Messungen und Meßergebnisse.....	54
4.2.1	Meßergebnisse der Analysen der Filterproben.....	54
4.2.2	Meßergebnisse der Multielementanalytik mittels Totalreflexions- Röntgenfluoreszenzspektrometrie	57

4.3	Diskussion zur analytischen Qualitätssicherung	59
4.3.1	Wiederholbarkeit der Einzelmessungen	59
4.3.2	Verhältnisse Blindwerte/Meßwerte	61
4.3.3	Nachweisgrenzen.....	63
4.3.4	Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen eingesetzten Sammel- und Analysentechniken	66
4.3.5	Vergleich der ermittelten Elementkonzentrationen mit Literaturdaten.....	68
4.4	Diskussion zur Datenauswertung	71
4.4.1	Vergleich mit Grenzwerten	71
4.4.2	Chemische Zusammensetzung der Immissionsstäube.....	73
4.4.3	Verhältnisse der Massen- und Inhaltsstoffkonzentrationen der einzelnen Partikelgrößenfraktionen	76
4.4.4	Tag-/Nacht-Variationen der Massen- und Inhaltsstoffkonzentrationen der einzelnen Partikelgrößenfraktionen.....	77
4.4.5	Weitere Auswertungen zur Quellenidentifizierung.....	79
4.5	Fazit	79
5	Methoden zur Quellenidentifizierung.....	81
6	Methodenentwicklung zur fraktionierenden Probenahme von Emissionsaerosolen entsprechend der neuen europäischen Normen für Immissionsmessungen	84
6.1	Einleitung und theoretische Grundlagen	84
6.2	Auslegung und Design des Emissionsimpaktors.....	85
6.3	Software.....	88
6.4	Kalibrierung.....	88
6.5	Bestimmung der Partikelverluste an den Impaktorwänden.....	91
6.6	Fazit	94
7	Emissionsmessungen.....	95
7.1	Anlagen und eingesetzte Geräte	95
7.2	Probenvorbereitung für die Multielementanalytik mit der Totalreflexions- Röntgenfluoreszenzspektrometrie	96
7.3	Meßergebnisse und Diskussion	96
7.3.1	Doppelbestimmungen der Partikel-Massenkonzentrationen.....	96
7.3.2	Anteil der einzelnen Partikelgrößenfraktionen an den Gesamtstaubemissionen .	97
7.3.3	Vergleich der Massenkonzentrationen zweier industrieller Prozesse	99
7.3.4	Wiederholbarkeit der Einzelmessungen mit der Totalreflexions- Röntgenfluoreszenzspektrometrie	100
7.3.5	Verhältnisse Blindwerte / Meßwerte der Elementanalytik.....	101
7.3.6	Nachweisgrenzen für die Elementanalytik.....	102
7.3.7	Vergleich der Elementkonzentrationen zweier industrieller Prozesse	102
7.4	Fazit	106

8	Zusammenfassung und Ausblick.....	107
9	Literatur	112
10	Anhang	121
10.1	Eingesetzte Geräte und Chemikalien.....	121
10.2	Beschreibung der eingesetzten kommerziell erhältlichen Filtriersammler	122
10.2.1	High-Volume Sampler (HVS).....	122
10.2.2	Low-Volume Sampler (LVS).....	122
10.3	Chemische Analytik der Filtriersammlerproben	122
10.3.1	Durchgeführte Analysen.....	122
10.3.2	Auswahl des Filtermaterials	124
10.4	Meßdaten der Kalibrierungen.....	125
10.4.1	Kalibrierung des Vorabscheiders zur Bestimmung submikroner Partikel	125
10.4.2	Kalibrierung des Kaskadenimpaktors des Immissionsprobenahmesystems	126
10.4.3	Kalibrierung von Auflader/ESP des Immissionsprobenahmesystems	127
10.4.4	Kalibrierung des Emissionsimpaktors.....	127
10.5	Theoretische Grundlagen der Partikelaufladung.....	128
10.6	Theoretische Grundlagen der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie.	132
10.7	Qualitätssicherung Analytik	140
10.7.1	Filteräquilibrierung.....	140
10.7.2	Semivolatile Substanzen.....	140
10.7.3	Ionenbilanz	143
10.8	Weitere Auswertungen hinsichtlich Quellenidentifizierung	145
10.8.1	Verhältnisse der einzelnen Partikelgrößenfraktionen (Filterproben)	145
10.8.2	Tag-/Nacht-Variationen (Filterproben)	147
10.8.3	Quellenzuordnung über Emissionskataster	148
10.8.4	Untersuchungen standortspezifischer Emissionen	150
10.8.5	PAH-Verhältnisse.....	154

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Partikelvolumenverteilung atmosphärischer Aerosole (nach [3], [4])	1
Abbildung 1-2: Abscheidecharakteristik von Partikeln in der menschlichen Lunge.....	2
Abbildung 3-1: Impaktionsprinzip	9
Abbildung 3-2: Ideale und reale Abscheidekurven eines Impaktors	9
Abbildung 3-3: Übersichtszeichnung des PM 1-Impaktors	16
Abbildung 3-4: Düsenplatte und Prallplatte des PM 1-Impaktors	17
Abbildung 3-5: Versuchsstand zur Impaktorkalibrierung.....	18
Abbildung 3-6: Kalibrierkurven des PM 1-Impaktors	19
Abbildung 3-7: Übersichtszeichnung des entwickelten Impaktors (Höhe ca. 18 cm, Ø ca. 10 cm, siehe auch Abbildung 4-3)	23
Abbildung 3-8: Abscheidekurven der beiden Impaktorstufen PM 2.5 und PM 1 und des US- WINS-Impaktors	24
Abbildung 3-9: Abscheidekurven der beiden Impaktorstufen PM 2.5 und PM 1, aufgetragen über der (Stokeszahl) ^{0,5}	25
Abbildung 3-10: Prinzipieller Aufbau des ESP (nach [55])	29
Abbildung 3-11: Elektrische Mobilität der Partikel in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für unterschiedliche Ladungsmechanismen (nach [20])	30
Abbildung 3-12: Prinzipieller Aufbau des eingesetzten Korona-Aufladers	31
Abbildung 3-13: Eingesetzter ESP.....	31
Abbildung 3-14: Unerwünschte Abscheidung im Auflader (=Verluste) in Abhängigkeit von Koronastrom und Partikelgröße	32
Abbildung 3-15: Abscheidung von 0,5 µm Latexpartikeln im Koronaauflader [57] (=Verluste) und ESP (=erwünschte Abscheidung) in Abhängigkeit vom Koronastrom.....	33
Abbildung 3-16: Aufbau des Immissionsprobenahmesystems	35
Abbildung 3-17: Prinzipieller instrumenteller Aufbau des eingesetzten TXRF-Spektrometers	37
Abbildung 3-18: Einfluß der Umgebungsbedingungen auf Volumenstrom und cut-off	44
Abbildung 3-19: Ideale Volumenstromregelung für einen konstanten cut-off	51
Abbildung 4-1: Lageplan Düsseldorf (©1999Mapquest.com, Inc.)	52
Abbildung 4-2: Verkehrsstation Düsseldorf	53
Abbildung 4-3: Immissionsprobenahmesystem in der Klimakammer, rechts daneben die Steuereinheit des TEOM®-Gerätes und die 2 Hochspannungsquellen für Auflader und ESP.....	53
Abbildung 4-4: Massenkonzentrationen der PM _x -Fraktionen, bestimmt von den Filtern der manuellen Filtriersammler (Meßkampagne Düsseldorf, 08/11-30/11/99).....	56
Abbildung 4-5: Zeitreihen der PM _x -Schwefel-Konzentrationen, bestimmt mit ISP/TXRF (Meßkampagne Düsseldorf, 08/11-30/11/99)	58

Abbildung 4-6: Zeitreihen der PM _x -Calcium-Konzentrationen, bestimmt mit ISP/TXRF (Meßkampagne Düsseldorf, 08/11-30/11/99)	59
Abbildung 4-7: Mittlerer Prozentanteil der Filterblindwerte am Meßwert der Probe, Q150: Quarzfaserfilter 150 mm Ø (HVS), Q050: Quarzfaserfilter 50 mm Ø (LVS)	62
Abbildung 4-8: Mittlerer Prozentanteil der Blindwerte am Probenwert der einzelnen Stufen des Immissionsprobenahmesystems.....	63
Abbildung 4-9: Mittelwerte und Standardabweichungen der Verhältnisse Filter-/ISP-Proben für die einzelnen Partikelgrößenfraktionen (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)	67
Abbildung 4-10: Chemische Zusammensetzung der PM _x -Fraktionen an der Verkehrsstation Düsseldorf (08/11-30/11/99).....	74
Abbildung 4-11: Prozentanteil der einzelnen Größenfraktionen an PM 10 (Elementanalytik mit TXRF, Düsseldorf 08/11-29/11/99).....	77
Abbildung 4-12: Konzentrationsverhältnisse Tag/Nacht der TXRF-Werte (18/11-21/11/99)	78
Abbildung 6-1: Konstruktionszeichnung des GMU - Impaktors <i>johnas</i>	86
Abbildung 6-2: Einzelne Module des GMU - Impaktors <i>johnas</i>	87
Abbildung 6-3: Abscheidekurven der 2.5 µm-Stufe des GMU - Impaktors <i>johnas</i> , verglichen mit derjenigen des US WINS PM 2.5-Impaktors (berechnet aus der "penetration efficiency curve")	89
Abbildung 6-4: Abscheidekurven der 10 µm-Stufe des GMU - Impaktors <i>johnas</i> , verglichen mit derjenigen des US PM 10-Inlets (berechnet aus der "effectiveness curve") und der thorakalen Fraktion [5].....	91
Abbildung 6-5: Massenverteilung des Al ₂ O ₃ -Teststaubes auf die Impaktorstufen.....	92
Abbildung 6-6: Partikelverluste in den Impaktorstufen PM 10 und PM 2.5 in Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der jeweiligen Stufe	93
Abbildung 7-1: Prozentanteil der PM _x -Emissionen am Gesamtstaub für unterschiedliche industrielle Anlagen	98
Abbildung 7-2: Mittlerer Prozentanteil der Filterblindwerte am Probenwert (Emissionsproben).....	101
Abbildung 7-3: Prozentanteil der Elemente am Schwebstaub, industrieller Prozeß 1 ("heißer Prozeß").....	103
Abbildung 7-4: Prozentanteil der Elemente am Schwebstaub, industrieller Prozeß 2 ("kalter Prozeß").....	103
Abbildung 7-5: Emissionen der Elemente in den einzelnen Schwebstaubfraktionen, industrieller Prozeß 1 ("heißer Prozeß")	104
Abbildung 7-6: Emissionen der Elemente in den einzelnen Schwebstaubfraktionen, industrieller Prozeß 2 ("kalter Prozeß")	105
Abbildung 7-7: Verhältnisse der Elemente in den beiden industriellen Prozessen (Stahl- industrie) für die einzelnen Schwebstaubfraktionen	106

Abbildung 10-1: Beispiele für Korona-Auflader (nach [57])	129
Abbildung 10-2: Positive Korona (nach [57]).....	129
Abbildung 10-3: Elektrische Feldlinien für a) ein ungeladenes Partikel, b) ein teilweise geladenes Partikel, c) ein mit Ladungen gesättigtes Partikel; linke Seite: negative Elektrode, rechte Seite: positive Elektrode; negative Ionen (nach [20]).....	131
Abbildung 10-4: Vergleich der Nachweisgrenzen von INAA, TXRF, ET-AAS und ICP-MS (nach [129]; Erklärung der Abkürzungen im Text)	138
Abbildung 10-5: Zeitliche Verläufe der Chlorid- und Nitratkonzentrationen (Meßkampagne Düsseldorf, 08/11-30/11/99)	140
Abbildung 10-6: Anionen-/Kationenverhältnis (Düsseldorf, 08/11-30/11/99).....	144
Abbildung 10-7: PM 2.5/PM 10- und PM 1/PM 10-Verhältnisse der Inhaltsstoffe (Filterwerte, Düsseldorf 08/11-30/11/99)	145
Abbildung 10-8: Konzentrationsverhältnisse Tag/Nacht der Filterwerte (13/11-22/11/99)..	147

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Impaktorauslegung bei $\dot{V} = 30 \text{ m}^3/\text{h}$	14
Tabelle 3-2: Impaktorauslegung bei $\dot{V} = 20 \text{ m}^3/\text{h}$	14
Tabelle 3-3: Auslegung der Impaktorstufen PM 2.5 und PM 1	22
Tabelle 3-4: Vergleich der Partikelabscheidung an beschichteten Probensträgern mit und ohne Homogenisieren der Vaselineschicht	27
Tabelle 3-5: Vergleich der elektrostatischen Partikelabscheidung (Verluste) an Plexiglas- und Glaskohlenstoff- Probensträgern	28
Tabelle 3-6: Unterschiedliche Meßbedingungen des eingesetzten TXRF-Spektrometers.....	38
Tabelle 3-7: Wiederfindungsraten des zertifizierten Standardreferenzmaterials NIST 1648 "urban particulate matter", bestimmt mittels TXRF, mit $n = 20$	42
Tabelle 3-8: Abweichungen der Volumenströme und Fehler in den cut-offs bei Änderungen von Temperatur, Druck und relativer Luftfeuchtigkeit und konstantem Massenstrom ($\dot{V}_{ref} = 1 \text{ m}^3/\text{h}$).....	44
Tabelle 3-9: Fehler in den cut-offs PM 10 und PM 2.5 bei Änderungen von Temperatur, Druck und relativer Luftfeuchtigkeit und konstantem Volumenstrom	45
Tabelle 3-10: Fehler in Volumenstrom und cut-off bei Vernachlässigung des Einflusses der relativen Feuchte auf das Rotameter	48
Tabelle 3-11: Fehler in Volumenstrom und cut-off bei Vernachlässigung des Einflusses der relativen Feuchte auf die Meßblende	49
Tabelle 3-12: Fehler in Volumenstrom und cut-off bei Vernachlässigung des Einflusses der relativen Feuchte auf den Mass Flow Controller	50
Tabelle 4-1: Mittlere Konzentrationen der von den Filtern analysierten Massenkonzentrationen, Anionen und Kationen, Metalle, Kohlenstoff und PAHs (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)	55
Tabelle 4-2: Mittlere Elementkonzentrationen der PM _x -Immissionsstäube (bestimmt mit ISP/TXRF) in ng/m^3 (Düsseldorf, 08/11-30/11/99).....	57
Tabelle 4-3: Mittlere prozentuale Standardabweichungen (STD) der TXRF-Einzelmessungen	60
Tabelle 4-4: Absolute Nachweisgrenzen (NWG) in $\mu\text{g}/\text{Filter}$ bzw. ng/Filter , bestimmt für die manuellen Filtriersammler (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)	64
Tabelle 4-5: Absolute Nachweisgrenzen (NWG) in $\text{ng}/\text{Probensträger}$, bestimmt für die einzelnen Stufen des ISP (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)	65
Tabelle 4-6: Vergleich der in dieser Arbeit mit der TXRF bestimmten Elementkonzentrationen mit Literaturdaten (Konzentrationen in ng/m^3).....	69
Tabelle 6-1: Mittlere, minimale und maximale Abgasdaten für die Impaktorauslegung	85
Tabelle 7-1: Anlagen, an denen der GMU-Impaktor <i>johnas</i> eingesetzt wurde.....	95
Tabelle 7-2: Doppelbestimmungen mit dem GMU-Impaktor <i>johnas</i> und dem Planfiltergerät	97

Tabelle 7-3: Massenkonzentrationen und Größenverteilungen der Emissionsmessungen	99
Tabelle 7-4: Mittlere prozentuale Standardabweichungen (STD) der TXRF-Einzelmessungen (Filterproben Emission).....	100
Tabelle 7-5: Absolute Nachweisgrenzen (NWG) in µg/Filter, bestimmt für die bei den Emissionsmessungen eingesetzten Filter	102
Tabelle 10-1: Aerodynamische Durchmesser der Kalibrierpartikel und Abscheidung ± Standardabweichung	126
Tabelle 10-2: Stk ₅₀ -Werte und Abscheidung ± Standardabweichung der Impaktorstufen PM 1 und PM 2.5 des Immissionsprobenahmesystems	126
Tabelle 10-3: Abscheidung ± Standardabweichung im Auflader in Abhängigkeit von Koronastrom und Partikelgröße	127
Tabelle 10-4: Aerodynamische Durchmesser der Kalibrierpartikel und Abscheidung ± Standardabweichung	127
Tabelle 10-5: Kritischer Winkel der Totalreflexion α_{crit} für unterschiedliche Materialien und Röntgenstrahlung unterschiedlicher Energie (nach [129]).....	136
Tabelle 10-6: Übersicht über Eigenschaften der Probenträgermaterialien Quarzglas, Plexiglas und Glaskohlenstoff (nach [145])	139
Tabelle 10-7: Verluste der ionischen Inhaltsstoffe bei unterschiedlicher Filterbehandlung im Vergleich zum Referenzfilter	142
Tabelle 10-8: Durchschnittliche Anionen- und Kationen-Konzentrationen, Ionenbilanz (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)	143
Tabelle 10-9: Übersicht über die PM 2.5/PM 10-Verhältnisse der chemischen Inhaltsstoffe (soweit jeweils gemessen)	146
Tabelle 10-10: Anteile an einzelnen Emissionen für Nordrhein-Westfalen (nach Emissionskataster LUA NRW [116])	149
Tabelle 10-11: Beiträge verschiedener Quellen zu den Massenkonzentrationen (nach [116])	149
Tabelle 10-12: Prozentuale Zusammensetzung der PM 2.5 Fahrzeug-Emissionsprofile (nach [164]).....	151
Tabelle 10-13: Prozentanteile der einzelnen Elemente an der jeweils analysierten Gesamtmasse der Elemente im Bremscheibenstaub.....	152
Tabelle 10-14: Prozentuale Elementzusammensetzung (Σ der gemessenen Elementgehalte zu 100 % normiert) der bei den Bremstests freigesetzten Aerosole (nach [166])	152
Tabelle 10-15: Prozentanteile der einzelnen Elemente an der analysierten Gesamtmasse der Elemente in der Abriebprobe eines Eisenträgers bzw. in den Feststoffproben (Baustelle nahe der Meßstation Düsseldorf, November 1999)	153
Tabelle 10-16: Durchschnittliche Benzo[a]pyren- und Coronen-Konzentrationen bzw. mittleres BAP/COR-Verhältnis für die PM _x -Fraktionen (Düsseldorf, 08/11-30/11/99).....	155

Häufig verwendete Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
BAA	Benz[a]anthracen
BAP	Benzo[a]pyren
BEP	Benzo[e]pyren
BPER	Benzo[g,h,i]perylene
COR	Coronen
DBA	Dibenz[a,h]anthracen
EC	elementarer Kohlenstoff
ESP	Elektrostatischer Präzipitator
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie
HVS	High Volume Sampler, Digital DHA 80
IC	Ionenchromatographie
ICP	Inductive Coupled Plasma
INAA	Instrumental Neutron Activation Analysis
ISP	Immissionsprobenahmesystem
LVS	Low Volume Sampler, Derenda Kleinfiltergeräte LVS 3
MMD	Mass Median Diameter (medianer Partikeldurchmesser)
OC	organischer Kohlenstoff
OM	"organic matter", organische Bestandteile, OC * Faktor 1,4
PAHs	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PIXE	Proton Induced X-ray Emission
PM 10	Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser $\leq 10 \mu\text{m}$
PM 2.5	Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser $\leq 2.5 \mu\text{m}$
PM 1	Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser $\leq 1.0 \mu\text{m}$
PMx	"particulate matter" $\leq x \mu\text{m}$
PSL	Polystyrol Latex (Kalibrierpartikel)
TC	Gesamtkohlenstoff
TSP	"total suspended particulates", Gesamtschwebstaub
TXRF	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie
US-EPA	Environmental Protection Agency (USA)
WINS	"Well-Impactor-Ninety-Six"; US-PM 2.5-Referenzgerät
XRF	Röntgenfluoreszenzspektrometrie

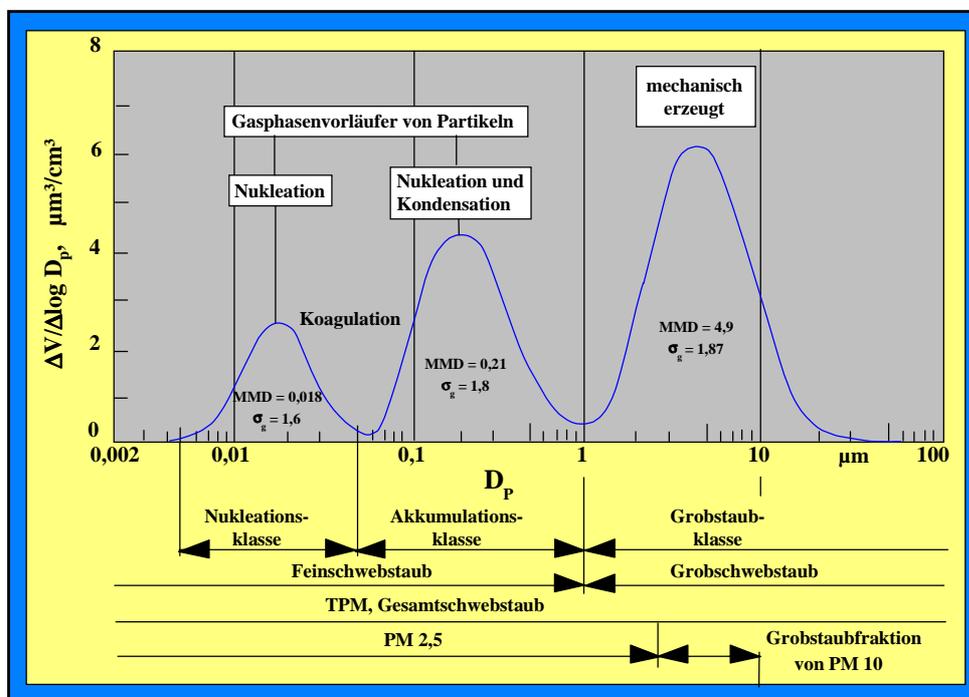
Symbole

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	<i>Bezeichnung</i>
ρ	kg/m ³	Gasdichte
ρ_0	kg/m ³	Gasdichte im Normzustand
ρ_P	g/cm ³	Partikeldichte
η	kg/ms	dynamische Viskosität
λ	m	mittlere freie Weglänge
C	-	Slipkorrekturfaktor
d(ae)	μm	aerodynamischer Partikeldurchmesser
d(ae) ₅₀	μm	Partikelgröße, die in einem Impaktor zu 50 % abgeschieden wird
d _g	μm	geometrischer Partikeldurchmesser
d _j	mm	Düsendurchmesser
f	g/m ³	Feuchtegehalt eines Gases
N _i	-	Düsenanzahl
p	mbar	Druck
p ₀	mbar	Normdruck (1013 mbar)
Re	-	Reynoldszahl
Stk	-	Stokeszahl
Stk ₅₀	-	Stokeszahl einer Impaktorstufe bei 50 % Partikelabscheidung
T	°C; K	Temperatur
T ₀	K	Normtemperatur (273 K)
v	m/s	Gasgeschwindigkeit
\dot{V}	m ³ /h; l/min	Volumenstrom

1 Einleitung

Bereits vor mehr als 400 Jahren wurde erkannt, daß luftgetragener Staub schädliche Auswirkungen hat. In seinem Buch "De re metallica" beschreibt Georg Agricola 1556 den Einsatz von Flugstaubkammern zum Auffangen von Metallstäuben im erzbergischen Berg- und Hüttenwesen, "damit den anliegenden Feldern und Vieh-Weiden kein Schaden mehr zugefügt werde" [1]. Sir Percival Pott bemerkte vor ca. 200 Jahren, daß Schornsteinfeger, die berufsbedingt extrem hohen Rußkonzentrationen ausgesetzt waren, ungewöhnlich häufig an Hodenkrebs erkrankten [2]. Diese Erkrankungen wurden wahrscheinlich durch die im Ruß enthaltenen kanzerogenen Substanzen wie Benzo(a)pyren verursacht. In den 70er und 80er Jahren des 20. Jahrhunderts folgten die ersten wirkungsbezogenen, epidemiologischen Studien, die einen deutlichen Zusammenhang zwischen atmosphärischer Gesamtschwebstaubbelastung und Atemwegserkrankungen bzw. Sterblichkeitsraten zeigten. Etwa zur gleichen Zeit erfolgten erste Messungen der Größenverteilung atmosphärischer Aerosole.

Abbildung 1-1 zeigt eine typische Größenverteilung atmosphärischer Partikel (nach [3] und [4]), bei der drei signifikante Größenklassen zu erkennen sind. Die Klasse mit einem medianen Partikeldurchmesser (MMD) um $0,018 \mu\text{m}$ wird als Nukleationsklasse ("nucleation mode") bezeichnet.



nach Whitby (1978) und John (1993)

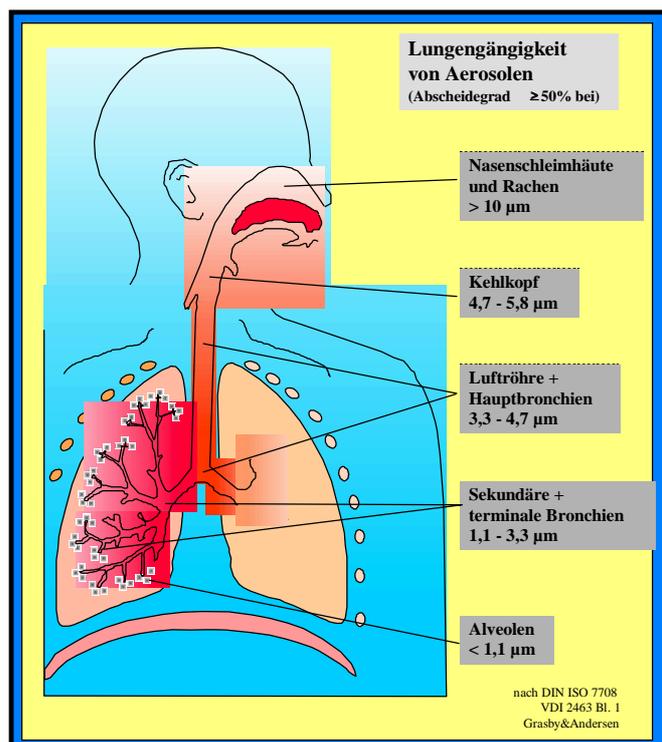
Abbildung 1-1: Partikelvolumenverteilung atmosphärischer Aerosole (nach [3], [4])

Diese entsteht hauptsächlich durch Gas-zu-Partikel-Umwandlungsprozesse (Entstehung von Primärpartikeln aus der Gasphase) und anschließender Koagulation. Diese Partikel koagulieren zwar miteinander, jedoch wächst die Nukleationsklasse nicht zur nächsten Größenklasse, der Akkumulationsklasse ("accumulation mode", $0,21 \mu\text{m}$ medianer Durchmesser), heran. Statt dessen erfolgt die Koagulation der Nukleationspartikel vorrangig mit denjenigen der Akkumulationsklasse, da diese eine größere Oberfläche aufweisen und die Reaktion somit begünstigen. Partikel der Nukleationsklasse haben eine relativ kurze Verweilzeit in der Atmosphäre und werden meist nur in der Nähe von Verbrennungsquellen beobachtet.

Die Akkumulationsklasse bildet sich nach chemischen Umsetzungsprozessen der atmosphärischen Vorläufersubstanzen durch Gas-zu-Partikel-Umwandlungsprozesse und durch Koagulation. Die Partikel der Akkumulationsklasse wachsen während ihrer atmosphärischen Verweilzeit durch Kondensation weiter an, bis eine trockene oder nasse Deposition erfolgt. Durch diesen Prozeß wird die Partikelgröße der Akkumulationsklasse auf wenige Mikrometer im Durchmesser beschränkt ("Feinschwebstaub") und kann somit klar von der nächst größeren Klasse, der Grobstaubklasse ("coarse mode", $\text{MMD} \approx 4,9 \mu\text{m}$) unterschieden werden. Partikel der letzten Klasse gelangen hauptsächlich durch mechanische Prozesse wie Aufwirbelung von Erdkrustenmaterial, Seesalz und Pflanzenteilchen in die Atmosphäre. Aufgrund der Herkunft, Entstehungsprozesse und relativ kurzen Verweilzeit in der Atmosphäre ist die Zusammensetzung und Konzentration des Grobstaubes stärker orts- und zeitabhängig als bei submikronen Partikeln.

In den 80er Jahren erfolgten dann Untersuchungen zur Lungengängigkeit von Partikeln. Abbildung 1-2 zeigt schematisch die Eindringtiefe von Partikeln in Abhängigkeit von deren aerodynamischen Durchmessern. Die Experimente zeigten, daß die Partikel mit abnehmender Größe immer tiefer in die Lunge eindringen können. Partikel mit einem Durchmesser von größer $10 \mu\text{m}$ werden bereits im Nasen- und Rachenbereich abgeschieden, Partikel kleiner als ca. $4 \mu\text{m}$ passieren den Kehlkopf (Thorax) und die Hauptbronchien und erreichen die Lungenflügel. Die feinsten Partikel mit Durchmessern kleiner als $1 \mu\text{m}$ gelangen bis in die Lungenbläschen (Alveolen).

Abbildung 1-2: Abscheidecharakteristik von Partikeln in der menschlichen Lunge



Die neueren Entwicklungen in der Aerosolmeßtechnik erlauben seit Ende der 80er Jahre eine größenfraktionierte Massen- und Inhaltsstoffbestimmung der Schwebstäube. Zusammen mit den Ergebnissen aus der Lungengängigkeit von luftgetragenen Partikeln kann somit eine Differenzierung von Stäuben in nicht-einatembare und einatembare Fraktionen sowie weiterhin in die thorakale und alveolare Fraktion erfolgen [5]. Resultierend aus diesen Untersuchungen sind heutzutage vor allem zwei Größenfraktionen, PM 10 (Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von $\leq 10 \mu\text{m}$; thorakale Fraktion) und PM 2.5 ($\leq 2.5 \mu\text{m}$ aerodynamischer Partikeldurchmesser, alveolare Fraktion) von Interesse. Neue epidemiologische Studien in den 90er Jahren untersuchten den Einfluß verschiedener Partikelgrößen auf Atemwegserkrankungen und Mortalität. So fanden beispielsweise Katsouyanni et al. [6], daß kurzzeitige Anstiege der atmosphärischen Partikelkonzentrationen zu einem Anstieg der Sterblichkeit führen: 3,5 von 1.000.000 Menschen sterben zusätzlich bei einem Anstieg des 3-Tagesmittelwertes von PM 10 um $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Studien in den USA und Europa fanden für Partikel $< 10 \mu\text{m}$ keine Wirkungsschwellen sowie gesundheitliche Beeinträchtigungen selbst bei sehr geringen Tagesmitteln der PM 10 Konzentrationen [7], [8]. Insbesondere eine epidemiologische Studie in mehreren Großstädten der USA hat einen deutlichen Zusammenhang zwischen zunehmenden Konzentrationen an "feinen Partikeln" (PM 2.5) und zunehmenden Mortalitätsraten aufgezeigt [7]. Eine Studie von Wichmann [9] deutet an, daß insbesondere Partikel $< 1 \mu\text{m}$ gesundheitliche Auswirkungen haben.

Diese Ergebnisse führten zu Diskussionen über bisherige Meßmethoden und Standards in der Luftreinhaltung. Auf der Grundlage der sogenannten Luftqualitätsrahmenrichtlinie [10] wurde Mitte 1999 die 1. Tochterrichtlinie "Council Directive 1999/30/EC relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air" [11] des Europäischen Rates erlassen, in der die Messungen von PM 10 und PM 2.5 vorgeschrieben und Grenzwerte für PM 10 festgesetzt sind. An die Stelle der Gesamtschwebstaub(TSP)-messungen als bisherigem Standard traten somit korngrößenfraktionierte Massenbestimmungen als neue Meßgröße.

2 Aufgabenstellung

Als die Grenzwerte dieser neuen Meßgrößen, der Partikelfraktionen PM 10 und PM 2.5, im Europäischen Parlament diskutiert wurden, gab es nur wenige detaillierte, längerfristige Studien über Partikelanzahlgrößenverteilungen, -massenverteilungen und chemische Inhaltsstoffe in Bezug auf "PMx" [11]. Da erste Abschätzungen der Massenkonzentrationen [12] jedoch gezeigt hatten, daß die neuen Grenzwerte voraussichtlich flächendeckend überschritten werden, wird die Erstellung sogenannter Aktionspläne notwendig, die Maßnahmen zur Reduzierung der Partikelbelastung festlegen. Dazu ist aber eine genaue Kenntnis der Quellen und atmosphärischen Prozesse notwendig, die zur Immissionsbelastung der unterschiedlichen Partikelgrößen beitragen.

In Hinblick auf diese durchzuführende Quellenidentifizierung war es daher erforderlich, die einzelnen PMx-Fraktionen bezüglich deren physikalischer und chemischer Eigenschaften zu charakterisieren. Ausgangspunkt einer solchen Charakterisierung ist die Bestimmung der Massenkonzentrationen. Darüber hinaus werden Informationen zur Zusammensetzung der atmosphärischen Aerosole benötigt. Deshalb sind die Schwebstaubfraktionen in einem nächsten Schritt auch auf wichtige chemische Inhaltsstoffe wie anorganische Anionen und Kationen, elementaren und organischen Kohlenstoff, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) sowie Schwermetalle hin zu untersuchen. Für die Analytik dieser Substanzen existieren Standardverfahren, wobei die Probenvorbereitung teilweise noch auf die vorliegende Fragestellung anzupassen war.

Zur Bestimmung von PM 10 und PM 2.5 waren geeignete Filtriersammler zur Staubabscheidung kommerziell erhältlich. Diese beiden Fraktionen sind wichtige Meßgrößen hinsichtlich der Charakterisierung der Schwebstaubbelastung und insbesondere zur rechtlichen Beurteilung der Luftqualität relevant. Darüber hinaus gab es aber Gründe, mit PM 1 eine weitere Partikelgrößenfraktion zu messen. Deren Bedeutung ergibt sich einerseits aus den bereits angesprochenen Gründen der Wirkungsphysiologie. So wurde beispielsweise von Wichmann gezeigt [9], daß insbesondere Partikel $< 1 \mu\text{m}$ gesundheitliche Effekte zeigen. Mögliche Erklärungen sind die unterschiedliche Eindringtiefe in die Lunge sowie die unterschiedliche Zusammensetzung atmosphärischer Partikel in Abhängigkeit von deren Größe. Weiterhin ist die Möglichkeit zur Messung der Massen- und Inhaltsstoffkonzentrationen von PM 1 in Hinblick auf eine Quellenidentifizierung relevant. Aufgrund der unterschiedlichen Entstehungsprozesse für Grob- und Feinstaub lassen sich durch eine korngößenfraktionierte Sammlung erste Hin-

weise auf die Partikelquellen ableiten [3], [4]. Eine klare Trennung dieser Grob- und Feinstaubklasse ist jedoch durch die Sammlung von PM 10 und PM 2.5 nicht möglich [13], da die PM 2.5-Fraktion teilweise stark durch mechanisch erzeugte Stäube beeinflusst wird. Eine bessere Trenngröße, um auch die Quellprozesse schon bei der Beprobung der Immissionsaerosole klarer zu differenzieren, ist die Fraktionierung bei 1 µm aerodynamischem Partikeldurchmesser [13] - [15]. Für die Messung dieser Größenfraktion stand jedoch kein geeignetes Gerät zur Verfügung. Es mußte im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt und erprobt werden, um die aus toxikologischer Sicht sowie in Hinblick auf eine Quellenidentifizierung relevanten Inhaltsstoffe sowie PM 1-Massenkonzentrationen bestimmen zu können. Informationen über die Konzentrationen einer Vielzahl von chemischen Elementen bzw. Verbindungen in den einzelnen Partikelfraktionen sind erforderlich, um zur Identifizierung von Quellgruppen aus den Daten der Immissionsmessungen den Einsatz von multivariaten statistischen Methoden zu ermöglichen [16], [17]. Zusätzlich zu den genannten Methoden sollte daher ein Verfahren eingesetzt werden, mit dem Analysen zur detaillierteren Charakterisierung des Immissionsaerosols durchgeführt werden können.

Während das sekundäre Aerosol erst durch atmosphärische Prozesse entsteht und aufgrund des (Fern-)Transportes eher regionale bis überregionale Bedeutung hat, sind primäre, d.h. direkt emittierte Partikel, für die lokale Luftqualität hinsichtlich der Schwebstaubbelastung von unmittelbarem Interesse.

In Hinblick auf den Standort "Ruhrgebiet" und der starken Ansiedelung von Industrie, vor allem der Stahlproduktion, ergab sich weiterhin die Notwendigkeit, besonderes Augenmerk auf anorganische Bestandteile zu legen, das heißt die Analytik einer möglichst großen Anzahl von Elementen durchzuführen. Daraus resultierte nun zunächst die Aufgabe, ein für diese Fragestellung geeignetes Analysenverfahren zu identifizieren. Aus den im weiteren Verlauf dieser Arbeit dargelegten Gründen fiel die Wahl auf die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TXRF) als Methode zur Multielementanalytik.

Durch den geplanten Einsatz der TXRF als Analysenmethode mit extrem niedrigen Nachweisgrenzen ergaben sich wiederum neue Anforderungen an die Geräte zur fraktionierenden Partikelsammlung. Meistens wurde der Schwebstaub auf Filtern gesammelt und anschließend für die Elementanalytik aufgeschlossen [18]. Diese Vorgehensweise birgt jedoch die Gefahr von Kontaminationen oder Verlusten der Probe und ist außerdem sehr zeitaufwendig. Als Alternative dazu ist die Abscheidung der Probe durch Impaktion direkt auf den Probenträgern, die in der TXRF eingesetzt werden, möglich [19]. Kommerziell erhältliche Impaktoren waren jedoch für die Sammlung der neuen PM_x-Partikelfraktionen nicht geeignet. Eine weite-

re Schwierigkeit ergab sich aus der Tatsache, daß durch Impaktion niemals alle Partikel abgetrennt werden können, sondern die kleinste Fraktion entweder nicht berücksichtigt wird oder auf einem Backup-Filter gesammelt werden muß. Da die mit der Abscheidung auf einem Filter verbundenen Nachteile aber gerade vermieden werden sollten, mußte eine neue Methode entwickelt werden, um die Partikelfraktionen PM 10, PM 2.5 sowie PM 1 mit Hilfe der TXRF möglichst rasch analysieren zu können. Das im Rahmen dieser Arbeit neu zu entwickelnde Gerät sollte schließlich zu Feldmessungen eingesetzt werden, die zum Ziel hatten, nach der Erprobung des Verfahrens Ergebnisse für eine detaillierte Charakterisierung des PM_x-Immissionsaerosols zu liefern.

Zusätzlich zum Ziel dieser Arbeit, geeignete Geräte für die umfassende Charakterisierung des Immissionsaerosols PM 10, PM 2.5 und PM 1 zu entwickeln und im Feldeinsatz zu testen, ergaben sich aus der Einführung der neuen Meßgrößen PM_x weitere Anforderungen an zukünftige Messungen bzw. Meßgeräte im Bereich der Luftreinhaltung.

Atmosphärische Partikel entstehen durch Emissionen aus natürlichen und insbesondere anthropogenen Quellen. Relevant hinsichtlich der Primärpartikel sind hier vor allem die direkten Emissionen durch industrielle Prozesse sowie Verbrennungsvorgänge.

Wie bislang in der Immissionsmeßtechnik üblich, war das Meßobjekt der Emissionsmessungen in Hinblick auf die zu überwachenden Konzentrationen ebenfalls der Gesamtschwebstaub (TSP). Im Rahmen der Einführung der neuen Standards PM 10 und PM 2.5 entstand nun die Anforderung, diese Schwebstaubfraktionen ebenfalls bei Emissionsmessungen bestimmen zu können. Ziel dieser Arbeit war daher schließlich, ein geeignetes Gerät zu entwickeln, das in ersten Feldeinsätzen zu erproben war. Die Schwerpunkte dieser Entwicklung sollten dabei einerseits auf der Bestimmung der PM_x-Massenkonzentrationen liegen. Andererseits war aber darauf zu achten, daß das neu zu entwickelnde Gerät ebenfalls zur Abscheidung von Emissionsaerosolen eingesetzt werden kann, die dann chemisch analysiert werden. Insbesondere in Hinblick auf eine später durchzuführende Quellenidentifizierung (siehe oben) war die Möglichkeit der Durchführung von Elementanalysen mittels TXRF zu überprüfen.

3 Methodenentwicklung zur fraktionierenden Probenahme atmosphärischer Aerosole entsprechend der neuen europäischen Normen für Immissionsmessungen

In diesem Kapitel werden die Entwicklungen der Geräte bzw. Methoden zur Immissionsprobenahme und -analytik beschrieben.

Da ein geeignetes Gerät zur Sammlung von PM 1 nicht zur Verfügung stand, wurde ein entsprechender Probenahmekopf für einen bereits existierenden Filtriersammler neu entwickelt. Damit wurde die Möglichkeit geschaffen, neben der Gravimetrie auch die chemische Analytik unterschiedlicher Substanzklassen dieser feinen Partikelfraktion durchführen zu können.

Die zur Bestimmung der Schwebstaub-Massenkonzentrationen eingesetzten manuellen Filtriersammler bestehen grundsätzlich aus Probenahmekopf und -rohr, Filterhalter mit Filter, Volumenstromregelung und Pumpe. Wird eine bestimmte PM_x-Schwebstaubfraktion anstelle des Gesamtschwebstaubes gesammelt, so muß der Probenahmekopf zusätzlich die Funktion eines Vorabscheiders übernehmen, der Partikel größer als die auf dem Filter zu sammelnde Fraktion aus dem Aerosolstrom entfernt. Die verwendeten Filter werden vor und nach der Beprobung unter definierten Bedingungen konditioniert und gewogen. Aus der Belegung und dem durchgesetzten Volumen errechnen sich dann die Massenkonzentrationen. Die während der Messungen eingesetzten kommerziell erhältlichen Filtriersammler zur Bestimmung von PM 10 und PM 2.5 sind im Anhang 10.2 beschrieben. Die chemische Analytik, die für die Größenfraktionen PM 10, PM 2.5 und PM 1 von den Filtern durchgeführt wurde, ist im Anhang 10.3 erläutert.

Zu einer vollständigen Charakterisierung der Schwebstäube sollte auch ein Verfahren zur Multielementanalytik eingesetzt werden. Als die Methode der Wahl wurde die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TXRF) identifiziert und ein spezielles Immissionsprobenahmesystem ausgelegt und konstruiert.

Die neu entwickelten Geräte wurden im Labor kalibriert und anschließend zusammen mit den bereits vorhandenen während der Feldmessungen eingesetzt.

3.1 Entwicklung eines Vorabscheiders zur Bestimmung von submikroner Partikelmasse und Inhaltsstoffen

3.1.1 Vorüberlegungen zur Auslegung

Im Rahmen der Messungen zur Charakterisierung des PM_x-Immissionsaerosols wurden Filtriersammler eingesetzt, die mit kommerziell erhältlichen PM 10- bzw. PM 2.5-Impaktoren betrieben wurden. Unter Wirkungsgesichtspunkten [9] ist jedoch bereits die Bestimmung noch kleinerer Partikelfractionen (< 1 µm) in der Diskussion. Auch unter dem Aspekt der Partikelquellen ist es sinnvoll, zwischen dem mechanisch erzeugten Grobstaub und den durch Verbrennungsprozesse oder Gas-zu-Partikel-Umwandlung entstandenen feinen Partikeln zu differenzieren (siehe Abbildung 1-1). Aufgrund der Sammlung immer kleinerer Größenfraktionen nimmt auch die zur Wägung und der chemischen Analytik zur Verfügung stehende Partikelmasse immer weiter ab. Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung der submikronen Fraktion ein PM 1-High-Volume Sampler benötigt, mit dem durch den hohen Volumendurchsatz noch relativ viel Masse gesammelt werden kann. Da jedoch kein geeignetes Gerät auf dem Markt zu finden war, mußte dieses neu entwickelt werden.

Der zu diesem Zeitpunkt vorhandene High-Volume Sampler Digital DHA-80 (siehe Kapitel 10.2.1) ist durch austauschbare Düsen im Impaktor als PM 10- oder PM 2.5-Gerät mit einem Volumenstrom von jeweils 30 m³/h zu betreiben. Die Partikel, die diesen 1-stufigen Vorabscheider passieren, werden auf einem Filter abgeschieden. Dieser Filtriersammler bot sich damit als "Basis" an, auf dessen Grundlage die Entwicklung eines PM 1-Gerätes für hohe Volumenströme durchgeführt werden konnte.

3.1.2 Theoretische Grundlagen der Impaktorauslegung

Als Vorabscheider bei der fraktionierenden Aerosolprobenahme können Impaktoren, virtuelle Impaktoren und Zyklone eingesetzt werden [20]. Im Detail wird im folgenden der Impaktor als Vorabscheider beschrieben, da die Standards zur Bestimmung von PM 2.5 und PM 10 auf der Partikelfraktionierung mit Impaktoren beruhen [21] - [23] und dieser Methode auch bei dem neu zu entwickelnden Vorabscheider der Vorzug gegeben wurde.

Bei der Partikelfraktionierung aufgrund der Trägheitsabscheidung in einem Impaktor strömt das Aerosol durch eine (oder mehrere) Düse(n), in der es beschleunigt wird (Abbildung 3-1). In einem bestimmten Abstand unter dieser Düse befindet sich die Prallplatte, um die die Strömung herumgeführt wird. Größere Partikel können aufgrund ihrer Trägheit der Umlenkung um 90° nicht folgen und werden auf der Prallplatte impaktiert. Partikel, die kleiner sind als der sogenannte cut-off können der Strömung folgen und verlassen zusammen mit dem Gas die Impaktorstufe.

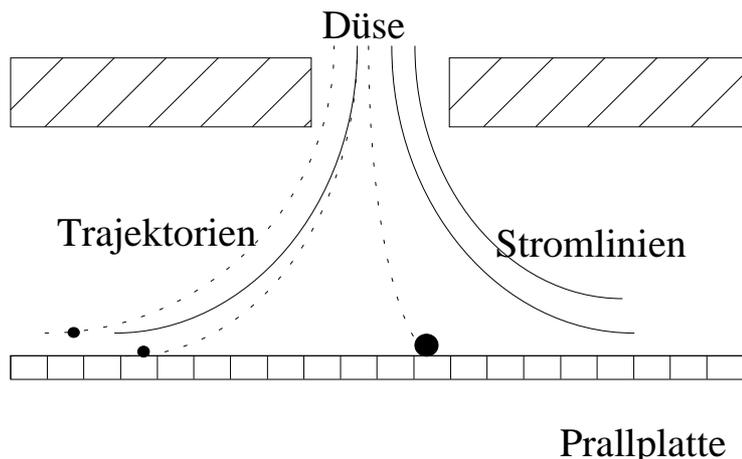


Abbildung 3-1: Impaktionsprinzip

Idealerweise werden alle Partikel größer als der cut-off abgeschieden, während alle kleineren Partikel nicht gesammelt werden (siehe Abbildung 3-2). Tatsächlich erhält man jedoch aufgrund der endlichen Düsenabmessungen und des daraus resultierenden Geschwindigkeitsprofils sowie von weiteren unerwünschten Effekten wie Interzeption und Bouncing statt dieser "Treppenfunktion" eine S-förmige Abscheidkurve mit dem cut-off als der Partikelgröße, die gerade zu 50 % abgeschieden wird.

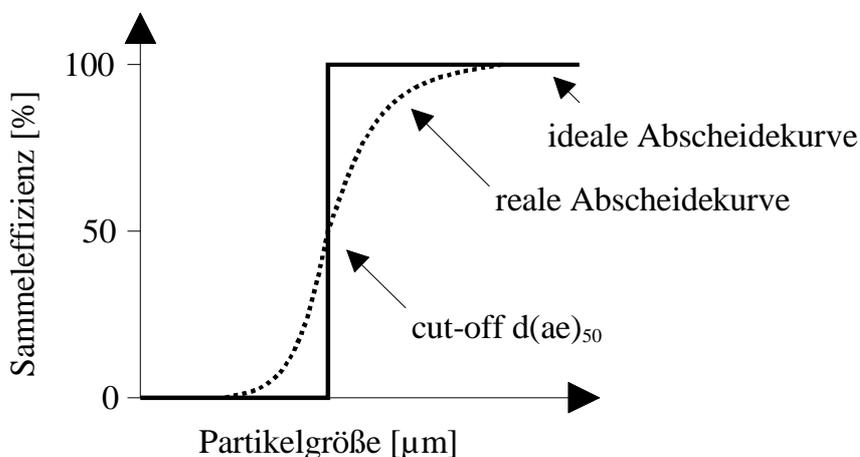


Abbildung 3-2: Ideale und reale Abscheidkurven eines Impaktors

Die Auslegung des Impaktors wurde nach der Theorie von Marple durchgeführt [24], [25]. Danach läßt sich der *cut-off* $d(ae)_{50}$ einer Impaktorstufe berechnen mit:

$$d(ae)_{50} = \sqrt{\frac{9\pi \text{Stk}_{50}\eta d_j^3 N_i}{4C\rho_p\dot{V}}} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Hierbei bedeutet "*aerodynamischer Durchmesser*" $d(ae)$ einen Äquivalentdurchmesser. Das heißt, daß das betrachtete, meist unregelmäßig geformte Partikel einer bestimmten Dichte das gleiche aerodynamische Verhalten zeigt wie ein kugelförmiges Partikel der *Einheitsdichte* $\rho_P = 1 \text{ g/cm}^3$ (1000 kg/m^3).

Die *Stokeszahl* Stk ist das Verhältnis der Stopdistanz eines Partikels zum Radius der Impaktordüse [26]. Die *Stokeszahl* Stk_{50} bei 50 % Partikelabscheidung liegt für Runddüsenimpaktoren zwischen 0,18 und 0,30 mit einem mittleren Wert von 0,24. Für Schlitzdüsenimpaktoren liegt der Bereich für Stk_{50} zwischen 0,42 und 0,67 [20]. Die genauen Werte der Stokeszahl können für einen bestimmten Impaktor(typ) jeweils nur durch Kalibrierung ermittelt werden.

Die *dynamische Viskosität* η spielt ebenfalls eine Rolle bei der Partikelabscheidung im Impaktor. Neben der Temperatur ist der Wert der dynamischen Viskosität noch abhängig von der Gaszusammensetzung (siehe Gl. 3-2 und Gl. 3-3).

Die für den Impaktorbau entscheidenden Größen sind der *Düsendurchmesser* d_j und die *Düsenanzahl* N_i .

Eine weitere Größe, die noch von anderen Parametern abhängt, ist der *Slipkorrekturfaktor* C . Dieser berücksichtigt den (fehlenden) Einfluß der Gasmoleküle auf die Partikelbewegung. Ist das Partikel kleiner als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, so wird es nur durch wenige Kollisionen in seiner Bewegung beeinflusst. Es folgt dann nicht mehr exakt den Stromlinien, sondern "rutscht" quasi an den Gasmolekülen vorbei (Slip). Der Slipkorrekturfaktor gewinnt insbesondere für kleinere Partikel an Bedeutung (siehe Gl. 3-4 und Gl. 3-5).

Schließlich ist der *Volumenstrom* \dot{V} , d.h. das pro Zeiteinheit durchgesetzte Volumen, noch eine für die Auslegung bzw. den Betrieb des Impaktors entscheidende Größe, da hierdurch u.a. die abgeschiedene Partikelmasse beeinflusst wird.

Neben den konstanten Größen Stokeszahl, Düsendurchmesser, Düsenanzahl und Einheitsdichte wird der cut-off einer Impaktorstufe außer vom Volumenstrom noch von den Temperatur-, Druck- und Feuchte-abhängigen Größen dynamische Viskosität und Slipkorrektur bestimmt. Die *dynamische Viskosität des Gasgemisches* η ist einerseits abhängig von der Tem-

peratur (T), andererseits über die **Einzelviskositäten** η_i auch abhängig von der Gaszusammensetzung [27]:

$$\eta(T) = \frac{\sum_{i=1}^n r_i \eta_i(T) \sqrt{M_i T_{krit.,i}}}{\sum_{i=1}^n r_i \sqrt{M_i T_{krit.,i}}} \quad \text{Gl. 3-2}$$

mit

$$\eta_i(T) = \eta_{i,0} \sqrt{\frac{T}{T_0} \frac{1 + S_i / T_0}{1 + S_i / T}} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Dabei bedeuten:

- r_i : Partialvolumen der Komponente i ,
- M_i : Molgewicht der Komponente i ,
- $T_{krit.,i}$: kritische Temperatur der Komponente i ,
- $T_0 = 273 \text{ K}$ (Normtemperatur),
- S_i : Sutherlandkonstante der Komponente i .

Der **Slipkorrekturfaktor** C ist eine empirisch aufgestellte Funktion der Partikelgröße $d(ae)_{50}$ sowie der **mittleren freien Weglänge** λ der Gasmoleküle. Daraus ergibt sich die Abhängigkeit vom Druck p , der Temperatur T und über die dynamische Viskosität η auch von der Gaszusammensetzung [27]:

$$C = 1 + \frac{2 \cdot \lambda}{d(ae)_{50}} \left[1,23 + 0,41 \exp\left(-0,88 \frac{d(ae)_{50}}{2 \cdot \lambda}\right) \right] \quad \text{Gl. 3-4}$$

mit

$$\lambda = 2 \frac{\eta}{p} \sqrt{\frac{\pi RT}{8M}} \quad \text{Gl. 3-5}$$

Dabei bedeuten:

- M : Molgewicht,
- R : allgemeine Gaskonstante.

Neben den oben genannten Formeln, die für die Impaktorauslegung eine Rolle spielen, müssen noch einige Randbedingungen berücksichtigt werden [20], [25]: Hierzu zählen hinsichtlich der Konstruktion die *Verhältnisse* zwischen *Düsenlänge* l und *Düsensdurchmesser* d_j bzw. *Abstand Düse/Prallplatte* s zu *Düsensdurchmesser* d_j , die im Bereich von $0,25 \leq l/d_j \leq 2,0$ bzw. $0,5 \leq s/d_j \leq 5,0$ liegen sollen. Damit wird gewährleistet, daß das Aerosol zwar beschleunigt wird, sich aber anstatt eines definierten Strömungsprofils eher eine sogenannte Pfropfenströmung ausbildet und die Abscheidekurve insgesamt einen recht steilen Verlauf annimmt. Weiterhin ist darauf zu achten, daß die *Reynoldszahlen* Re der Strömung in den Düsen der Impaktorstufen im Bereich von $40 \leq Re \leq 4000$ liegen. Die Reynoldszahlen berechnen sich nach [27]:

$$Re = \frac{v \cdot d_j \cdot \rho}{\eta} \quad \text{Gl. 3-6}$$

mit

der *Geschwindigkeit in den Düsen* v

$$v = \frac{4 \cdot \dot{V}}{N_i \cdot \pi \cdot d_j^2} \quad \text{Gl. 3-7}$$

und

der *Dichte* ρ des feuchten Gases bei Außendruck und -temperatur [28]

$$\rho = \frac{\rho_0 + f}{1 + \frac{f}{\rho_{aq,0}}} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Gl. 3-8}$$

mit

$$\rho_0 = \sum_i r_{0,i} \cdot \rho_{0,i} \quad \text{Gl. 3-9}$$

Dabei bedeuten:

ρ_0 die Dichte des Gasgemisches ρ_0 bei der Temperatur T_0 und dem Druck p_0 ,

der Index "0" den Normzustand mit

$T_0 = 273 \text{ K}$ und

$p_0 = 1013 \text{ mbar}$,

f den Feuchtegehalt des Gases [g/m³] und
 $r_{0,i}$ den Anteil der Komponente i am Gasgemisch mit
 $\rho_{0,i}$, der Dichte der Einzelkomponente i .

3.1.3 Konstruktion des Impaktors

Aus verschiedenen Überlegungen heraus sollte ein PM 1-Impaktor nicht als 1-Stufen-Impaktor betrieben werden. Einerseits wird die Beladung der Impaktorstufe reduziert, wenn zusätzlich ein Vorabscheider mit einem größeren cut-off eingesetzt wird, und zum anderen minimiert man das Problem des Bouncing-Effekts. Dieses tritt auf, wenn Partikel mit zu hoher kinetischer Energie nicht auf der Prallplatte haften bleiben, sondern wieder "herunterspringen" und dann auf den Backup-Filter gelangen, wo sie zu Verfälschungen des Meßergebnisses führen. Die kinetische Energie E_{kin} eines Partikels (P) berechnet sich nach

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_P v_P^2 = \frac{1}{2} \rho_P V_P v_P^2 \quad \text{Gl. 3-10}$$

Mit dem Volumen V des Partikels

$$V_P = \frac{4}{3} \pi r_P^3 = \frac{\pi}{6} d_P^3 \quad \text{Gl. 3-11}$$

und dem aerodynamischen Durchmesser $d(ae)$

$$d(ae) = d_P \sqrt{\frac{\rho_P}{\rho_0 \chi}} \quad \text{Gl. 3-12}$$

mit dem Formfaktor χ des Partikels [20] ergibt sich

$$V_P = \frac{\pi}{6} d^3(ae) \left(\frac{\rho_0 \chi}{\rho_P} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Gl. 3-13}$$

und

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \rho_P \frac{\pi}{6} d^3(ae) \left(\frac{\rho_0 \chi}{\rho_P} \right)^{\frac{3}{2}} v_P^2 = \frac{\pi}{12} d^3(ae) \sqrt{\frac{\rho_0^3 \chi^3}{\rho_P}} v_P^2 \quad \text{Gl. 3-14}$$

Die kinetische Energie ist damit eine Funktion der 3. Potenz des aerodynamischen Partikeldurchmessers sowie der 2. Potenz der Geschwindigkeit. Das bedeutet, daß ein großes Partikel

in einer Impaktorstufe mit kleinem cut-off und damit hohen Geschwindigkeiten in den Düsen eine sehr hohe kinetische Energie erreicht und damit die Gefahr des bounce-off stark erhöht ist. Darum ist es besser, große Partikel bereits in einer vorgeschalteten Impaktorstufe abzuscheiden und den PM 1-Impaktor daran anzuschließen. Bei der Ausführung ist dabei darauf zu achten, daß der cut-off der vorgeschalteten Impaktorstufe nicht zu groß ist, um die gewünschte Wirkung zu erzielen, andererseits darf der Durchmesser der dort abgeschiedenen Partikel aber auch nicht so klein sein, daß sich die Abscheidekurven der beiden Impaktorstufen überschneiden.

Es bestand nun die Möglichkeit, den PM 1-Impaktor in den vorhandenen PM 10- bzw. PM 2.5-Probenahmekopf des High-Volume Samplers zu integrieren oder ihn extern anzuschließen. Da durch die integrale Bauweise Gewicht und Kosten gespart sowie die Höhe des gesamten Abscheiders reduziert werden konnten, wurde dieser Ansatz weiterverfolgt. Um eine größtmögliche Flexibilität zu gewährleisten, sollte die Konstruktion so erfolgen, daß der Probenahmekopf sowohl als PM 1-Impaktor als auch als PM 10- oder PM 2.5-Impaktor genutzt werden kann.

Die Auslegung des Impaktors erfolgte gemäß der theoretischen Grundlagen (siehe Gleichungen in Kapitel 3.1.2), wobei hier der Reynoldszahl besondere Beachtung zu schenken war. Da die Reynoldszahl Re der Strömung in den Düsen nicht über $Re \approx 4000$ liegen sollte, ist bei hohen Volumenströmen die Aufteilung auf mehrere Düsen notwendig.

Tabelle 3-1 zeigt, daß bei einem Volumenstrom von $30 \text{ m}^3/\text{h}$ die Reynoldszahl erst bei einer Düsenanzahl von 150 Stück einen zufriedenstellenden Wert annimmt.

Tabelle 3-1: Impaktorauslegung bei $\dot{V} = 30 \text{ m}^3/\text{h}$

Anzahl der Düsen	200	150	100
Düsendurchmesser	1,17 mm	1,29 mm	1,47 mm
Geschwindigkeit in der Düse	38,8 m/s	42,7 m/s	48,9 m/s
Reynoldszahl	3080	3730	4880

Senkt man den Volumenstrom auf $20 \text{ m}^3/\text{h}$, so liegen die Reynoldszahlen deutlich niedriger (siehe Tabelle 3-2).

Tabelle 3-2: Impaktorauslegung bei $\dot{V} = 20 \text{ m}^3/\text{h}$

Anzahl der Düsen	200	150	100
Düsendurchmesser	1,02 mm	1,12 mm	1,29 mm
Geschwindigkeit in der Düse	33,9 m/s	37,3 m/s	42,7 m/s
Reynoldszahl	2350	2850	3730

Überlegungen zur Konstruktion ergaben, daß auf der zur Verfügung stehenden Düsenplatte von 253 mm Durchmesser maximal 100 Düsen untergebracht werden können. Bei dieser Düsenanzahl ist eine Anordnung in zwei konzentrischen Kreisen notwendig, wobei die Strömung relativ störungsfrei nach innen und außen abgeführt werden kann (siehe Abbildung 3-4). Eine größere Anzahl an Düsen müßte auf mehrere Kreise verteilt werden. Dann stellt sich auch das Problem, daß sich die einzelnen Düsen stark beeinflussen würden, da die Strömung der inneren Düsen diejenige der äußeren "durchqueren" müßte. Als Alternative wäre ein Konzept der Düsen- und Prallplattenanordnung möglich gewesen, wie es vom Andersen-Impaktor [29] her bekannt ist, bei dem die Strömung jeder Düse sofort abgeleitet wird. Da hierdurch jedoch insbesondere bei den hohen auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten die Gefahr des bounce-off und blow-off sehr hoch ist, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Aus den genannten Gründen wurde eine Kompromißlösung umgesetzt und der PM 1-Impaktor wurde für einen Volumenstrom von 20 m³/h und mit 100 Düsen in zwei konzentrischen Kreisen konstruiert, wobei 65 Düsen auf den äußeren Ring verteilt wurden und 35 Düsen auf den inneren Ring. Die Querschnittsflächen der Strömungsweiterführung stehen dabei im gleichen Verhältnis 65 % außen / 35 % innen zueinander, damit eine definierte Strömung erreicht wird und keine Turbulenzen entstehen. Diese Verhältnisse liegen ähnlich wie diejenigen des bereits vorhandenen PM 10- bzw. PM 2.5-Impaktors, bei dem die Strömung der in einem Kreisring angeordneten Düsen zu 75 % nach außen abgeführt wird und zu 25 % nach innen.

Aufgrund der Abhängigkeit des cut-off vom Volumenstrom (siehe Gl. 3-1) nimmt der Durchmesser $d(ae)_{50}$ der abgeschiedenen Partikel zu, wenn der Volumenstrom für einen bestimmten Impaktor verringert wird. Da der Volumenstrom für die neu entwickelte PM 1-Impaktorstufe auf 20 m³/h gesenkt wurde, arbeiten die ursprünglich für PM 2.5 ausgelegten Düsen des vorhandenen Probenahmekopfes nun etwa als PM 4-Vorabscheider. Damit wird erreicht, daß ein guter Anteil der größeren Partikel bereits abgeschieden wird, ohne daß sich die beiden Abscheidekurven überlagern.

Um den PM 1-Impaktor in den bestehenden Vorabscheider zu integrieren, wird ein Rohr als Zwischenmodul eingesetzt, das die Halterung für die "PM 4"-Prallplatte enthält. Nach dieser 1. Impaktorstufe gelangt das Aerosol weiter zur nächsten Düsenplatte, die am Ende des Zwischenmoduls angebracht ist. Die 100 Düsen sind separat gefertigt und in die Düsenplatte eingeschraubt. Die sich anschließende PM 1-Prallplatte ist in das übernommene Unterteil des Probenahmekopfes eingesetzt. Sie liegt aufgrund des zu beachtenden Abstandes Dü-

se/Prallplatte jedoch höher als die ursprüngliche PM 10- bzw. PM 2.5-Prallplatte (siehe Abbildung 3-3 "Übersichtszeichnung des PM 1-Impaktors").

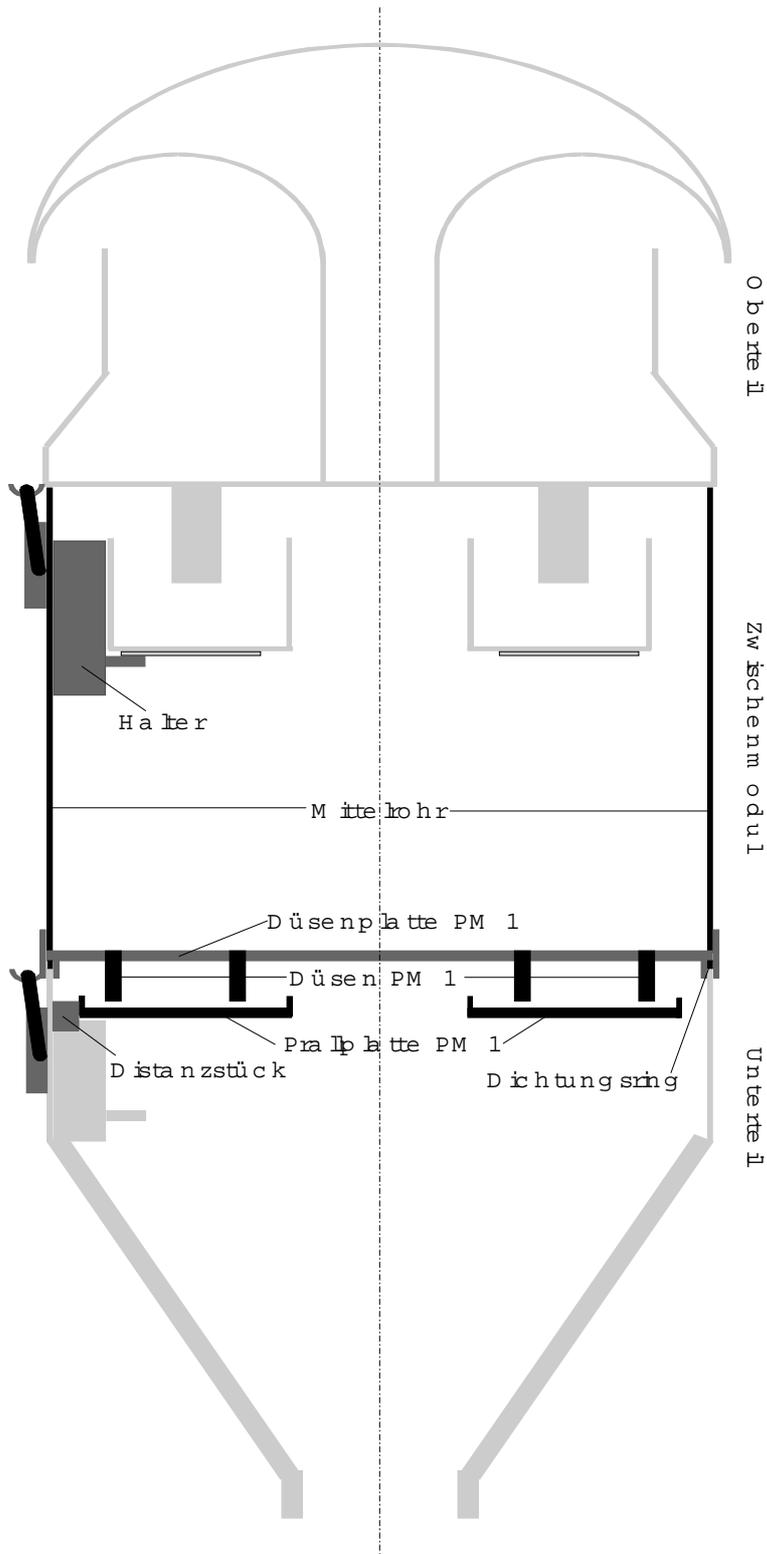


Abbildung 3-3: Übersichtszeichnung des PM 1-Impaktors

Die einzelnen Teile wurden aus Aluminium gefertigt und wie die Bauteile des bereits vorhandenen PM 10- bzw. PM 2.5-Probenahmekopfes zur Erzielung von harten und wetterfesten Oberflächen ematalisiert.

Abbildung 3-4 zeigt die Düsenplatte und die Prallplatte des PM 1-Impaktors nach einer Messung an einem Verkehrsstandort.



Abbildung 3-4: Düsenplatte und Prallplatte des PM 1-Impaktors

3.1.4 Kalibrierung

Da mit der Impaktorauslegung mit Hilfe der oben genannten Formeln (siehe Kapitel 3.1.2) zwar in der Regel gute Ergebnisse erzielt werden, diese jedoch keine Garantie für den genauen cut-off und eine möglichst steile Abscheidekurve liefern, muß der exakte Wert der Stokeszahl für die entsprechende Impaktorgeometrie jeweils durch Kalibrierung ermittelt werden. Dazu wird die Partikelabscheidung im Impaktor in Abhängigkeit vom aerodynamischen Durchmesser bestimmt.

Grundsätzlich stehen für die Kalibrierung zwei Möglichkeiten zur Verfügung: Durch Bestimmung der Partikelanzahl vor und hinter der Impaktorstufe, die meist mit optischen Partikelzählern durchgeführt wird, wird die Sammeleffizienz ermittelt [30]-[32]. Weiterhin kann die abgeschiedene Partikelmasse als Anteil an der Gesamtmasse über das fluorimetrische Verfahren bestimmt werden [33]-[35].

Da letztere Methode sehr aufwendig und zeitintensiv ist, wurde der Kalibrierung mit dem optischen Partikelzähler der Vorzug gegeben. Hierbei ist entweder die punktweise Kalibrierung der Abscheidekurve mit monodispersen Partikeln möglich oder der Einsatz von poly-

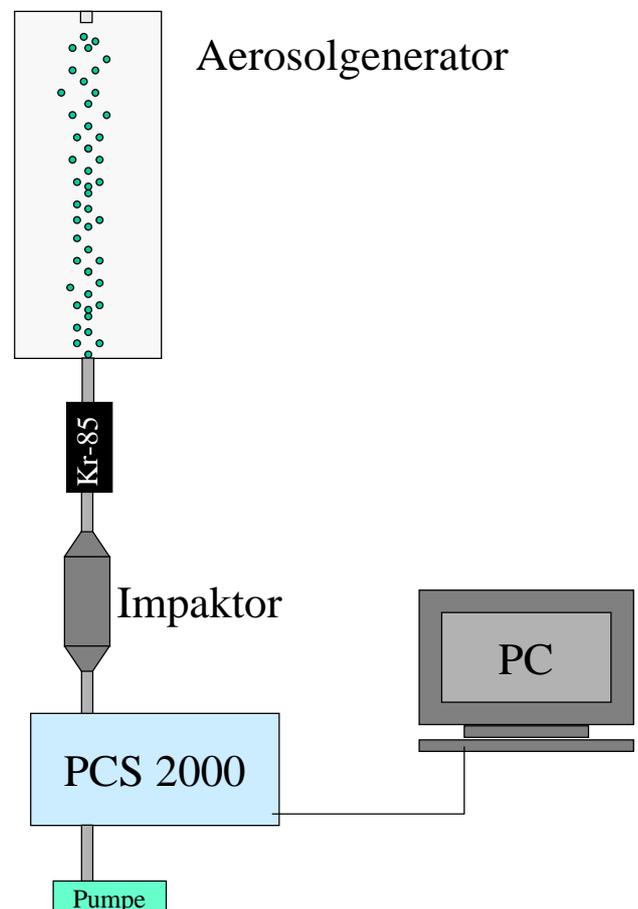
dispersen Material, das mit dem aerodynamischen oder optischen Partikelzähler erfaßt und nach Größenklassen sortiert wird.

Da die Verwendung von monodispersen Partikeln die genauere Methode darstellt, wurden zur Kalibration des Impaktors monodisperse Polystyrol-Latexpartikel jeweils unterschiedlicher, genau definierter Größe eingesetzt.

Abbildung 3-5 zeigt den Versuchsstand zur Impaktorkalibrierung. Die monodispersen Latexpartikel werden in Millipore-Wasser suspendiert und über eine automatische Spritze mit Hilfe von heißer Druckluft zerstäubt, wobei das Wasser verdunstet. Das Aerosol verläßt den Generator als laminare Strömung und passiert zunächst eine ^{85}Kr -Quelle, um eine definierte Ladungsverteilung zu erzielen. Danach gelangt es in den Impaktor, der abwechselnd mit und ohne Prallplatte betrieben wird, um so die Differenz zwischen Gesamtpartikelanzahl und Anzahl der nicht abgeschiedenen Partikel zu ermitteln. Die Partikelanzahl wird jeweils mit dem PCS 2000 meßtechnisch erfaßt. Das PCS 2000 ist ein optischer Partikelzähler, bei dem die Intensität und Frequenz der Streulichtimpulse zur Bestimmung von Partikelgröße und -anzahl gemessen werden [36]. Die Daten werden von einem PC aufgenommen, gespeichert und können dann weiterverarbeitet werden.

Die zur Kalibrierung der Impaktorstufe verwendeten Latexpartikel besitzen einen Brechungsindex von 1,59 bei einer Wellenlänge von 589 nm. Der optische Partikelzähler wurde vor Inbetriebnahme ebenfalls mit Latexpartikeln, d.h. Partikeln mit gleichen optischen Eigenschaften, kalibriert. Daher ist in diesem Fall keine Korrektur der gemessenen Partikelgröße aufgrund unterschiedlicher optischer Eigenschaften erforderlich. Da es sich bei den Latexpartikeln weiterhin um sphärische, homogene Partikel handelt, muß nur die Dichte des Materials berücksichtigt werden, um ausgehend vom geometrischen Partikeldurchmesser d_p gemäß Gl. 3-15 den aerodynamischen Durchmesser zu bestimmen [20].

Abbildung 3-5: Versuchsstand zur Impaktorkalibrierung



$$d(ae) = d_p \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}}$$

Gl. 3-15

Mit der Einheitsdichte $\rho_p = 1 \text{ g/cm}^3$ (siehe Gl. 3-1) und der spezifischen Dichte für Latexpartikel $\rho_{p(\text{Latex})} = 1,05 \text{ g/cm}^3$ läßt sich der aerodynamische Durchmesser der Kalibrierpartikel berechnen.

Wegen der deutlich größeren Abmessungen des PM 1-High Volume-Probenahmekopfes im Vergleich zu den normalerweise mit dem Versuchsstand kalibrierten Impaktoren mußte in diesem Fall die Aerosolzuführung neu konzipiert werden. Dazu wurde am Ende des Aerosolgenerators ein flexibler Schlauch angebracht und über diesen die monodispersen Kalibrierpartikel in den Impaktor geleitet. Da der Aerosolgenerator einen Volumenstrom von maximal 94 l/min erzeugen konnte, für den Betrieb des PM 1-Impaktors aber 333 l/min benötigt wurden, mußten die restlichen 239 l/min der Raumluft entnommen und dem Aerosolstrom zugemischt werden. Messungen zeigten, daß die geringe Partikelanzahl der gefilterten Laborluft zu weniger als 0,1 % der Partikelanzahl des Testaerosols beitrug und damit nicht zu einer Verfälschung des Meßergebnisses der Kalibrierung führte.

Die Kalibrierung der PM 1-Stufe ergab zunächst den in Abbildung 3-6 mit "PM 1 alt" bezeichneten Kurvenverlauf. Die Daten der Abscheidung sind zusammen mit den Standardabweichungen der Meßwerte im Anhang 10.4.1 aufgeführt.

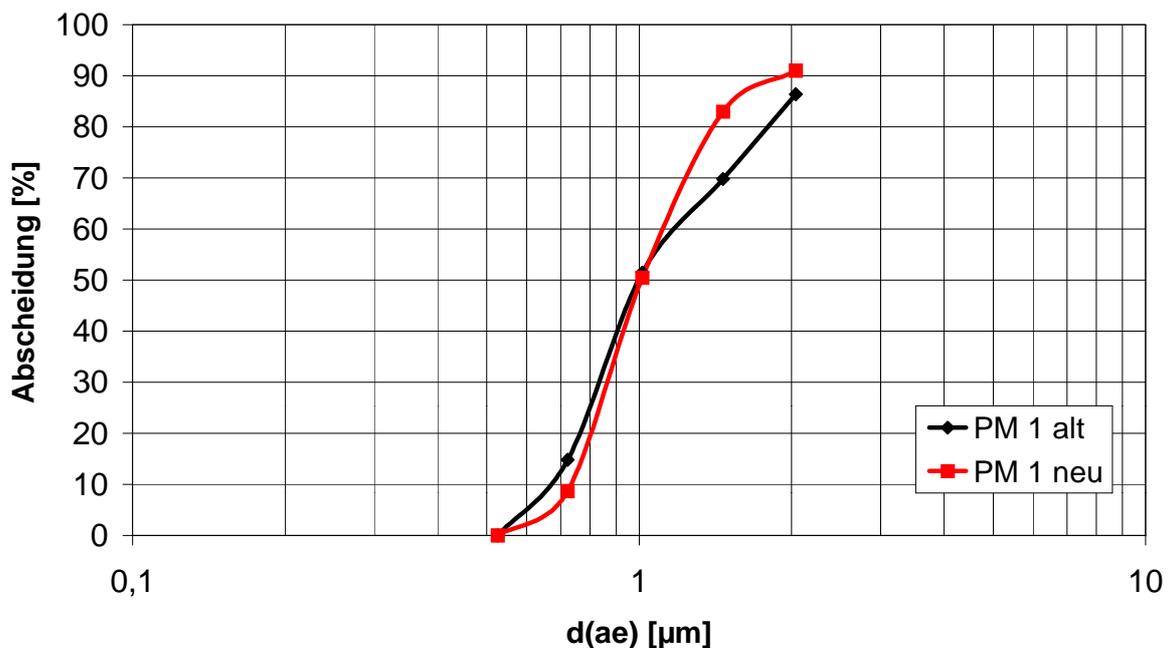


Abbildung 3-6: Kalibrierkurven des PM 1-Impaktors

Zur Verbesserung der Steilheit der Kurve wurde dann der Abstand s zwischen Düse und Prallplatte von 9 mm auf 6 mm verkürzt und lag damit innerhalb des von der Impaktorthorie [24], [25] geforderten Bereiches von $0,5 \leq s/d_j \leq 5,0$ mit einem Düsendurchmesser d_j von 1,29 mm. Dieser Fehler des zu großen Abstandes Düse-Prallplatte war durch das Einsetzen eines dickeren Dichtungsringes in der Werkstatt hervorgerufen worden.

Die erneute Kalibrierung zeigte bei einer Stokeszahl von $Stk_{50} = 0,272$ und einem Volumenstrom von 385 l/min eine deutliche Verbesserung im Abscheideverhalten des PM 1-Impaktors. Die Kurve verläuft mit einem $(D_{16}/D_{84})^{0,5}$ -Wert [37] von 1,39 relativ flach. Diese Kenngröße ist ein vom betrachteten cut-off unabhängiges Maß für die Steilheit einer Abscheidekurve. Dabei wird das Verhältnis aus den Partikelgrößen bei 16 % Durchlaß (= 84 % Partikelabscheidung) und 84 % Durchlaß (= 16 % Abscheidung) gebildet. Je näher der Wert bei 1 liegt, um so steiler ist die Abscheidekurve des betrachteten Impaktors. Da keine Literaturwerte für PM 1-Impaktoren zur Verfügung standen, wurden die Daten von PM 2.5-Impaktoren als Vergleichswerte herangezogen. Die $(D_{16}/D_{84})^{0,5}$ -Werte für untersuchte PM 2.5 Vorabscheider [38] lagen zwischen 1,14 und 1,45. Damit befindet sich der neu konstruierte Impaktor im oberen Bereich, aber innerhalb der in der Literatur beschriebenen Werte.

3.2 Entwicklung eines Immissionsprobenahmesystems zur Elementanalytik mit der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie

3.2.1 Anforderungen

Neben der Bestimmung der Massengößenverteilung und der chemischen Inhaltsstoffe der Immissionsstäube mit Hilfe von Ionenchromatographie, AAS, Coulometrie und HPLC (siehe Kapitel 10.3) wurde aus den bereits in Kapitel 2 dargelegten und im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch mehrfach diskutierten Gründen außerdem noch ein nachweisstarkes Multielement-Analyseverfahren zur detaillierteren Charakterisierung des Immissionsaerosols benötigt. Die Entscheidung fiel auf die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TXRF), die im Anhang 10.6 ausführlich beschrieben ist. Mit dieser Methode ist die Reduzierung von Kontaminationen oder Verlusten der Probe sowie insbesondere die Zeitersparnis gegenüber dem Aufschluß der Filtermatrix und anschließendem Vermessen der wäßrigen Lösung durch die Abscheidung des Schwebstaubes bei der Probenahme direkt auf den bei der TXRF verwendeten Probenträgern möglich. Aufgrund der neu eingeführten PMx-Standards war aber noch kein geeignetes Gerät auf dem Markt, mit dem die Direktabscheidung der gewünschten

Partikelgrößen möglich gewesen wäre. Daraus ergab sich die Anforderung, ein neues Sammelssystem zur Bestimmung von PM 10, PM 2.5 und PM 1 zu entwickeln, in dem die üblicherweise für die TXRF benutzten Probenträger (\varnothing 30 mm, Höhe 3 mm) als Prallplatten direkt eingesetzt werden konnten. Die zur Verfügung gestellte Probenmenge mußte dabei ausreichend für die Analyse mittels TXRF sein, durfte andererseits aber auch nicht zu hoch sein, um noch quantitativ bestimmt werden zu können.

Zur Größenklassierung von Aerosolpartikeln werden üblicherweise ein- oder mehrstufige (=Kaskaden-) Impaktoren eingesetzt. Dabei wird hinter der Impaktorstufe bei einstufigen Impaktoren bzw. hinter der letzten Impaktorstufe bei Kaskadenimpaktoren ein Back-up Filter eingesetzt, um auch die feinen Partikel zu sammeln. Dies wird notwendig, da sich gemäß dem Prinzip der Impaktion immer Partikel, die kleiner sind als der cut-off der letzten Stufe, in der Strömung befinden. Durch die Verwendung eines solchen Back-up Filters hätten sich aber wieder die Probleme ergeben (Aufschluß des Filters etc.), die gerade vermieden werden sollten, so daß nach einer anderen Möglichkeit zur Abscheidung dieser Partikel gesucht werden mußte.

Von Dixkens und Fissan [39] wurde die unipolare Aufladung und die anschließende Abscheidung der Partikel im elektrischen Feld bereits zur Elementanalytik mit Hilfe der TXRF genutzt, so daß ein solcher Elektrostatischer Präzipitator (ESP) auch im vorliegenden Fall eingesetzt werden sollte.

Neben den genannten Komponenten Kaskadenimpaktor und Auflader/ESP waren zusätzlich noch ein Einlaßsystem notwendig, eine Pumpe mit Volumenstromregelung sowie die Möglichkeit der wetterfesten Unterbringung des Systems.

3.2.2 Kaskadenimpaktor

3.2.2.1 Auslegung

Da die Menge an Probe, die mit der TXRF maximal vermessen werden kann, bei ca. 100 μg liegt, wurde der Impaktor für einen Volumenstrom von 1 l/min ausgelegt, da die normale Sammelzeit die in Meßnetzen üblichen 24 Stunden betragen sollte. Bei einer durchschnittlichen PM 10-Konzentration von 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (vgl. Tabelle 4-1) ergeben sich damit im Mittel 65 μg Staubmasse, die im Immissionsprobenahmesystem abgeschieden werden. Die Impaktordüsen, die für diesen Volumenstrom ausgelegt waren, wurden aber als ein- bzw. ausschaubare Module konstruiert, so daß sie bei Bedarf gegen Düsen, die für einen höheren Volumenstrom und damit eine höhere Zeitauflösung ausgelegt sind, problemlos ausgetauscht werden können. Da das weiter unten beschriebene Einlaßsystem die Rolle des PM 10 Vorab-

scheiders übernehmen sollte, ergab sich für die 1. Stufe des zu konstruierenden Impaktors die Sammlung der Partikelfraktion 10-2.5 μm und für die 2. Stufe die Abscheidung von 2.5-1 μm . Partikel kleiner als 1 μm verlassen den Impaktor und werden im ESP aufgeladen und abgeschieden.

Mit den im Kapitel 3.1.2 beschriebenen Formeln ergibt sich damit für die zwei auszulegenden Impaktorstufen:

Tabelle 3-3: Auslegung der Impaktorstufen PM 2.5 und PM 1

Impaktorstufe	PM 2.5	PM 1
Düsendurchmesser	1,55 mm	0,86 mm
Düsenanzahl	1	1
Slipkorrekturfaktor	1,0620	1,1551
dynamische Viskosität	$1,79 \cdot 10^{-5}$ kg/ms	$1,79 \cdot 10^{-5}$ kg/ms
mittlere freie Weglänge	$6,30 \cdot 10^{-8}$ m	$6,30 \cdot 10^{-8}$ m
Gasgeschwindigkeit in der Düse	8,89 m/s	28,51 m/s
Gasdichte	1,226 kg/m ³	1,226 kg/m ³
Reynoldszahl	947	1696

Der Impaktor ist ausgelegt für einen Volumenstrom von 1 l/min, bei einer Temperatur von 15°C, dem Luftdruck 1013 mbar und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%.

3.2.2.2 Konstruktion, Bau und Beschichtung

Unter Berücksichtigung der Anforderungen an das Probenahmesystem sowie der theoretischen Grundlagen zur Impaktorauslegung erfolgte die Konstruktion des 2-stufigen Impaktors. Weitere Gesichtspunkte waren eine möglichst glatte Strömungsführung und eine einfache Handhabung des Impaktors. Die einzelnen Bauteile des Impaktors sind modular zusammengesetzt, so daß bei Bedarf weitere Stufen ergänzt oder ausgetauscht werden können. Die Module, die jeweils mit einem Dichtring versehen sind, werden gestapelt und mit Hilfe eines "Mantels" fixiert.

Besondere Beachtung wurde der Materialauswahl für den Impaktorbau geschenkt. Schneider [19] stellte fest, daß erhebliche Kontaminationen der Probe durch den Abrieb von Impaktormaterial auftraten. So wurden von Bayer *et al.* [40] und Klockenkämper *et al.* [41] Studien zu Blindwerten und Memoryeffekten unterschiedlicher Impaktormaterialien durchgeführt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde als Impaktormaterial Aluminium gewählt. Da Aluminium mit der eingesetzten TXRF nicht detektiert wird, können so auch keine Kontaminationen durch Abrieb von Impaktormaterial entstehen. Reines Aluminium ist jedoch recht weich, so daß

leicht Furchen im Material entstehen, in die sich Partikel einlagern können, die dann zu Memoryeffekten führen. Zum Verschleiß- und Korrosionsschutz wird in kommerziell erhältlichen Geräten oft das Eloxieren der Aluminium-Bauteile eingesetzt.

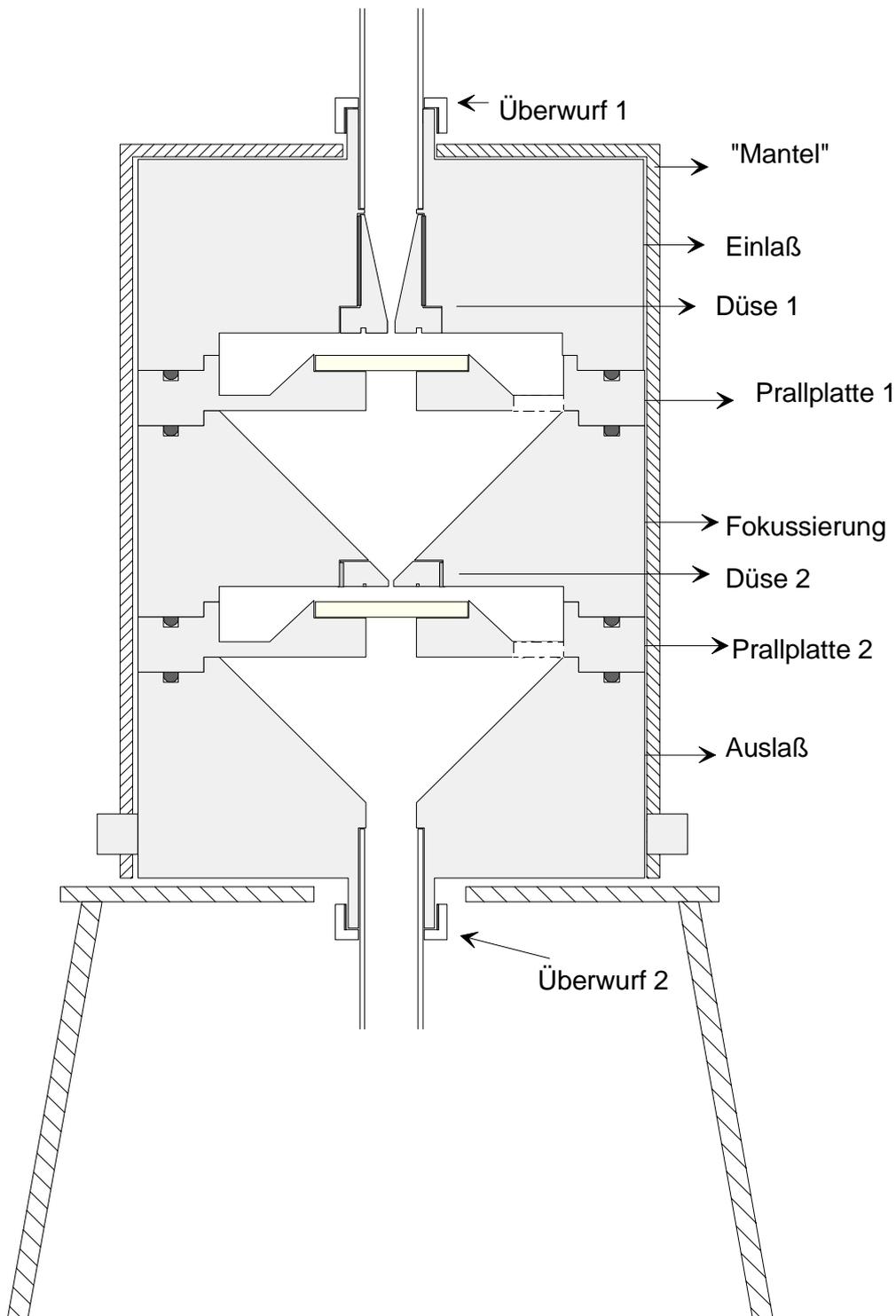


Abbildung 3-7: Übersichtszeichnung des entwickelten Impaktors (Höhe ca. 18 cm, \varnothing ca. 10 cm, siehe auch Abbildung 4-3)

Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenbehandlung stellt das Ematal-Verfahren dar. Dabei erfolgt die Behandlung in einem Spezialelektrolyten (Titankaliumoxalat, Borsäure, Zitronen-

säure, Oxalsäure) durch anodische Oberflächenumwandlung des Grundmetalles in ein hartes, glattes und verschleißfestes Oxid. Die Härte der Ematal-Schicht liegt bei ~ 8 auf der Mohs'schen Skala [42]. Die 10-18 μm dicke Beschichtung erfolgt sehr gleichmäßig, auch an sehr ungünstigen Stellen wie Gewinden und Bohrungen, läßt sich auf ca. 3 μm genau einstellen und kann durch die unlösbare Verankerung der Ematal-Schicht mit dem Grundmaterial nicht abplatzen, so daß diese Methode die ideale Oberflächenbehandlung für den vorliegenden Anwendungsfall bietet [43]. Die Fertigung der Düsen war in der Werkstatt mit der entsprechenden Toleranz durchgeführt worden, so daß sich nach der Beschichtung die korrekten Düsendurchmesser (siehe Tabelle 3-3) ergaben. Beschichtet wurden sämtliche Impaktorteile mit Ausnahme des "Mantels", da dieser nicht mit der Strömung in Berührung kommt.

3.2.2.3 Kalibrierung

Zur Kalibrierung des Kaskadenimpaktors wurde ebenfalls der in Abbildung 3-5 gezeigte Versuchsaufbau verwendet. In Abbildung 3-8 sind die Abscheideeffizienzen der beiden Impaktorstufen zusammen mit derjenigen des US PM 2.5 WINS-Impaktors dargestellt. Die bei der Kalibrierung ermittelten cut-offs liegen bei 1,02 μm für die PM 1-Stufe und bei 2,44 μm für die PM 2.5-Stufe. Die Abweichungen zu den berechneten Trenndurchmessern 1.0 μm bzw. 2.5 μm betragen +2,0 % bzw. -3,0 %. Während für die Abscheidekurve für PM 1 noch kein "Standard" existiert, ist der WINS-Impaktor das US-Standardgerät für die Sammlung von PM 2.5. Der Verlauf der Abscheidekurve der PM 2.5-Impaktorstufe stimmt sehr gut mit derjenigen des WINS-Impaktors überein.

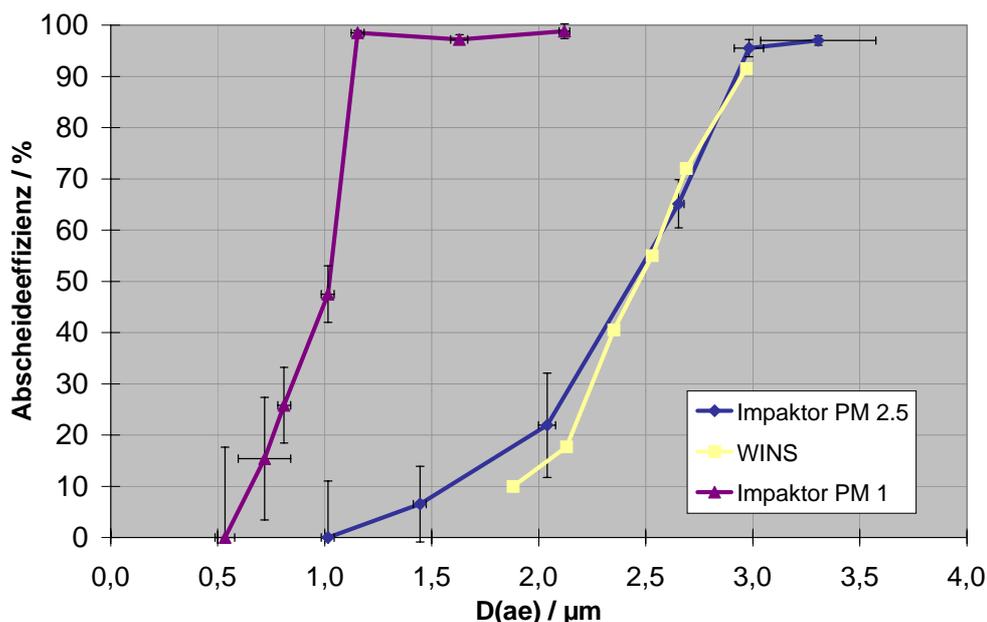


Abbildung 3-8: Abscheidekurven der beiden Impaktorstufen PM 2.5 und PM 1 und des US-WINS-Impaktors

Von der US-EPA (Environmental Protection Agency) wurden die Werte $2.5 \mu\text{m} \pm 8 \%$ bzw. $10 \mu\text{m} \pm 5 \%$ [44], [45] als Toleranzen für die cut-offs von PM_x-Impaktoren festgelegt. Die PM 2.5-Stufe des kalibrierten Kaskadenimpaktors liegt somit sehr gut innerhalb des geforderten Bereiches. Auch die PM 1-Stufe weist im Vergleich zu den festgelegten Toleranzen für PM 2.5 und PM 10 einen sehr guten Abscheidewert auf.

Die Fehlerbalken in x-Richtung der Grafik zeigen, daß die "Qualität", d.h. die Monodispersität der Kalibrierpartikel, für die einzelnen Partikelgrößen (mit z.T. unterschiedlichen Herstellern) recht unterschiedlich ist. Weiterhin zeigt sich, daß die Standardabweichung der Meßwerte bei hohen Abscheideraten deutlich niedriger liegt als für Partikel kleiner als der jeweilige cut-off der Impaktorstufe. Dies liegt im Prinzip der Messungen begründet, bei denen die Daten im unteren Bereich der Abscheidekurve aus der Differenz zweier recht großer Meßwerte gebildet werden.

Der von Peters und Vanderpool [37] definierte $(D_{16}/D_{84})^{0.5}$ -Wert liegt für den WINS-Impaktor bei 1,18 und für den kalibrierten Kaskadenimpaktor bei 1,26 (PM 2.5-Stufe) und 1,24 (PM 1-Stufe). Die $(D_{16}/D_{84})^{0.5}$ -Werte für untersuchte PM 2.5 Vorabscheider [38] lagen zwischen 1,14 und 1,45. Der neu entwickelte Impaktor zeigt im Vergleich sehr gute Werte und damit recht steile Abscheidekurven.

Eine weitere Möglichkeit, die Abscheidecharakteristiken darzustellen, ist die Auftragung der Partikelabscheidung über die $(\text{Stokeszahl})^{0.5}$ (siehe Abbildung 3-9).

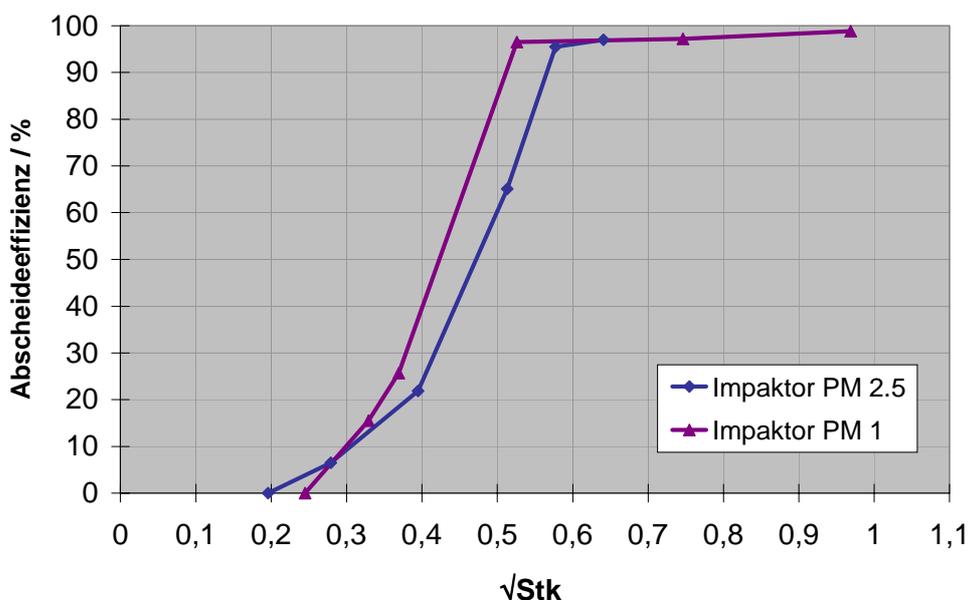


Abbildung 3-9: Abscheidekurven der beiden Impaktorstufen PM 2.5 und PM 1, aufgetragen über der $(\text{Stokeszahl})^{0.5}$

Die Umrechnung auf die jeweilige Stokeszahl erfolgt durch Auflösen der Gl. 3-1:

$$\sqrt{Stk} = \sqrt{\frac{4 C \rho_p \dot{V} d^2(ae)}{9 \pi \eta d_j^3 N_i}} \quad \text{Gl. 3-16}$$

Durch den Bezug auf die dimensionslose Stokeszahl (siehe auch Seite 9) sind die Kurvenverläufe der einzelnen Stufen direkt miteinander zu vergleichen. Dabei zeigt sich, daß die Abscheidekurve der PM 1-Stufe gegenüber der PM 2.5-Stufe zu kleineren Stokeszahlen hin verschoben ist. Da es sich bei den beiden Stufen um 1-Düsen-Systeme handelt, liegt die Ursache dieses Unterschiedes möglicherweise im unterschiedlichen Winkel der Strömungszuführung zur jeweiligen Düse (vgl. Abbildung 3-7) oder in den unterschiedlichen Reynoldszahlen (vgl. Tabelle 3-3). Für den Kaskadenimpaktor wurden durch die Kalibrierung Stokeszahlen von $\sqrt{Stk_{50}} = 0,423$ für die PM 1-Stufe und $\sqrt{Stk_{50}} = 0,471$ für die PM 2.5-Stufe bestimmt. Damit ergibt sich für $Stk_{50}(\text{PM 1}) = 0,18$ und $Stk_{50}(\text{PM 2.5}) = 0,22$. Die ermittelten Werte liegen somit niedriger als der von der VDI-Richtlinie 2066 Bl. 5 [27] angegebene Mittelwert von 0,24, aber innerhalb des dort genannten Bereichs von 0,18 bis 0,30.

Die Standardabweichungen der Meßwerte sind in Anhang 10.4.2 zusammengefaßt.

3.2.2.4 Zusätzliche Ergebnisse

Während der Versuche zur Kalibrierung wurden neben den Abscheidekurven des Kaskadenimpaktors weitere wichtige Ergebnisse erhalten:

BESCHICHTUNG DER PRALLPLATTEN

Die der Impaktorauslegung zugrunde liegende Theorie berücksichtigt bei der Bestimmung der Abscheideeffizienzen nur die Impaktion der Partikel. Tatsächlich treten jedoch nicht-ideale Effekte wie "Bouncing" und "Blow-off" auf, d.h. die Partikel "springen" wieder von der Prallplatte oder werden abgeblasen. Diese Effekte sind in der Literatur ausführlich beschrieben [46] - [49] und hängen neben der Oberflächenbeschaffenheit der Prallplatte auch vom Material der Partikel ab. Weiterhin spielt die Luftfeuchtigkeit eine Rolle [50], [51]: liegt die relative Feuchte unter 70 %, so liegt die Bouncingrate der Partikel deutlich höher als bei nahezu gesättigter Luft. Somit sind die durch Bouncing auftretenden Fehler bei der Bestimmung von z.B. marinen Aerosolen niedriger als bei urbanen Aerosolen, die an einem trockenen Tag gesammelt wurden. Um dem Bouncing und Blow-off entgegenzuwirken, werden die Prallplatten der Impaktoren beschichtet [52], [53]. Medizinische Vaseline hat sich dabei als sehr gutes Material zur Beschichtung erwiesen, welches auch die nachfolgende chemische Analy-

tik nicht durch erhöhte Blindwerte stört. Die Vorgehensweise der Impaktor-Sammlung und anschließender Analyse des abgeschiedenen Staubes mit Hilfe der TXRF ist bei Bayer [54] beschrieben. Hier werden die Probenträger der TXRF mit ca. 100 µg Vaseline beschichtet und mit einer IR-Lampe bestrahlt, um eine homogene Schicht zu erhalten, ohne die eine Messung mit der TXRF nicht möglich ist. Anschließend werden die Träger mit der TXRF vermessen und die sauberen Probenträger für die Aerosolabscheidung mit dem Impaktor eingesetzt.

Bei der Kalibrierung des Kaskadenimpaktors wurden die als Prallplatten eingesetzten TXRF-Probenträger zunächst ebenfalls mit Vaseline beschichtet, diese Beschichtung durch Erwärmung homogenisiert und die Probenträger für die Partikelabscheidung im Impaktor eingesetzt. Diese Vorgehensweise führte aber zu unbefriedigenden Verläufen der Abscheidekurven. So entstand für die PM 1-Stufe beispielsweise ein Plateau bei ca. 80 % Abscheidung. Da diese Messungen reproduzierbar waren, mußte nach der Ursache für diesen Effekt gesucht werden. Die Oberfläche der Vaseline ist durch das Homogenisieren der Schicht recht trocken und hart, so daß die Adhäsionskraft vermutlich stark herabgesetzt ist und die Partikel fast ebenso starkes Bouncing erfahren wie bei einer unbeschichteten Oberfläche. Aus diesem Grund wurden die Versuche nochmals mit beschichteten, aber nicht homogenisierten Probenträgern durchgeführt, wobei die Abscheidekurven deutlich steiler verliefen. Tabelle 3-4 zeigt einen Vergleich dieser Messungen für die PM 1- und PM 2.5-Stufe.

Tabelle 3-4: Vergleich der Partikelabscheidung an beschichteten Probenträgern mit und ohne Homogenisieren der Vaselineschicht

Partikelgröße [µm]	PM 1-Stufe		PM 2.5-Stufe	
	Vaselineschicht homogenisiert	Vaselineschicht nicht homogenisiert	Vaselineschicht homogenisiert	Vaselineschicht nicht homogenisiert
1,44	(81,2 ± 5,2) %	(98,5 ± 0,5) %		
2,04	(70,4 ± 10,5) %	(97,2 ± 0,9) %		
2,65	(78,0 ± 7,6) %	(98,8 ± 1,4) %		
2,98			(89,3 ± 4,0) %	(95,5 ± 1,7) %
3,31			(71,2 ± 3,2) %	(97,0 ± 1,0) %

Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die Oberflächenbeschaffenheit der Fettschicht auf den Prallplatten eines Impaktors einen großen Einfluß darauf ausübt, ob die Bouncing- und Blow-off-Effekte tatsächlich deutlich reduziert werden. Für die Handhabung der TXRF-Probenträger bedeutet das, daß die Vaselineschicht erst nach der Partikelsammlung für die

Messungen mit der TXRF homogenisiert werden darf, um Fehler bei der Sammlung aufgrund von Partikelverlusten in der jeweiligen Impaktorstufe zu vermeiden. Fehler durch das Abdampfen flüchtiger Partikel aufgrund der Homogenisierung der Vaselineschicht sind als vernachlässigbar anzunehmen, da diese Prozedur innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen ist und damit weniger Zeit in Anspruch nimmt als das Aufbringen des internen Standards zur Quantifizierung (siehe Kapitel 3.3.3).

PRALLPLATTENMATERIAL

Wie aus Kapitel 3.2.1 hervorgeht, sollten als Prallplatten die handelsüblichen TXRF-Probenräger eingesetzt werden. Um die Möglichkeit zu haben, Silizium nachzuweisen, wurden anstatt der am häufigsten verwendeten Quarzglasräger zunächst solche aus Plexiglas eingesetzt. Auch hier ergaben sich beim Kalibrieren Effekte, die zunächst nicht erklärt werden konnten. Beim Vergleich zwischen den Probenrägermaterialien Plexiglas und Glaskohlenstoff (glassy carbon) stellte sich dann heraus, daß z.B. mehr als die Hälfte der 1 µm Partikel bei Verwendung der Plexiglas-Probenräger von der PM 2.5-Stufe des Impaktors abgeschieden wurden. Mit den elektrisch leitenden Glaskohlenstoff-Probenrägern fand dagegen keine Abscheidung statt (siehe Tabelle 3-5), was bei dieser Partikelgröße und der Impaktorstufe auch zu erwarten war.

Tabelle 3-5: Vergleich der elektrostatischen Partikelabscheidung (Verluste) an Plexiglas- und Glaskohlenstoff- Probenrägern

	Abscheidungsrate [%]	
	Plexiglas	Glaskohlenstoff
d(ae) = 1,01 µm		
PM 2.5-Stufe	(53,0 ± 9,7)	(0,0 ± 11,0)

Die Partikelabscheidung aufgrund der elektrostatisch aufgeladenen Plexiglas-Probenräger führt zu Partikelverlusten und damit zu Fehlern bei der Schwebstaubbestimmung, da die Partikel nicht mehr dort ankommen, wo sie gesammelt werden sollen.

Die Ergebnisse zeigen, daß Plexiglas-Probenräger nicht für den Einsatz als Prallplatten in Impaktoren geeignet sind und deshalb für die weiteren Versuche Glaskohlenstoff-Probenräger verwendet wurden. Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Verwendung von Plexiglas als Impaktor- oder genereller als Filterhaltermaterial.

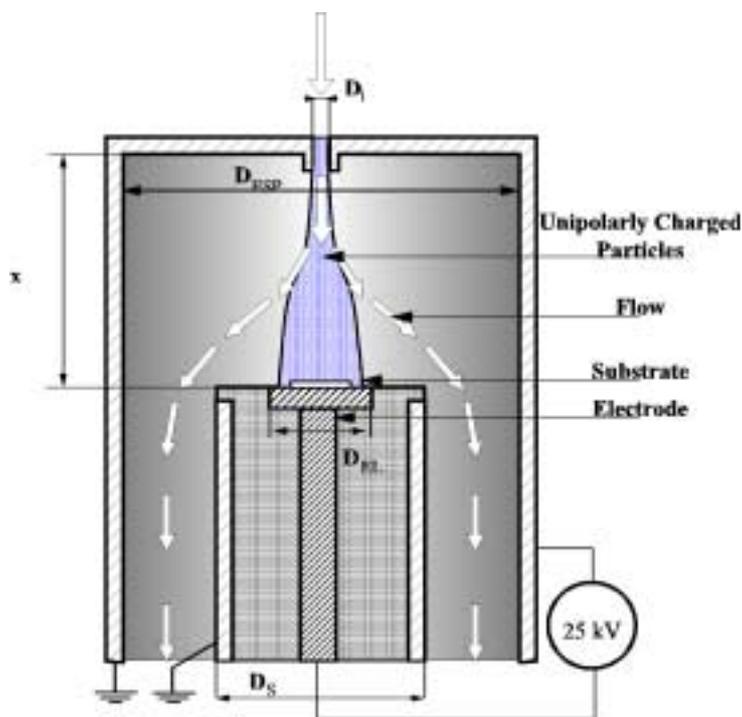
3.2.3 Auflader / Elektrostatischer Präzipitator (ESP)

Zur direkten Abscheidung auch der Partikel $<1 \mu\text{m}$ auf den Probenträgern der TXRF wurde ein Verfahren nach Dixkens und Fissan [55] weiterentwickelt. Dieses Verfahren beruht auf der unipolaren Aufladung der Partikel mit nachfolgender Abscheidung auf einem Substrat bzw. im vorliegenden Fall dem Probenträger mit Hilfe eines elektrischen Feldes.

3.2.3.1 Theoretische Grundlagen

Die Kraft, die auf geladene Partikel im elektrischen Feld wirkt, ist die Grundlage für eine Vielzahl von Verfahren zur (Ab-)Gasreinigung und Sammlung sowie Messung von Aerosolen. Die Abscheidung von Partikeln an einer Elektrode entgegengesetzter Polarität wird dabei in Elektrostatischen Präzipitatoren (ESP) ausgenutzt. Von diesem Effekt profitiert man z.B. bei der Abgasentstaubung an industriellen Anlagen durch Einsatz von Elektrofiltern.

In dem hier zur Aerosolanalytik verwendeten ESP erfolgt die Abscheidung der submikronen Partikel in einem rotationssymmetrischen System mit einer Zentralelektrode senkrecht zur



Strömung (siehe Abbildung 3-10). Die Zylinderdecke und Zylinderwand dienen als Gegenelektrode. Strömen durch den Aerosoleinlaß unipolar geladene Partikel in den Zylinder, so werden sie durch die elektrischen Kräfte bei genügend kleiner Geschwindigkeit auf der Elektrode gesammelt. Ist über der Elektrode ein TXRF-Probenträger angebracht, so werden die Partikel auf diesem abgeschieden und können direkt analysiert werden [55].

Abbildung 3-10: Prinzipieller Aufbau des ESP (nach [55])

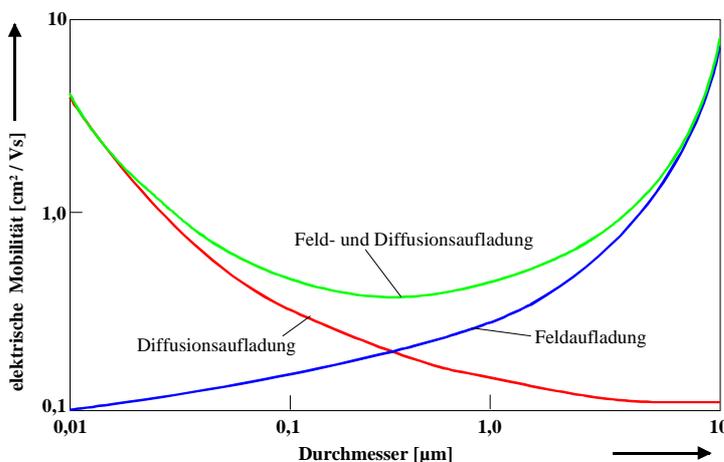
Die Abscheideeffizienz des Elektrostatischen Präzipitators basiert vor allem auf dem Partikeltransport durch das Strömungs- und das elektrische Feld und ist damit vom durchgesetzten Volumenstrom, der angelegten Spannung und der Partikelladung abhängig.

Von Dixkens und Fissan durchgeführte Berechnungen [56] zeigten, daß einfach geladene Partikel mit einem Durchmesser $d_p \leq 0,22 \mu\text{m}$ zu 100 % gesammelt werden ($\dot{V}=0,3 \text{ l/min}$, $d_{\text{EL}}=20 \text{ mm}$, $U=25 \text{ kV}$). Um auch größere Partikel vollständig abzuscheiden, muß deren elektrische Mobilität durch Aufbringen weiterer Ladungen erhöht werden [20]. Die Aufladung der Aerosolpartikel kann über zwei unterschiedliche Mechanismen stattfinden:¹

Erfolgt sie aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung über zufällige Stöße der erzeugten positiven oder negativen Ionen mit den Partikeln, so spricht man von **Diffusionsaufladung**. Für die Diffusionsaufladung sind nur die im Korona-Auflader erzeugten positiven oder negativen Ionen erforderlich, nicht jedoch die Anwesenheit eines elektrischen Feldes. Die **Feldauffladung** dagegen erfordert neben den unipolar geladenen Ionen auch ein starkes elektrisches Feld.

Die Rate, mit der Aerosolpartikel von positiv oder negativ geladenen Ionen aufgeladen werden, ist eine Funktion der Partikelgröße d_p (siehe Gl. 10-10 und 10-11). Bei der Feldauffladung ist die Aufladung dabei proportional zu d_p^2 , bei der Diffusionsaufladung proportional zu d_p . Dies bedeutet, daß für größere Partikel ($> 1 \mu\text{m}$) die Feldauffladung überwiegt, während für kleinere Partikel ($< 0,1 \mu\text{m}$) auch bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes die Diffusionsaufladung dominiert. Im Übergangsbereich dieser Partikelgrößen spielen beide Prozesse eine Rolle (siehe Abbildung 3-11). Während die erreichbare Anzahl an Ladungen zu kleineren Partikeln hin abnimmt, steigt deren mechanische Mobilität stark an, so daß die elektrische Mobilität ein Minimum im Submikrometer-Bereich bei ca. $0,3\text{-}0,5 \mu\text{m}$ aufweist und zu den Nanometer-Partikeln hin wieder zunimmt.

Daraus ergibt sich die Tatsache, daß die elektrische Mobilität im Bereich $0,1\text{-}1 \mu\text{m}$ eine recht



schwache Funktion der Partikelgröße ist. Der im betrachteten Immissionsprobenahmesystem zu verwendende elektrostatische Präzipitator soll zur Abscheidung von Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ eingesetzt werden, wobei sich genau im Größenbereich $0,1\text{-}1 \mu\text{m}$ der Hauptanteil der Masse der submikronen Partikel befindet.

Abbildung 3-11: Elektrische Mobilität der Partikel in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für unterschiedliche Ladungsmechanismen (nach [20])

¹ zur ausführlicheren Erläuterung der elektrischen Aufladung siehe Anhang 10.5

Aus der nahezu konstanten elektrischen Mobilität der Partikel zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ und dem Peak der submikronen Partikelmasse in eben diesem Größenbereich läßt sich somit schließen, daß bei der elektrostatischen Abscheidung der Partikelfraktion $< 1 \mu\text{m}$ auf dem TXRF-Probenträger keine relevanten Fehler für die chemische Analytik aufgrund unterschiedlicher Abscheideraten für unterschiedliche Partikelgrößen auftreten (vgl. auch Kapitel 3.2.3.3).

3.2.3.2 Eingesetzter Korona-Auflader und Elektrostatischer Präzipitator

In Abbildung 3-12 und Abbildung 3-13 sind der im Immissionsprobennahmesystem eingesetzte Korona-Auflader und der verwendete ESP gezeigt. Beide Geräte wurden im Labor auf Partikelverluste durch die Aufladung und die Effizienz der Abscheidung hin untersucht (siehe Kapitel 3.2.3.3). Der Auflader besteht aus einem Rohr, das vom Aerosol durchströmt wird, und einer senkrecht dazu angebrachten Metallspitze, an die die Hochspannung angelegt wird. Von Büscher [57] wurde festgestellt, daß eine positive Korona stabiler brennt als eine negative. Weiterhin wird in einer positiven Korona im Vergleich zur negativen deutlich weniger Ozon produziert [20], das sich im Hinblick auf die chemische Analytik nachteilig auswirken könnte. Aus diesen Gründen wurden im vorliegenden Fall die Aerosolpartikel mit dem Nadelaufloader positiv geladen.

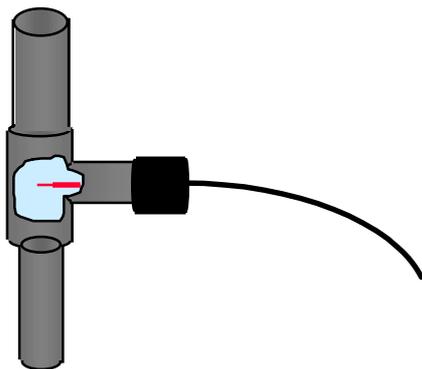
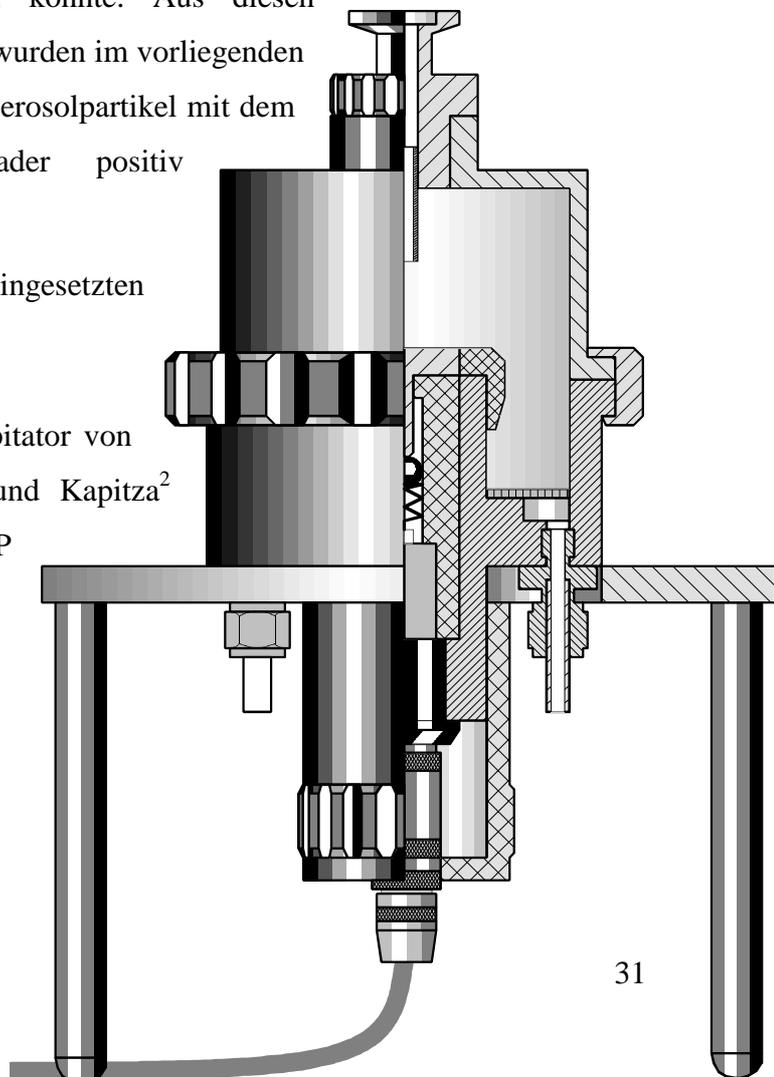


Abbildung 3-12: Prinzipieller Aufbau des eingesetzten Korona-Aufladers

Basierend auf dem elektrostatischen Präzipitator von Dixkens [39] und Arbeiten von Otten und Kapitza² wurde der in Abbildung 3-13 gezeigte ESP weiterentwickelt.

Abbildung 3-13: Eingesetzter ESP



² Frank Otten, Friedhelm Kapitza, Fachgebiet Prozeß- und Aerosolmeßtechnik, 1999.

Für die PM 1-Probenahme wurde der ESP mit einer Spannung von $U_{\text{ESP}} = -15 \text{ kV}$ betrieben und eine Elektrode mit einem Durchmesser von 5 mm verwendet, um die Partikelabscheidung im Hinblick auf die nachfolgende Analytik mit der TXRF zu fokussieren. Allgemein bietet dieser ESP den Vorteil, daß die Zentralelektrode ein eigenes Bauteil darstellt, das ausgewechselt werden kann und sich die Elektrodengröße somit je nach Bedarf variieren läßt. Damit konnte dieses Bauteil auch so gestaltet werden, daß der TXRF-Probenträger problemlos auf der Elektrode fixiert werden konnte.

Die gleichmäßige, zentrierte Partikelabscheidung submikroner Partikel im ESP wurde bereits nachgewiesen [39], [55].

3.2.3.3 Kalibrierung

Zur Bestimmung der Partikelverluste im Auflader sowie der Effizienz der Abscheidung im ESP wurden die Geräte im Labor mit monodispersen Partikeln kalibriert. Der Versuchsaufbau war dabei analog zu demjenigen, der in Abbildung 3-5 zur Impaktorkalibrierung dargestellt ist. Untersucht wurde zunächst, inwieweit die geladenen Partikel bereits im Auflader durch unerwünschte Abscheidung verlorengehen. Dabei wurden sowohl die Verluste in Abhängigkeit der Partikelgröße als auch des Koronastromes bestimmt. Je höher der Strom ist, der im Koronaauflader fließt, d.h. je mehr Ionen in der Korona erzeugt werden, um so höher ist auch das elektrische Feld im Auflader, durch das die Partikel unerwünschterweise abgeschieden werden können. Abbildung 3-14 zeigt diese Abhängigkeit. Die Daten zu Partikelabscheidung und Standardabweichung sind in Anhang 10.4.3 zusammengefaßt.

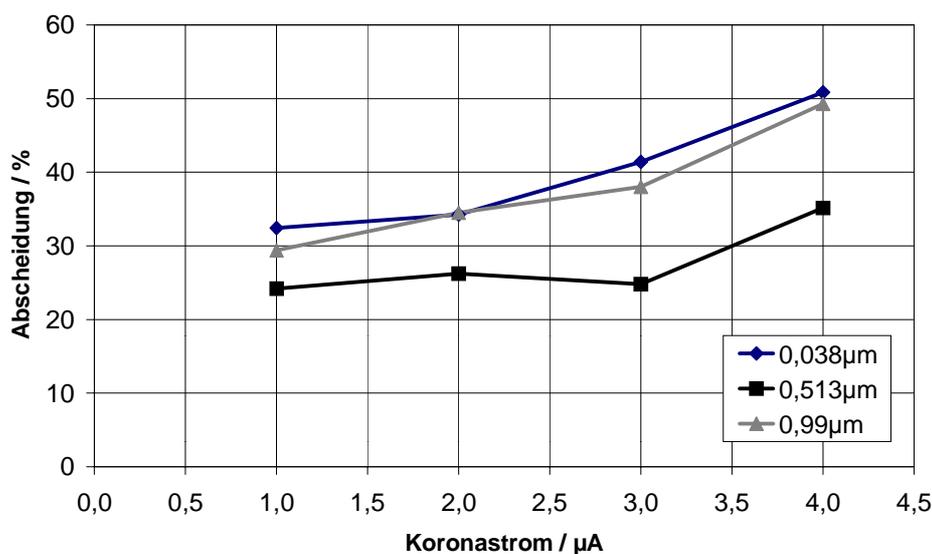


Abbildung 3-14: Unerwünschte Abscheidung im Auflader (=Verluste) in Abhängigkeit von Koronastrom und Partikelgröße

Für höhere Koronastrome ($4 \mu\text{A}$) liegen die Partikelverluste mit ca. 35-50 % deutlich höher als für kleine Ströme von $1 \mu\text{A}$ mit ca. 30 % Abscheidung. Weiterhin wird in der Abbildung der Einfluß der Partikelgröße auf die Höhe der Verluste deutlich. Da sich im einzusetzenden Probenahmesystem die elektrostatische Sammlung auf Partikel $< 1 \mu\text{m}$ beschränkt, wurde die Kalibrierung mit Partikeln von $0,04 \mu\text{m}$, $0,5 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ Durchmesser durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß die Abscheidung für die mittlere Partikelgröße bei allen betrachteten Koronastromen am niedrigsten lag, während für größere und kleinere Partikel die Verluste höher lagen. Dieses Ergebnis läßt sich mit Hilfe der elektrischen Mobilität erklären, die für typische Aufladbedingungen bei Partikelgrößen zwischen ca. $0,15 \mu\text{m}$ und $0,6 \mu\text{m}$ ein Minimum aufweist und zu kleineren und größeren Partikeln hin ansteigt (vgl. Abbildung 3-11). Für den Betrieb des Aufladers zusammen mit dem ESP mußten nun die günstigsten Betriebsbedingungen bestimmt werden, die den besten Kompromiß darstellen zwischen genügend hoher Partikelaufladung, damit eine vollständige Abscheidung im ESP gewährleistet wird, sowie einer andererseits nicht zu hohen Aufladung, damit die Partikel nicht bereits im Auflader verlorengehen. Ausführliche Untersuchungen, die bereits mit einem im Fachgebiet Prozeß- und Aerosolmeßtechnik entwickelten Koronaauflader [58] durchgeführt worden waren, verdeutlichen diesen Zusammenhang (siehe Abbildung 3-15): bei niedriger Aufladung (niedriger Koronastrom) sind die Verluste im Auflader recht gering, wobei auch die Abscheidung im ESP ziemlich schlechte Werte zeigt. Für eine hohe Aufladung (hoher Koronastrom) erhält man dagegen eine vollständige Partikelsammlung im ESP, aber auch sehr hohe Abscheidungen im Auflader.

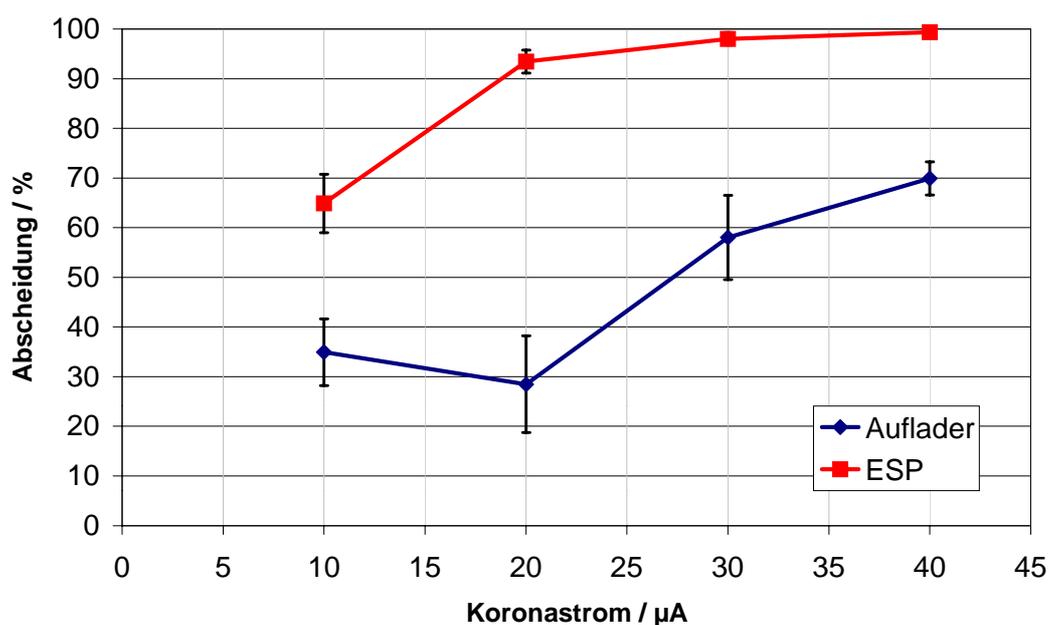


Abbildung 3-15: Abscheidung von $0,5 \mu\text{m}$ Latexpartikeln im Koronaauflader [57] (=Verluste) und ESP (=erwünschte Abscheidung) in Abhängigkeit vom Koronastrom

Der im Probenahmesystem eingesetzte Nadelaufloader (siehe Kapitel 3.2.3.2) sollte mit einem Koronastrom von 2 μA betrieben werden, da hier die Verluste mit ca. 30 % noch relativ niedrig liegen (vgl. Abbildung 3-14) und andererseits eine gute Abscheidung im ESP erwartet wurde. Die Überprüfung erfolgte mit 0,5 μm Latexpartikeln - also der Partikelgröße, die bei der Kalibrierung die geringste Abscheidung zeigte (siehe Abbildung 3-14) und aufgrund der unterschiedlichen Auflademechanismen im Größenbereich $< 1 \mu\text{m}$ eine verhältnismäßig geringe elektrische Mobilität aufweist (vgl. Abbildung 3-11). Die Messung ergab eine Sammeleffizienz im ESP von $(96,8 \pm 1,9) \%$ bei einer Spannung von -15 kV. Somit kann man bei den gewählten Bedingungen für alle Größen $< 1 \mu\text{m}$ von einer praktisch vollständigen Partikelsammlung ausgehen.

Nach Abschluß der Feldmessungen, zu denen der oben beschriebene Nadelaufloader erfolgreich eingesetzt wurde (siehe Kapitel 4), wurde von Jordan³ ein neuer Auflader entwickelt und getestet. Das wesentliche Merkmal des Gerätes ist, daß Ionen mit einer Konzentration von etwa 10^{10} cm^{-3} in den (elektrisch) feldfreien Raum konvektiv eingebracht werden. Im Raum bewegen sich die Ionen dann durch ihr eigenes Raumladungsfeld auseinander. Zum Transport der Ionen tragen dabei keine externen elektrischen Felder bei. Dadurch ergeben sich geringe Verluste der aufzuladenden Partikel, da die elektrische Feldstärke im Raum wesentlich geringer als beim Nadelaufloader ist.

Für zukünftige Messungen wäre es daher interessant, das neu entwickelte Gerät für die Verwendung im Immissionsprobenahmesystem zu testen und zu Feldmessungen einzusetzen, um die in diesem Fall mögliche, aber unerwünschte rechnerische Korrektur der Partikelverluste im Auflader vermeiden bzw. reduzieren zu können.

³ Frank Jordan, Fachgebiet Prozeß- und Aerosolmeßtechnik, Universität Duisburg, persönliche Mitteilung 2001.

3.2.4 Aufbau des Probenahmesystems

In den vorhergehenden Kapiteln wurden der Kaskadenimpaktor und der Auflader mit Elektrostatischem Präzipitator als Bauteile des Probenahmesystems zur Sammlung der Partikelfractionen $10\text{-}2.5\ \mu\text{m}$, $2.5\text{-}1\ \mu\text{m}$ und $< 1\ \mu\text{m}$ beschrieben. Als weitere Komponente wurde nun noch ein Probeneinlaß benötigt, mit dem gleichzeitig Partikel $> 10\ \mu\text{m}$ aus dem Aerosolstrom entfernt werden konnten. Um vergleichbare Abscheidekurven zu gewährleisten und das Neudesign eines eigenen Probenahmekopfes bzw. Impaktors zu vermeiden, wurde als Einlaßsystem ein PM 10 Vorabscheider nach US EPA-Norm [21] eingesetzt, der auch in einigen anderen Geräten wie dem TEOM® ("Tapered Element Oscillating Microbalance"), einem Gerät zur online-Massenkonzentrationsbestimmung, und dem GA-2.5-Filtriersammler (US-Referenzgerät) verwendet wird. Dieser Probenahmekopf wird mit $1\ \text{m}^3/\text{h}$ ($16,67\ \text{l}/\text{min}$) betrieben. Da der Kaskadenimpaktor und der ESP des Probenahmesystems für einen Volumenstrom von $1\ \text{l}/\text{min}$ ausgelegt wurden, wird nur ein Teilstrom des angesaugten Volumens benötigt.

Nach diesem Prinzip der Teilstromentnahme arbeitet auch das TEOM®, bei dem $16,67\ \text{l}/\text{min}$ den Einlaß passieren, von denen üblicherweise $3\ \text{l}/\text{min}$ über den Probenfilter geleitet werden und die restlichen $13,67\ \text{l}/\text{min}$ über den Bypass abgesaugt werden. Ein entsprechender Flowsplit von $1\ \text{l}/\text{min}$ und $15,67\ \text{l}/\text{min}$ wurde im vorliegenden Probenahmesystem verwendet und über zwei Massflowcontroller geregelt. Abbildung 3-16 zeigt schematisch den Aufbau des gesamten Probenahmesystems.

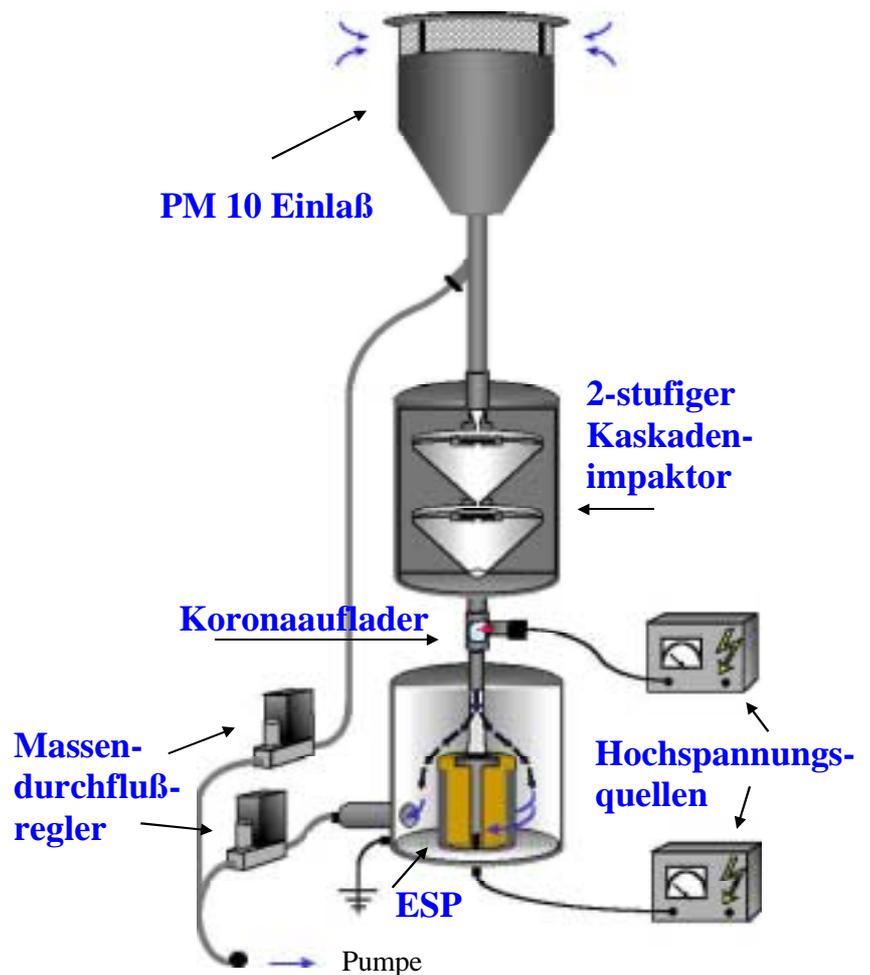


Abbildung 3-16: Aufbau des Immissionsprobenahmesystems

3.3 Multielementanalytik mit der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Die Entwicklung des im vorherigen Kapitel beschriebenen Immissionsprobenahmesystems erfolgte für den Einsatz der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TXRF) zur Multielementbestimmung der fraktionierten Aerosole. Aufgrund der vergleichbaren Nachweisgrenzen mit anderen etablierten Spurenanalyseverfahren, der geringen Analysendauer sowie der Möglichkeit, die Probe direkt auf den TXRF-Trägern abzuschneiden und somit die Probenvorbereitung zu minimieren, fiel die Entscheidung auf die TXRF als Methode der Wahl für die vorliegende Fragestellung.

Die theoretischen Grundlagen der Analysenmethode sowie allgemeine Anwendungen sind im Anhang 10.6 aufgeführt. In diesem Kapitel werden der instrumentelle Aufbau des eingesetzten Gerätes, die Probenvorbereitung der Aerosolproben und die Quantifizierung mit Hilfe des internen Standards sowie die Bestimmung der Wiederfindungsraten erläutert.

3.3.1 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometer

INSTRUMENTELLER AUFBAU

Für die Messungen wurde ein TXRF-Spektrometer mit der Bezeichnung EXTRA II der Firma Seifert eingesetzt.

In diesem Gerät wird ein durch eine Strichfokus-Röhre mit Molybdän- bzw. Wolfram-Anode erzeugter Röntgenstrahl zu einem Reflektor geleitet, der die einfallende Röntgenstrahlung unterhalb einer gewissen Grenzenergie reflektiert, entsprechend dem kritischen Winkel der Totalreflexion. Die höherenergetische Bremsstrahlung wird durch diffuse Streuung und Absorption umgewandelt, so daß die Energie des Strahles auf 20 keV begrenzt wird. Direkte Strahlung von der Röntgenröhre bzw. Streustrahlung am Reflektor werden durch Blenden zurückgehalten. Nachdem der Röntgenstrahl diese als Tiefpaß wirkende Einheit verlassen hat, trifft er unter dem Winkel der Totalreflexion auf den Probenträger. Die aufgetragene Probe wird zur Fluoreszenz angeregt, die von einem in etwa 1 mm Abstand senkrecht über der Probenträgeroberfläche angebrachten energiedispersiven Si(Li)-Detektor registriert wird.

Die in den Halbleiterdetektor eindringende Röntgenfluoreszenzstrahlung erzeugt eine Anzahl von Elektron-Loch-Paaren, die proportional zur Energie des einfallenden Röntgenphotons und damit charakteristisch für das angeregte Element ist. Eine Rekombination der Ladungspaare wird durch Anlegen einer Hochspannung verhindert. Die erzeugten Ladungen driften ausein-

ander und gelangen zu einem Vorverstärker, der die Ladungsimpulse in Spannungsimpulse umsetzt.

Der Vielkanalanalysator sortiert das Signal entsprechend der Amplitudenhöhe, zählt die Anzahl der Spannungsimpulse, speichert und leitet sie an den Computer weiter. Zur Auswertung der gemessenen Signale wird bei der Inbetriebnahme eines TXRF-Gerätes eine Bibliothek erstellt, in der die Profile und die Response-Faktoren, d.h. die relativen Empfindlichkeiten, der einzelnen Elemente gespeichert sind.

Die leichten Elemente mit $15 < Z \leq 25$ und die Elemente mit $40 \leq Z \leq 65$ können mit einer Wolfram-Röhre in Kombination mit einem Cu-Filter bestimmt werden. Mit der Molybdän Röhre (mit Molybdän-Filter) können Elemente mit $25 \leq Z \leq 40$ und die schweren Elemente mit $Z > 60$ erfaßt werden. Sollen alle Elemente mit $Z \geq 15$ erfaßt werden, so wird die Probe nacheinander mit der Molybdän- und der Wolfram-Röhre angeregt. Die Röhrenspannung muß dabei jeweils

konstant gehalten werden, um die spätere Quantifizierung zu gewährleisten. Dagegen kann der Röhrenstrom so variiert werden, daß sich optimale Impulsraten ergeben. Bei zu hoher Impulsrate, d.h. zu hoher Intensität der Fluoreszenzstrahlung, ergeben sich hohe Totzeiten am Detektor und damit lange Meßzeiten. In diesem Fall erniedrigt man den Röhrenstrom oder setzt geringere Probenmengen ein.

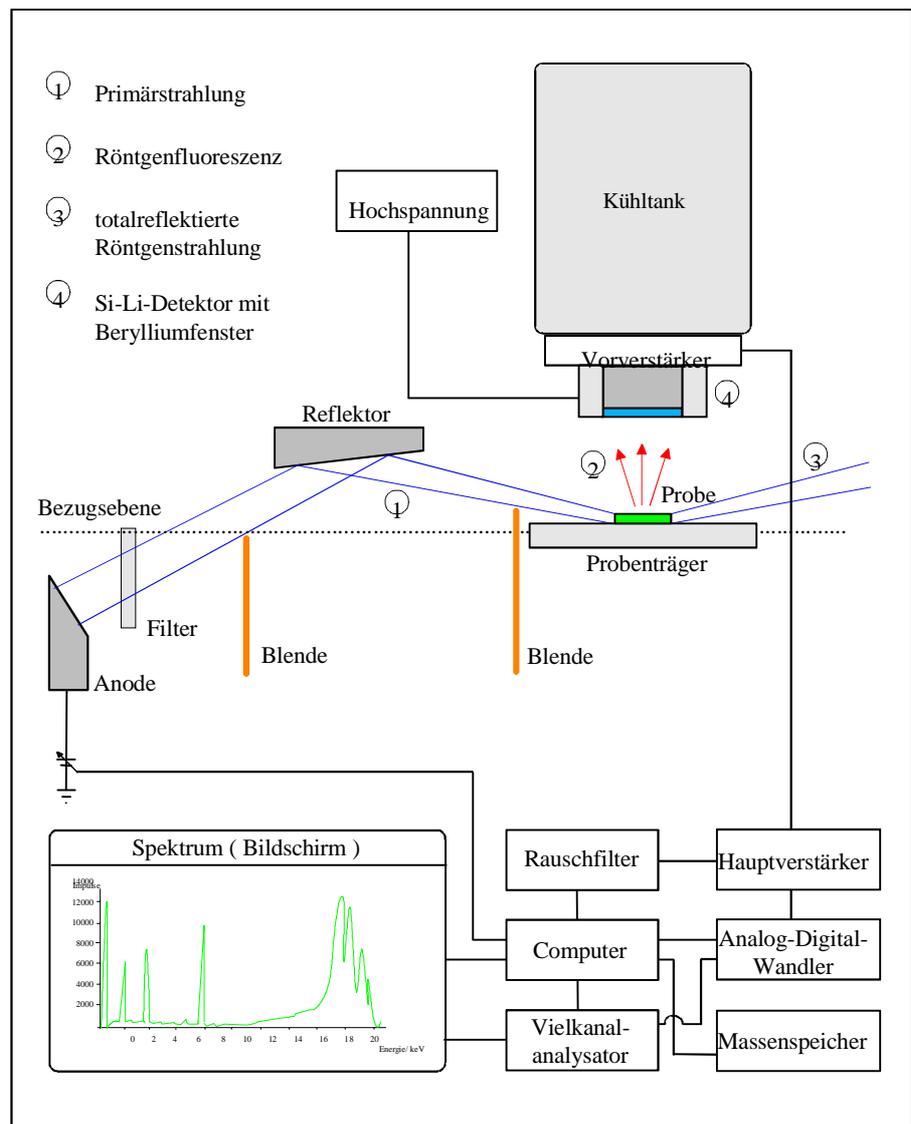


Abbildung 3-17: Prinzipieller instrumenteller Aufbau des eingesetzten TXRF-Spektrometers

Um die Energieachse vor jeder Meßserie zu kalibrieren, was in etwa der Nullpunkteinstellung bei anderen Analysenverfahren entspricht, wird das Spektrum einer Kalibrierprobe aufgenommen (Eisen-Probe für Molybdän-Anregung, Molybdän-Probe für Wolfram-Anregung).

Das Gerät ist mit einem Autosampler ausgestattet, der 35 Probenträger faßt. Da die erste Position für die Kalibrierprobe reserviert ist, können somit noch 34 Proben je Durchlauf automatisch analysiert werden.

MESSUNG UND SPEKTRENAUSWERTUNG

Tabelle 3-6 zeigt eine Übersicht über die unterschiedlichen Meßbedingungen des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten TXRF-Spektrometers Extra II. Die Spannungen sind jeweils feste Größen, während die Stromwerte in Abhängigkeit von der Menge und Zusammensetzung der aufgetragenen Probe gewählt und so eingestellt werden, daß die Totzeit am Detektor bei etwa 40-45 % liegt. Als Totzeit wird die Zeit bezeichnet, während der ein eingegangener Puls bearbeitet wird, d.h. während der vom Detektor keine weiteren Signale aufgenommen werden können. Liegt die Totzeit zu hoch, so kann der Anregungsstrom abgesenkt werden, ein dickerer Filter eingesetzt oder die Probenmenge erniedrigt werden. Die Meßzeiten liegen üblicherweise im Bereich von 100s - 1000s.

Tabelle 3-6: Unterschiedliche Meßbedingungen des eingesetzten TXRF-Spektrometers

Anregungsart	Spannung	Max. Strom	Filter
W-L α	25 kV	60 mA	10 μ m Cu
Mo-K α	50 kV	40 mA	50 μ m Mo / 150 μ m Mo
W-B	50 kV	40 mA	100 μ m Ni

Die Identifizierung sowie Quantifizierung der in einer Probe enthaltenen Elemente erfolgt automatisch mit Hilfe der Auswertesoftware. Die qualitative Analyse, also die Zuordnung der Elemente zu den Spektrallinien, wird durch die linienarmen Spektren begünstigt. Bei der quantitativen Analyse wird die Nettointensität der einzelnen Spektrallinien bestimmt. Das für diese Arbeit benutzte Rechnerprogramm QX 2000 (Link Systems Ltd.) arbeitet mit der zuvor erstellten Spektrenbibliothek von Reinelementen sowie den Werten der relativen Empfindlichkeiten der einzelnen Elemente und paßt das Gesamtspektrum durch Addition von Einzelspektren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an.

3.3.2 Proben und Probenträger

Mit Hilfe der Probenträger werden die zu untersuchenden Proben ins Analysensystem eingebracht. Die eigentliche Aufgabe der Probenträger bei der TXRF-Analytik ist jedoch, die Totalreflexion der anregenden Röntgenstrahlung zu ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Plexiglas- Glaskohlenstoff- und Quarzglassträger eingesetzt (siehe auch Anhang 10.6).

REINIGUNG UND VORBEREITUNG DER PROBENTRÄGER

Zur Reinigung wurden die Probenträger in eine spezielle Halterung gestellt, die als Zubehör zum TXRF-Spektrometer erhältlich ist. Im ersten Reinigungsschritt wurden die Quarzglas-Probenträger in einer siedenden handelsüblichen Reinigungslösung (Tensid) behandelt. Anschließend wurden sie mit destilliertem Wasser abgespült und in ultrareinem Wasser erneut zum Sieden erhitzt. Die Behandlung der Probenträger während der einzelnen Reinigungsschritte dauerte jeweils ca. 1 Stunde. Anschließend erfolgte die gleiche Prozedur in konzentrierter Salpetersäure. Schließlich wurden die Träger erneut mit destilliertem Wasser gespült und nochmals in frischem, ultrareinem Wasser erhitzt. Abschließend wurden die Probenträger herausgenommen und getrocknet, wobei Flüssigkeitsreste mit einem Kimwipe® aufgenommen wurden.

Plexiglassträger können nicht gereinigt werden und sind deshalb nur einmal zu verwenden. Sie sind durch eine elektrostatisch fixierte Folie geschützt, die vor dem Gebrauch abgezogen wird.

Zur Reinigung der Glaskohlenstoffprobenträger wurden diese zunächst mit Autopolitur poliert⁴. Anschließend wurden sie mit destilliertem Wasser abgespült und wie die Quarzglassträger in Salpetersäure sowie ultrareinem Wasser erhitzt und abschließend getrocknet.

Damit flüssige Proben als ein definierter Tropfen aufgetragen werden können und nicht verlaufen, müssen die Probenträger hydrophob sein. Während Plexiglas und Glaskohlenstoff diese Eigenschaft von Natur aus aufweisen, müssen Quarzglassträger vor der Aufgabe von flüssigen Proben hydrophobiert werden. Dazu gibt man 2 µl Silikonlösung auf den Träger und trocknet sie ein.

⁴ Herr Miesbauer, Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, Labor für Gewässerschutz; persönliche Mitteilung

Vor dem Einsatz wurden die vorbereiteten Probenträger mit dem TXRF-Spektrometer auf Verunreinigungen überprüft. Kontaminierte Probenträger wurden aussortiert und erneut gereinigt.

EINSATZ DER PROBENTRÄGER

Da bei den in der TXRF-Analytik üblicherweise verwendeten Quarzglasträgern die Siliziumbestimmung der Probe nicht möglich ist, wurde für die Messungen der Immissionsproben zunächst der Einsatz von Plexiglas-Probenträgern angestrebt. Aufgrund der genannten Probleme mit elektrostatischer Aufladung (siehe Kapitel 3.2.2.4) wurden dann aber die leitfähigen Glaskohlenstoff-Probenträger im Immissionsprobenahmesystem verwendet.

VORBEHANDLUNG DER PROBENTRÄGER FÜR DAS IMMISSIONSPROBENAHMESYSTEM

Die im Immissionsprobenahmesystem für die elektrostatische Abscheidung eingesetzten Glaskohlenstoffträger benötigten neben den oben beschriebenen Schritten keine weitere Vorbehandlung. Die beiden Träger, die im Kaskadenimpaktor eingesetzt wurden, mußten dagegen vor der Probenahme noch beschichtet werden, um Bouncing-Effekte bei der Schwebstaubbestimmung zu reduzieren (siehe Kapitel 3.2.2.4). Dazu wurden direkt vor dem Einsatz zur Partikelsammlung auf die sauberen Träger mit Hilfe eines Q-Tip etwa 100 µg medizinische Vaseline zentriert aufgetragen.

PROBENVORBEREITUNG

Bei dem mit Hilfe des Immissionsprobenahmesystems gesammelten Aerosol befand sich die Probe durch Impaktion bzw. elektrostatische Abscheidung bereits zentriert auf dem Probenträger. Vor der TXRF-Messung mußte somit nur noch der interne Standard zur Quantifizierung aufgegeben werden.

3.3.3 Quantifizierung über internen Standard

Der Vorteil bei der TXRF besteht darin, daß mit einem Standardelement, das nicht in der Probe enthalten ist, die übrigen zu bestimmenden Elemente quantifiziert werden können.

METHODE DES INTERNEN STANDARDS

Da es sich bei der TXRF-Analytik um eine Dünnschichtanalyse handelt, sind die Matrixeffekte vernachlässigbar gering und es ergibt sich eine lineare Kalibrierfunktion [59]. Dadurch bietet die Verwendung eines internen Standards eine einfache und schnelle Methode der Quantifizierung. Hierzu wird der Probe eine definierte Menge eines in ihr nicht nachweis-

bar vorhandenen Elementes zugesetzt und damit die Gehalte der übrigen Analyten bestimmt. Die Konzentration c_x eines Elementes x berechnet sich dabei nach

$$c_x = \frac{N_x \cdot Se_i}{N_i \cdot Se_x} c_i$$

Gl. 3-17

mit

c: Konzentration

N: Intensität der Fluoreszenzstrahlung

Se: relative Empfindlichkeit

Index i: interner Standard

Index x: Analysenelement

Bei der Auswahl des internen Standards ist darauf zu achten, daß das Element nicht nachweisbar in der Probe vorhanden ist, eine Peaküberlagerung mit anderen Elementpeaks vermieden wird und der Spektrenuntergrund im Bereich des internen Standards niedrig liegt. Für die meisten Anwendungen werden die Elemente Kobalt, Yttrium oder Gallium als interne Standards eingesetzt [60], [61].

AUSWAHL DES INTERNEN STANDARDS

Für den Einsatz als internes Standardelement wurde zunächst Germanium ausgewählt, da dieses in den Immissionsproben nicht nachgewiesen wurde und in Kalilauge gelöst erhältlich war. Der Einsatz der alkalischen Lösung war notwendig, da Bayer [54] feststellte, daß die Plexiglas-Probenräger durch saure Standardlösungen angegriffen wurden, woraus schlecht reproduzierbare Messungen des Standard-Elementes resultierten. Daraus ergab sich aber auch das Problem, daß Kalium nicht bestimmt werden konnte.

Deshalb wurde mit dem Einsatz der Glaskohlenstoff-Probenräger auch das Standardelement gewechselt, wobei die Wahl auf **Yttrium** fiel, das in den Proben ebenfalls nicht nachgewiesen werden konnte und dessen Emissionslinien in einem günstigen Energiebereich des Spektrums liegen.

Zur Quantifizierung bei der Anregung mit W-L α -Strahlung wurde zusätzlich noch **Scandium** eingesetzt. In diesem Fall war es die einzige Alternative, da bei dieser Anregungsart nur Elemente mit Ordnungszahlen < Gallium bestimmt werden und alle übrigen detektierbaren Elemente in den Luftstaubproben enthalten waren.

3.3.4 Bestimmung der Wiederfindungsraten

Zur Überprüfung der eingesetzten Methode wurde ein zertifiziertes Standardreferenzmaterial mit der TXRF analysiert. Verwendet wurde das SRM (standard reference material) 1648 "urban particulate matter" des *National Institute of Standards & Technology* (NIST). Es handelt sich hierbei um Gesamtschwebstaub, der an einem städtisch-industriellen Standort gesammelt wurde. Da mit der TXRF nur Partikel bis maximal 10 µm direkt vermessen werden können [62], wurde das zertifizierte Material zweimal aufgeschlossen (siehe Kapitel 10.3.1) und die Elementkonzentrationen jeweils zehnmal mit der TXRF bestimmt. Tabelle 3-7 zeigt die aus den Gehalten des Standardmaterials und den gemessenen Werten berechneten Wiederfindungsraten. Abgesehen von den Elementen Kalium und Arsen, bei denen vermutlich durch Kontaminationen um 17 % zu hohe Konzentrationen gefunden wurden, liegen die Wiederfindungsraten aller Elemente im Bereich zwischen 90 % und 110 %. Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie bestätigte sich damit als eine gut geeignete Methode, um im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Elementgehalte von Schwebstaubpartikeln zu bestimmen.

Tabelle 3-7: Wiederfindungsraten des zertifizierten Standardreferenzmaterials NIST 1648 "urban particulate matter", bestimmt mittels TXRF, mit n = 20

Element	Wiederfindungsrate
Kalium	(116,5 ± 2,0) %
Titan	(110,5 ± 4,9) %
Vanadium	(99,0 ± 13,4) %
Chrom	(101,7 ± 4,4) %
Mangan	(106,2 ± 2,3) %
Eisen	(95,8 ± 4,0) %
Nickel	(107,0 ± 3,5) %
Kupfer	(100,7 ± 2,0) %
Zink	(100,2 ± 0,9) %
Arsen	(117,0 ± 10,0) %
Selen	(90,6 ± 10,8) %
Rubidium	(98,1 ± 8,1) %
Blei	(97,1 ± 4,8) %

3.4 Entwicklung einer "idealen Volumenstromregelung" für fraktionierende Partikel-Messungen gemäß der neuen europäischen Normen

Bei allen Meß- und Sammelgeräten zur Bestimmung der Massenkonzentration luftgetragener Partikel kommt der Volumenstrommessung bzw. -regelung eine entscheidende Bedeutung zu. In den meisten kommerziell erhältlichen Geräten werden entweder Massendurchflußmesser, Meßblenden, kritische Düsen oder Schwebekörper-Durchflußmesser eingesetzt, um den Volumenstrom bzw. den Massenstrom konstant zu halten. Bei genauerer Betrachtung zeigte sich jedoch, daß diese Methoden zwar für die früher übliche Bestimmung von Gesamtschwebstaub geeignet waren, nicht jedoch für die Sammlung von Partikelfractionen mit Hilfe von Impaktoren. Im folgenden werden daher die theoretischen Grundlagen für eine allgemeingültige "ideale Volumenstromregelung" für Meß- und Sammelgeräte zur Bestimmung der PM_x-Fractionen erarbeitet.

Faßt man die einzelnen Parameter der Gleichung zur Berechnung des cut-off $d(ae)_{50}$ (Gl. 3-1) eines Impaktors in 3 Gruppen zusammen, so ergibt sich:

$$d(ae)_{50} = \sqrt{\frac{9\pi}{4\rho_p}} \sqrt{Stk_{50} d_j^3 N_i} \sqrt{\frac{\eta}{C \dot{V}}} \quad \text{Gl. 3-18}$$

Hier stehen unter der ersten Wurzel die Konstanten, unter der zweiten Wurzel die für einen gegebenen Impaktor konstanten Werte und unter der dritten Wurzel die von **Temperatur**, **Luftdruck** und **relativer Feuchte** abhängigen Parameter. Die Viskosität η ist dabei eine Funktion der Temperatur und aufgrund ihrer Komponenten trockene Luft und Wasserdampf auch der relativen Feuchte (siehe Gl. 3-2 und Gl. 3-3). Der Slipkorrekturfaktor C ist eine Funktion von **Temperatur**, **Luftdruck** und **Feuchtigkeit** (siehe Gl. 3-4 und Gl. 3-5). Die Abhängigkeit des Volumenstromes von den Umgebungsbedingungen richtet sich danach, ob und wie dieser geregelt wird. So hängt beispielsweise der Volumenstrom \dot{V} mit dem Massenstrom \dot{M} über die Dichte der Luft ρ zusammen:

$$\dot{M} = \rho \dot{V} \quad \text{Gl. 3-19}$$

Die Dichte ist dabei ebenfalls eine Funktion von Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit (siehe Gl. 3-8 und Gl. 3-9).

Die **Einflüsse** dieser **Umgebungsbedingungen** auf den **Volumenstrom** und den **cut-off** eines Impaktors sind in Abbildung 3-18 skizziert. Für eine quantitative Abschätzung wurden mit

Hilfe der oben genannten Formeln verschiedene exemplarische Berechnungen durchgeführt. Die **Referenzbedingungen** wurden dabei zu 15°C, 1013 mbar und 0 % relative Feuchte (trockene Luft) angenommen. Als **Extremwerte**, die beim Betrieb eines Impaktors innerhalb Europas auftreten können, wurden Temperaturen von -30°C und +40°C betrachtet, Drücke von 980 mbar und 1040 mbar sowie 0 % und 100 % relative Feuchte (trockene und gesättigte Luft).

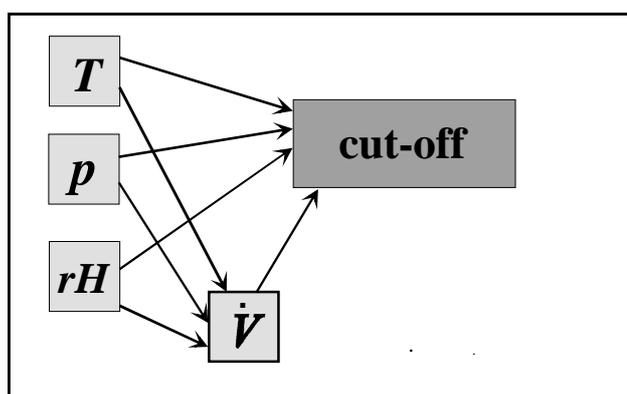


Abbildung 3-18: Einfluß der Umgebungsbedingungen auf Volumenstrom und cut-off

In Tabelle 3-8 sind die Volumenströme und die Abweichungen für die unterschiedlichen Temperaturen, Drücke und Luftfechtigkeiten in Bezug auf einen Volumenstrom von 1 m³/h bei den Referenzbedingungen aufgeführt. Für die angenommenen extremen Umgebungsbedingungen betragen die maximalen Abweichungen des Volumenstromes dabei -17,8 % bzw. 12,3 %.

Tabelle 3-8: Abweichungen der Volumenströme und Fehler in den cut-offs bei Änderungen von Temperatur, Druck und relativer Luftfeuchtigkeit und konstantem Massenstrom

($\dot{V}_{ref} = 1 \text{ m}^3 / \text{h}$)

T [°C]	15	15	15	-30	-30	-30	40	40	40	0	0	15	30
p [mbar]	1013	980	1040	1013	980	1040	1013	980	1040	1013	1013	1013	1013
rH [%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	100
\dot{V} [m³ h⁻¹]	1.00	1.03	0.97	0.84	0.87	0.82	1.09	1.12	1.06	0.95	0.95	1.00	1.05
$\Delta \dot{V}$ [%]	0.0	3.4	-2.6	-15.6	-12.8	-17.8	8.7	12.3	5.9	-5.2	-5.2	0.0	5.2
$d_{p50;2,5\mu\text{m}}$ [μm]	2.50	2.46	2.54	2.56	2.51	2.59	2.47	2.43	2.50	2.52	2.52	2.50	2.48
$\Delta d_{p50;2,5\mu\text{m}}$ [%]	0.0	-1.7	1.4	2.3	0.6	3.7	-1.3	-3.0	0.1	0.8	0.8	0.1	-0.8
$d_{p50;10\mu\text{m}}$ [μm]	10.00	9.83	10.13	10.19	10.02	10.32	9.90	9.73	10.03	10.06	10.07	10.01	9.94
$\Delta d_{p50;10\mu\text{m}}$ [%]	0.0	-1.7	1.3	1.9	0.2	3.2	-1.0	-2.7	0.3	0.6	0.7	0.1	-0.6

Zusätzlich durchgeführte Berechnungen zeigten, daß der Einfluß der Umgebungsbedingungen auf die Steilheit der Abscheidekurve, wie sie von Peters und Vanderpool [37] als $(D_{16}/D_{84})^{0,5}$ -Wert (siehe auch S. 19) definiert wurde, bei etwa 0,1 % liegt und damit vernachlässigt werden kann. Die nachfolgenden Betrachtungen beschränken sich daher auf den Fehler im cut-off. Tabelle 3-8 zeigt die Fehler der cut-offs PM 10 und PM 2.5 bei Änderungen von Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit und **konstantem Massenstrom**. Die maximalen Fehler des cut-off liegen bei -3,0 % und 3,7 % für PM 2.5 und bei -2,7 % und 3,2 % für PM 10. Die Unterschiede für die beiden Größenfraktionen resultieren aus dem Slipkorrekturfaktor, der nicht nur eine Funktion der Umgebungsbedingungen, sondern auch der Partikelgröße ist. Diese Fehler im cut-off sind deutlich kleiner als die in der Tabelle ebenfalls angegebenen Abweichungen der Volumenströme und ergeben sich aus dem unterschiedlichen Einfluß von Temperatur, Druck und Feuchte auf diese beiden Parameter.

Die oben genannten Berechnungen beziehen sich auf die Annahme, daß sich der Volumenstrom mit variierenden Umgebungsbedingungen ebenfalls ändert. Werden nun Temperatur, Außendruck und Luftfeuchtigkeit gemessen, so kann der **Volumenstrom** auch für veränderte Umgebungsbedingungen **konstant** gehalten werden, wie dies in mehreren in der Praxis eingesetzten PM 10- oder PM 2.5-Filtriersammlern der Fall ist.

Tabelle 3-9 zeigt die veränderten cut-offs PM 10 und PM 2.5 für Änderungen der Umgebungsbedingungen für konstanten Volumenstrom. Die maximalen Fehler liegen hier bei -6,1 % und 3,0 % für PM 2.5 und bei -6,4 % und 3,2 % für PM 10.

Tabelle 3-9: Fehler in den cut-offs PM 10 und PM 2.5 bei Änderungen von Temperatur, Druck und relativer Luftfeuchtigkeit und konstantem Volumenstrom

T [°C]	15	15	15	-30	-30	-30	40	40	40	0	0	15	30
p [mbar]	1013	980	1040	1013	980	1040	1013	980	1040	1013	1013	1013	1013
rH [%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	100
$d_{p50;2,5\mu\text{m}}$ [μm]	2.50	2.50	2.50	2.35	2.35	2.35	2.57	2.57	2.58	2.45	2.45	2.50	2.54
$\Delta d_{p50;2,5\mu\text{m}}$ [%]	0.0	-0.1	0.1	-6.0	-6.1	-6.0	2.9	2.8	3.0	-1.9	-1.8	0.1	1.8
$d_{p50;10\mu\text{m}}$ [μm]	10.00	10.00	10.00	9.36	9.36	9.36	10.32	10.32	10.32	9.80	9.80	10.01	10.19
$\Delta d_{p50;10\mu\text{m}}$ [%]	0.0	0.0	0.0	-6.4	-6.4	-6.4	3.2	3.2	3.2	-2.0	-2.0	0.1	1.9

Vergleicht man die **Fehler in den cut-offs** für Geräte, die mit konstantem Massenstrom (Tabelle 3-8) bzw. mit konstantem Volumenstrom (Tabelle 3-9) betrieben werden, so erhält man folgende Ergebnisse:

Für Referenztemperatur und -Luftfeuchtigkeit, variierenden Druck und konstanten Volumenstrom wurden keine Fehler im cut-off für PM 10 gefunden und lediglich -0,1 % und 0,1 % für PM 2.5. Dies liegt an der Druckabhängigkeit des Slipkorrekturfaktors, der für kleinere Partikel wichtiger wird. Für konstanten Massenstrom liegen die Fehler bei diesen Bedingungen bei -1,7 % und 1,4 % und resultieren in diesem Fall aus den Änderungen im Volumenstrom.

Betrachtet man sich ändernde Temperaturen und unterschiedliche Drücke, so liegen die Fehler im cut-off bei konstantem Volumenstrom grundsätzlich höher (z.B. -6,0 % und -6,4 % für PM 2.5 und PM 10 bei -30°C, 1013 mbar und trockener Luft) als für konstanten Massenstrom (+2,3 % und +1,9 % für PM 2.5 und PM 10 bei den genannten Bedingungen). Dieses überraschende Ergebnis läßt sich mit der Temperaturabhängigkeit der Viskosität erklären. Bei konstantem Massenstrom werden Abweichungen im Volumenstrom aufgrund von veränderten Umgebungsbedingungen teilweise durch die Änderungen der Viskosität kompensiert. Bei konstantem Volumenstrom resultiert die veränderte Viskosität in stärker ausgeprägten Fehlern im cut-off.

Kleinere Veränderungen im cut-off treten für gesättigte Luft im Vergleich zu trockener Luft bei ansonsten gleichen Bedingungen auf, da die Viskosität nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch der Zusammensetzung ist, d.h. in diesem Fall des Wassergehaltes der Luft, ausgedrückt als relative Luftfeuchtigkeit.

Aus diesen Berechnungen kann man schließen, daß weder der Betrieb mit konstantem Volumenstrom noch mit konstantem Massenstrom geeignet ist, um PM 10 oder PM 2.5 bei wechselnden Umgebungsbedingungen, wie sie z.B. bei Tag/Nacht-Änderungen oder für den Betrieb des Sammlers im Norden sowie im Süden von Europa auftreten, ohne systematische Fehler zu sammeln. Da der Volumenstrom den einzigen Parameter im Impaktionsprozeß darstellt, der in einem bestehenden System zu beeinflussen ist (siehe Gl. 3-18), müssen Druck, Temperatur und Feuchte gemessen werden und für diese Umgebungsbedingungen muß der **Volumenstrom durch den Impaktor** \dot{V}_I , der für einen konstanten cut-off notwendig ist, berechnet und eingestellt werden:

$$\dot{V}_I = \frac{d_j^3 \cdot 9 \cdot \pi \cdot Stk_{50} \cdot \eta(T) \cdot N_i}{d_p^2 \cdot 50 \cdot 4 \cdot C \cdot \rho_p}$$

Gl. 3-20

Wird der Volumenstrom gemäß Gl. 3-20 angepaßt und der PM 10 bzw. PM 2.5-Sammler läuft als "ideales Gerät", so ist noch ein weiterer Punkt zu beachten, der bei kommerziell erhältlichen Volumenstrom- bzw. Massenstrommessern oft vernachlässigt wird. Der Wasseranteil der Luft, ausgedrückt als Luftfeuchtigkeit, beeinflusst die Dichte der Luft (ρ_{sat}). Diese wird für interne Berechnungen der Flußmeßgeräte benötigt.

$$\rho_{\text{sat},T} = \rho_{\text{aq},0} \frac{p_{\text{aq},T}}{p_0} + \rho_0 \left(1 - \frac{p_{\text{aq},T}}{p_0} \right) \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T}$$

Gl. 3-21

(nach [28])

mit $p_{\text{aq},T}$ = Partialdruck von Wasserdampf bei der Temperatur T.

Normalerweise werden lediglich Temperatur und Luftdruck gemessen, um die Dichte der Luft zu bestimmen. Daher wurde für unterschiedliche, häufig eingesetzte Flußmesser der Effekt durch die Vernachlässigung der relativen Feuchte auf Volumenstrom und cut-off berechnet [63], [64].

Das **Rotameter** ("Schwebekörper-Durchflußmesser") ist für Referenzbedingungen kalibriert (\dot{V}_{sc} für ρ_{ref}). Der Volumenstrom im Gerät \dot{V}_D für abweichende Umgebungsbedingungen (ρ_D) berechnet sich nach Menniken [65] zu

$$\dot{V}_D = \dot{V}_{\text{sc}} \sqrt{\frac{\rho_{\text{ref}}}{\rho_D}}$$

Gl. 3-22

Wird das Rotameter hinter dem Filter betrieben (p_D), so muß der Druckabfall am Filter berücksichtigt werden und der Volumenstrom durch den Impaktor \dot{V}_I bei dem Druck p_I errechnet sich über das ideale Gasgesetz:

$$\dot{V}_I = \dot{V}_D \frac{p_D}{p_I}$$

Gl. 3-23

Um den korrekten Volumenstrom durch den Impaktor zu erhalten, wird der Volumenstrom, der an der Skala des Rotameters (das für Referenzbedingungen kalibriert wurde) einzustellen ist, durch Kombinieren von Gl. 3-22 und Gl. 3-23 berechnet:

$$\dot{V}_{sc} = \dot{V}_I \frac{p_I}{p_D} \sqrt{\frac{\rho_D}{\rho_{ref}}} \quad \text{Gl. 3-24}$$

Die Vernachlässigung der relativen Feuchte bei der Berechnung der Dichte der Luft führt zu den folgenden Fehlern in Volumenstrom und cut-off, wenn die Kalibrierung des Rotameters mit trockener Luft durchgeführt wurde:

Tabelle 3-10: Fehler in Volumenstrom und cut-off bei Vernachlässigung des Einflusses der relativen Feuchte auf das Rotameter

T [°C]	0	15	30
p [mbar]	1013	1013	1013
rH [%]	100	100	100
$\Delta\dot{V}$ [%]	0.12	0.30	0.71
$\Delta d_{p50;10\mu\text{m}}$ [%]	- 0.06	- 0.15	- 0.35

In der **Meßblende** wird eine Druckdifferenz ($p_1 - p_2$) gemessen und für eine bestimmte Dichte der Luft (ρ_D) kann der Massenstrom berechnet werden [66]:

$$\dot{M}_D = k \sqrt{(p_1 - p_2) \rho_D} \quad \text{Gl. 3-25}$$

mit k = Konstante.

Da der Massenstrom durch die Meßblende \dot{M}_D dem Massenstrom durch den Impaktor \dot{M}_I entspricht

$$\dot{M}_I = \dot{M}_D \quad \text{Gl. 3-26}$$

und

$$\dot{V}_I = \frac{\dot{M}_I}{\rho_I} \quad \text{Gl. 3-27}$$

kann der Volumenstrom durch den Impaktor \dot{V}_I berechnet werden:

$$\dot{V}_I = k \frac{\sqrt{(p_1 - p_2) \rho_D}}{\rho_I} \quad \text{Gl. 3-28}$$

Dies bedeutet für die Druckdifferenz ($p_1 - p_2$), die in der Meßblende eingestellt werden muß:

$$(p_1 - p_2) = \frac{\dot{V}_I^2 \rho_I^2}{k^2 \rho_D} \quad \text{Gl. 3-29}$$

Vernachlässigt man die relative Feuchte bei der Berechnung der Dichte der Luft, so ergeben sich die in Tabelle 3-11 dargestellten Fehler in Volumenstrom und cut-off. Da beim Rotameter und bei der Meßblende nur die zu berücksichtigende Dichte der feuchten Luft für die Fehler verantwortlich ist, sind diese bei beiden Geräten gleich.

Tabelle 3-11: Fehler in Volumenstrom und cut-off bei Vernachlässigung des Einflusses der relativen Feuchte auf die Meßblende

T [°C]	0	15	30
p [mbar]	1013	1013	1013
rH [%]	100	100	100
$\Delta \dot{V}$ [%]	0.12	0.30	0.71
$\Delta d_{p50;10\mu\text{m}}$ [%]	- 0.06	- 0.15	- 0.35

Im **Mass Flow Controller** beeinflusst die relative Feuchte zusätzlich die Wärmekapazität des Gases, die für die Berechnung des Massenstromes benötigt wird. Wenn der Mass Flow Controller mit trockener Luft kalibriert wurde, muß die Anzeige des Gerätes (\dot{M}_{sc}) mit einem Korrekturfaktor F multipliziert werden, der die unterschiedlichen Wärmekapazitäten von trockener Luft und Wasserdampf berücksichtigt [67]:

$$F = \frac{1}{1.00 \cdot (\text{Anteil trockener Luft}) + 1.15 \cdot (\text{Anteil Wasserdampf})} \quad \text{Gl. 3-30}$$

Für $\dot{M}_I = \dot{V}_I \rho_I$ (Gl. 3-27) und $\dot{M}_I = \dot{M}_D$ (Gl. 3-26) sowie

$$\dot{M}_D = \dot{M}_{sc} \cdot F \quad \text{Gl. 3-31}$$

ergibt sich der Massenstrom, der am Gerät eingestellt werden muß, zu

$$\dot{M}_{sc} = \frac{\dot{M}_D}{F} = \frac{\dot{V}_I \rho_I}{F}$$

Gl. 3-32

Wird der Einfluß der relativen Feuchte vernachlässigt, so ergeben sich die in Tabelle 3-12 aufgeführten Fehler in Volumenstrom und cut-off.

Die Fehler sind dabei für den Mass Flow Controller stärker ausgeprägt als für Rotameter und Meßblende, da die relative Feuchte nicht nur die Dichte der Luft, sondern auch deren Wärmekapazität beeinflusst.

Tabelle 3-12: Fehler in Volumenstrom und cut-off bei Vernachlässigung des Einflusses der relativen Feuchte auf den Mass Flow Controller

T [°C]	0	15	30
p [mbar]	1013	1013	1013
rH [%]	100	100	100
$\Delta\dot{V}$ [%]	0.14	0.37	0.86
$\Delta d_{p50;10\mu m}$ [%]	- 0.07	- 0.18	- 0.43

Die durchgeführten Berechnungen zeigen, daß die veränderlichen Umgebungsbedingungen Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit einerseits den Volumenstrom beeinflussen (Abweichungen von -17,8 % bis +12,3 % für die untersuchten Bedingungen) und andererseits auch direkt den Impaktionsprozeß (siehe Abbildung 3-18). Weder der Betrieb mit konstantem Volumenstrom noch mit konstantem Massenstrom führt zur Sammlung von PM_x-Fraktionen mit konstanten cut-offs. Die Fehler des cut-off waren für konstanten Volumenstrom generell größer (-6,4 % bis +3,2 % für PM 10) als für konstanten Massenstrom (-2,7 % bis +3,2 % für PM 10). Für extreme Bedingungen können die Fehler im cut-off sogar außerhalb der Anforderungen der US EPA [45] für die Sammlung von PM 10 (10 µm ± 0,5 µm) liegen. Auch wenn die angesprochenen Fehler normalerweise recht klein sind, so sind es doch systematische Fehler, die eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse reduzieren (z.B. Sommer/Winter, oder noch extremer Sommer in Südeuropa/Winter in Nordeuropa) und zudem recht einfach vermieden werden können. Dazu müssen die Umgebungstemperatur, der Luftdruck und die relative Feuchte gemessen werden und der Volumenstrom durch den Impaktor muß entsprechend angepaßt werden, um den cut-off konstant zu halten (siehe Abbildung 3-19). Für drei häufig verwendete Flußmeßgeräte wurden die jeweils benötigten Gleichungen zur entsprechenden Volumenstromregulierung bestimmt, wobei auch hier der Einfluß der Umgebungsbedingun-

gen einschließlich der Luftfeuchtigkeit nicht zu vernachlässigen ist. Kombiniert man die Gleichung zur Berechnung des benötigten Volumenstroms mit derjenigen für den eingesetzten Flußmesser, so erhält man die "ideale" Volumenstromregelung für den Betrieb von PM_x -Sammlern.

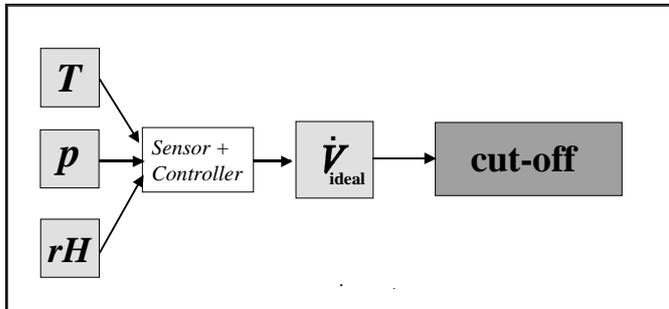


Abbildung 3-19: Ideale Volumenstromregelung für einen konstanten cut-off

Die Umsetzung dieser erarbeiteten Grundlagen für die Volumenstromregelung im PM 1 High Volume Sampler und dem Immissionsprobenahmesystem findet zur Zeit im Fachgebiet Prozeß- und Aerosolmeßtechnik statt. Weiterhin werden Verhandlungen mit der Firma Derenda geführt, die den Einsatz dieser Volumenstromregelung auch in weiteren, kommerziell erhältlichen PM_x -Sammlern plant.

3.5 Fazit

In diesem Kapitel wurden Geräte- bzw. Methodenentwicklungen zur Immissionsprobenahme beschrieben.

Entwickelt wurden ein Vorabscheider für den Einsatz eines High-Volume Samplers zur Bestimmung sowohl der PM 1-Massenkonzentration als auch wichtiger chemischer Inhaltsstoffe in dieser feinen Größenfraktion. Weiterhin wurde ein Immissionsprobenahmesystem zur Bestimmung der Elementkonzentrationen der Partikelfraktionen PM 10, PM 2.5 und PM 1 mit Hilfe der TXRF konzipiert, konstruiert und kalibriert. Die beiden Geräte sind komplementäre Systeme, die jeweils unterschiedliche Daten und Informationen liefern. Durch den gemeinsamen Feldeinsatz dieser neuen Probenahmesysteme (zusammen mit bereits vorhandenen Geräten wie den PM 10- und PM 2.5-Filtriersammlern) lassen sich wichtige Ergebnisse zur detaillierteren PM_x -Charakterisierung und späteren Quellenidentifizierung erzielen.

4 Immissionsmessungen

Der Feldeinsatz der neu entwickelten Geräte erfolgte im Rahmen einer Meßkampagne zur Bestimmung des Verkehrsbeitrages zu den Partikelkonzentrationen an einer Station in Düsseldorf. Das Immissionsprobenahmesystem und der PM 1-High Volume Sampler waren vom 04/11/99 bis 01/12/99 zusammen mit weiteren Geräten im Einsatz. In diesem Kapitel werden die Daten vom Verkehrsstandort detailliert vorgestellt und in Hinblick auf analytische Qualitätssicherung sowie deren Beitrag zur Quellenidentifizierung diskutiert.

4.1 Meßstandort und Geräteaufbau Düsseldorf

Die Meßstation in Düsseldorf am "Mörsenbroicher Ei" war hauptsächlich durch Verkehr beeinflusst und lag an einer Kreuzung auf einer Insel zwischen zwei dreispurigen Straßen. Zählungen zeigten ein durchschnittliches Verkehrsaufkommen von etwa 35.000 Fahrzeugen am



Tag. Der Verkehr verlief während der Hauptverkehrszeiten nur stöckend. In nord-nordwestlicher Richtung lag in unmittelbarer Nähe eine Großbaustelle. In der gleichen Richtung etwa 2 km entfernt befand sich der Stadtkern von Düsseldorf. Ansonsten war die Station hauptsächlich von Wohn- und Geschäftsgebieten umgeben.

Abbildung 4-1: Lageplan Düsseldorf (©1999Mapquest.com, Inc.)

Die Station in Düsseldorf war während der Meßkampagne im Luftqualitätsüberwachungssystem-(LUQS)-Meßnetz des Landesumweltamtes in Betrieb. Der Meßcontainer war daher mit Geräten zur online-Bestimmung von CO, NO, NO₂, SO₂ und Gesamtschwebstaub (TSP) ausgestattet.

Die beiden PM 1- und PM 2.5-High Volume Sampler wurden an der Außenseite des Containers aufgestellt (siehe Abbildung 4-2), die eingesetzten Low Volume Sampler standen auf dem Dach des Meßcontainers.



Abbildung 4-2: Verkehrsstation Düsseldorf

Das Immissionsprobenahmesystem befand sich zusammen mit einem PM 2.5-TEOM® (zur online-Massenkonzentrationsbestimmung) in einem speziellen Klimagehäuse, ein zweites TEOM zur Messung von PM 10 wurde zusammen mit einem DMPS-System zur Bestimmung der Anzahlgrößenverteilung $< 1 \mu\text{m}$ in einer zweiten Klimakammer betrieben. Weitere während dieser Feldmessungen eingesetzte Geräte waren ein Aethalometer zur online-Rußbestimmung und ein APS (Aerodynamic Particle Sizer) für die Messung der Anzahlgrößenverteilung von $1 \mu\text{m}$ bis $15 \mu\text{m}$, die ebenfalls außerhalb des Meßcontainers in einem wetterfesten Gehäuse untergebracht waren. Die Probenahmehöhe betrug für alle Geräte 3 m über Grund.



Abbildung 4-3: Immissionsprobenahmesystem in der Klimakammer, rechts daneben die Steuereinheit des TEOM®-Gerätes und die 2 Hochspannungsquellen für Auflader und ESP.

4.2 Messungen und Meßergebnisse

Während der Meßkampagne in Düsseldorf wurden normalerweise 24 h-Messungen durchgeführt. Zur Untersuchung der Tag/Nacht-Unterschiede, die u.a. Hinweise auf den Verkehrsbeitrag zu den PM_x-Konzentrationen liefern, wurden zwischen dem 13/11 und dem 22/11 die Filter der manuellen Filtriersammler morgens um 6:00 Uhr und abends um 20:00 gewechselt. Für das ISP fanden die Tag/Nacht-Messungen zwischen dem 18/11 und dem 21/11 statt.

Die Massen- bzw. Inhaltsstoffkonzentrationen beziehen sich auf den "Betriebsvolumenstrom" und damit auf das Probenvolumen unter den jeweils aktuellen Bedingungen von Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit.

Von den hier vorgestellten Daten sind jeweils die mittleren Blindwerte abgezogen. Für die manuellen Filtriersammler wurden diese ermittelt, indem Filter mit zur Station genommen und während der Sammelphase der Probenfilter im Gehäuse des High Volume Samplers gelagert wurden. Die Filtervor- und -nachbehandlung erfolgte ebenso wie die Analytik parallel mit derjenigen der belegten Filter. Beim Immissionsprobennahmesystem (ISP) wurden zur Blindwertbestimmung wie für die Probenahme vorbereitete Probenträger der Prozedur eines Probenträgerwechsels wie bei einer normalen Messung unterzogen. Diese Probenträger wurden dann ebenfalls zusammen mit den Staubproben analysiert.

Die Probenahmeköpfe der manuellen Filtriersammler sowie des ISP wurden zweimal wöchentlich gereinigt und die Prallflächen neu mit Vaseline beschichtet. Der Impaktor des ISP wurde vor jeder Messung mit Aceton gereinigt, um Memoryeffekte bei der Partikelsammlung zu vermeiden.

4.2.1 Meßergebnisse der Analysen der Filterproben

Von den Filtern der manuellen Filtriersammler (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁) wurden die Massenkonzentrationen bestimmt und die Inhaltsstoffanalytik mit Ionenchromatographie, Coulometrie, AAS und HPLC durchgeführt.

Die Massenkonzentrationen der PM_x-Größenfraktionen wurden dabei durch Differenzwägung erhalten. Zur Gewichtsbestimmung wurden die Filter 36 Stunden vor und nach der Belegung in einem klimatisierten Reinraum ausgelegt und gewogen⁵. Die Temperatur im Reinraum betrug 20 ± 2 °C und die relative Luftfeuchte (55 ± 4)%. Die beprobten Filter wurden nach dem Auswiegen sofort eingefroren und bis zur Analytik der Inhaltsstoffe bei -18°C gelagert.

⁵ für Anmerkungen zur Filteräquilibrierung siehe Anhang 10.7.1

Die Inhaltsstoffbestimmung wurde im Landesumweltamt nach den in Kapitel 10.3 beschriebenen Verfahren durchgeführt.

MITTLERE MASSEN- UND INHALTSSTOFFKONZENTRATIONEN

In Tabelle 4-1 sind die von den Filtern der manuellen Filtriersammler erhaltenen Analysenwerte zusammengefaßt.

Tabelle 4-1: Mittlere Konzentrationen der von den Filtern analysierten Massenkonzentrationen, Anionen und Kationen, Metalle, Kohlenstoff und PAHs (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

		PM 10		PM 2.5		PM 1	
PM_x	[µg/m ³]	44,9 ± 16,9	(32)	32,3 ± 11,1	(32)	25,6 ± 7,4	(32)
Cl⁻	[µg/m ³]	1,2 ± 0,9	(31)	0,1 ± 0,2	(32)	0,4 ± 0,3	(31)
NO₃⁻	[µg/m ³]	6,2 ± 2,4	(31)	2,7 ± 1,5 ⁶	(32)	3,1 ± 1,2	(31)
SO₄²⁻	[µg/m ³]	5,9 ± 3,2	(31)	4,2 ± 2,4	(32)	3,2 ± 1,8	(31)
Na⁺	[µg/m ³]	0,5 ± 0,4	(31)	0,2 ± 0,5	(32)	0,2 ± 0,5	(31)
NH₄⁺	[µg/m ³]	3,5 ± 1,8	(31)	2,1 ± 1,1	(32)	1,9 ± 0,8	(31)
K⁺	[µg/m ³]	0,2 ± 0,1	(31)	0,1 ± 0,1	(32)	0,1 ± 0,1	(31)
Ca²⁺	[µg/m ³]	0,6 ± 0,4	(31)	0,1 ± 0,1	(32)	0,1 ± 0,1	(29)
Mg²⁺	[µg/m ³]	0,04 ± 0,07	(31)	0,01 ± 0,01	(32)	0,003 ± 0,006	(29)
EC	[µg/m ³]	6,5 ± 3,1	(32)	6,0 ± 2,5	(29)	5,4 ± 2,4	(32)
OC	[µg/m ³]	6,9 ± 3,3	(32)	5,1 ± 1,6	(29)	4,4 ± 1,3	(32)
TC	[µg/m ³]	13,4 ± 5,7	(32)	11,1 ± 3,9	(29)	9,8 ± 3,5	(32)
Pb	[µg/m ³]	0,04 ± 0,02	(31)	0,02 ± 0,01	(30)	0,02 ± 0,01	(32)
Cd	[ng/m ³]	0,7 ± 0,5	(31)	0,5 ± 0,3	(30)	0,4 ± 0,3	(32)
Ni	[ng/m ³]	9,5 ± 11,1	(32)	3,1 ± 2,5	(29)	3,1 ± 2,1	(32)
As	[ng/m ³]	2,2 ± 2,0	(24)	1,6 ± 1,8	(30)	1,4 ± 1,7	(31)
Zn	[µg/m ³]	0,2 ± 0,1	(32)	0,06 ± 0,03	(30)	0,04 ± 0,02	(32)
Fe	[µg/m ³]	1,5 ± 0,8	(32)	0,4 ± 0,3	(30)	0,2 ± 0,3	(31)
BAA	[ng/m ³]	2,0 ± 1,0	(28)	1,4 ± 0,8	(28)	1,2 ± 0,7	(30)
BEP	[ng/m ³]	2,3 ± 1,1	(27)	1,4 ± 0,8	(28)	1,3 ± 0,7	(29)
BAP	[ng/m ³]	1,9 ± 0,9	(28)	1,4 ± 0,7	(28)	1,3 ± 0,7	(30)
DBA	[ng/m ³]	0,3 ± 0,3	(22)	0,1 ± 0,1	(24)	0,01 ± 0,04	(30)
BPER	[ng/m ³]	2,7 ± 1,2	(28)	1,7 ± 0,9	(28)	1,5 ± 0,7	(30)
COR	[ng/m ³]	1,1 ± 0,5	(28)	0,7 ± 0,4	(28)	0,7 ± 0,6	(30)

über den Meßzeitraum gemittelte Konzentrationen ± Standardabweichung, (Anzahl der Meßwerte)

Gesamtkohlenstoff (TC), elementarer Kohlenstoff (EC), organischer Kohlenstoff (OC)

Benzo[a]pyren (BAP), Benzo[e]pyren (BEP), Benz[a]anthracen (BAA), Dibenz[a,h]anthracen (DBA), Benzo[g,h,i]perylene (BPER), Coronen (COR)

⁶ für Anmerkungen zu den Chlorid- und Nitrat-Werten siehe Anhang 10.7.2

ZEITREIHEN

Abbildung 4-4 zeigt die Zeitreihen der Massenkonzentrationen der PM 10-, PM 2.5- und PM 1-Fraktion.

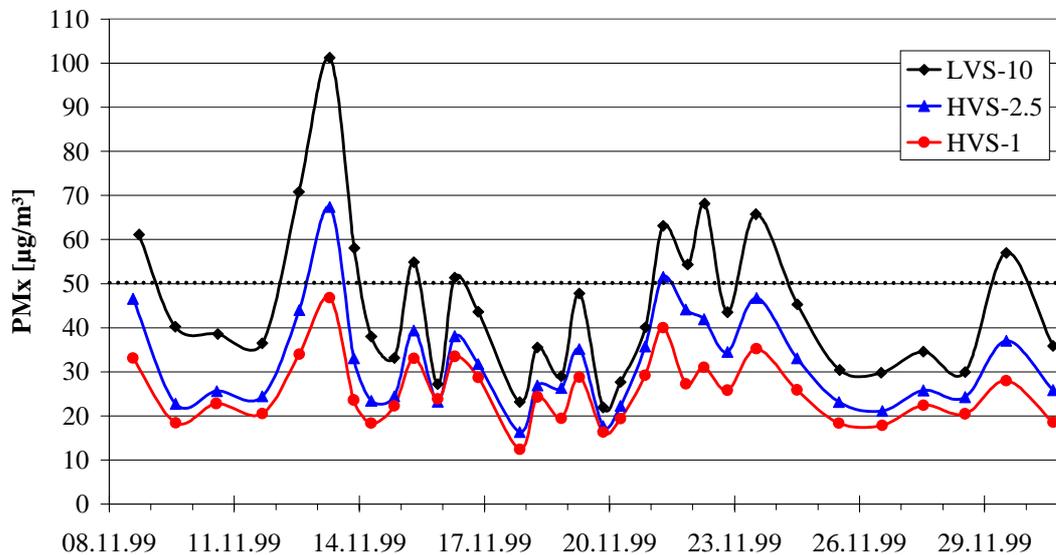


Abbildung 4-4: Massenkonzentrationen der PM_x-Fraktionen, bestimmt von den Filtern der manuellen Filtriersammler (Meßkampagne Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

Die Zeitreihen der 3 Größenfraktionen zeigen einen parallelen Verlauf. Deutlich wird aus der Grafik auch, daß mehr als die Hälfte (59 ± 10 %) der PM 10-Masse bereits im PM 1-Schwebstaub enthalten ist. Einen relativ geringen Beitrag mit durchschnittlich (14 ± 6 %) liefert die Fraktion 1-2.5 µm, und der restliche Anteil von (27 ± 8 %) der PM 10-Konzentration wird vom Grobstaubanteil, d.h. der Größenfraktion 2.5-10 µm, verursacht.

Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der theoretisch zu erwartenden Massen-größenverteilung atmosphärischer Partikel (siehe auch Abbildung 1-1). Die Bestimmung der PM 1-Massenkonzentration mit dem neu entwickelten Vorabscheider zeigt somit plausible Resultate und liefert einen wertvollen Beitrag zur Charakterisierung der PM_x-Immissionsaerosole.

4.2.2 Meßergebnisse der Multielementanalytik mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie

MITTLERE ELEMENTKONZENTRATIONEN

Tabelle 4-2 zeigt eine Zusammenfassung der gemessenen Elementkonzentrationen für die 3 Partikelgrößen über den gesamten Meßzeitraum. Angegeben sind jeweils die mittleren Konzentrationen sowie die Standardabweichung und die Anzahl der Meßwerte.

Aus der Tabelle wird deutlich, daß Elemente wie Schwefel oder Eisen, deren Konzentrationen in der Größenordnung von 2000 ng/m³ liegen, mittels TXRF in einem einzigen Analysendurchgang ebenso bestimmt werden können wie Elemente wie beispielsweise Rubidium mit einer Konzentration von 0,6 ng/m³.

Tabelle 4-2: Mittlere Elementkonzentrationen der PM_x-Immissionsstäube (bestimmt mit ISP/TXRF) in ng/m³ (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

	PM 10		PM 2.5		PM 1	
Si	925 ± 480	(20)	200 ± 187	(6)	n.d.	
P	308 ± 191	(21)	242 ± 149	(17)	226 ± 45	(4)
S	2719 ± 957	(23)	2634 ± 1311	(25)	2087 ± 728	(25)
Cl	643 ± 592	(22)	239 ± 336	(24)	n.d.	
K	274 ± 136	(23)	173 ± 131	(25)	139 ± 97	(23)
Ca	910 ± 496	(23)	174 ± 171	(25)	20 ± 11	(24)
Ti	87 ± 84	(23)	36 ± 49	(25)	9 ± 14	(25)
Cr	65 ± 52	(22)	52 ± 46	(25)	41 ± 31	(24)
Mn	46 ± 34	(23)	32 ± 27	(25)	19 ± 15	(25)
Fe	2844 ± 1486	(23)	767 ± 609	(25)	108 ± 52	(25)
Ni	<i>11,1 ± 8,6</i>	(23)	8,8 ± 7,0	(25)	5,9 ± 4,1	(25)
Cu	99 ± 86	(22)	64 ± 77	(23)	38 ± 74	(23)
Zn	129 ± 173	(22)	97 ± 161	(25)	36 ± 82	(25)
Br	8,8 ± 4,2	(23)	7,9 ± 4,1	(25)	6,6 ± 4,0	(25)
Rb	0,6 ± 0,9	(18)	n.d.		n.d.	
Sr	7,1 ± 3,6	(17)	2,1 ± 1,5	(18)	n.d.	
Zr	6,0 ± 3,3	(17)	1,6 ± 1,1	(13)	n.d.	
Pb	42 ± 56	(23)	29 ± 32	(25)	16 ± 15	(25)

über den Meßzeitraum gemittelte Konzentrationen der Einzelmessungen ± Standardabweichung (Anzahl der Meßwerte)

kursiv gesetzte Konzentrationen: siehe Kapitel 4.3.3

n.d.: nicht nachgewiesen

ZEITREIHEN

Als Beispiel für die mit dem Immissionsprobenahmesystem gesammelten Schwebstaubfraktionen und die daraus mit der TXRF quantitativ bestimmten Elemente werden hier die Zeitreihen der Schwefel- (Abbildung 4-5) und der Calcium-Konzentrationen (Abbildung 4-6) vorgestellt. Gezeigt sind jeweils die 3 Größenfraktionen PM 10, PM 2.5 und PM 1. Die am 14/11 und am 16/11 fehlenden Meßwerte für PM 10 sind durch Probleme bei der Probenvorbereitung verursacht.

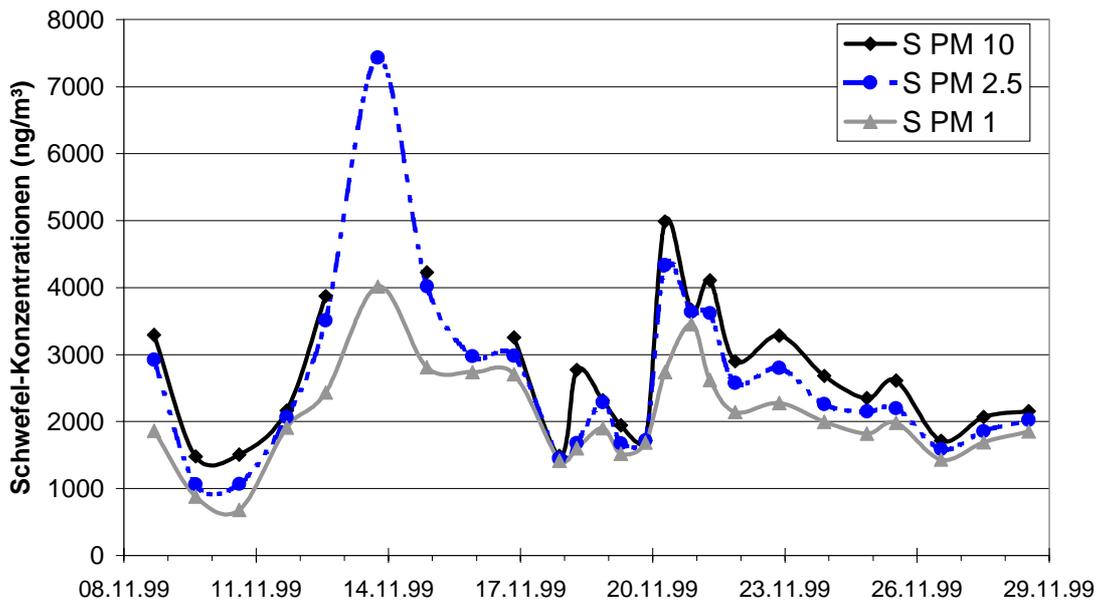


Abbildung 4-5: Zeitreihen der PM_x-Schwefel-Konzentrationen, bestimmt mit ISP/TXRF (Meßkampagne Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

Bei Schwefel findet sich der Großteil der PM 10-Masse bereits in der kleinsten Partikel-fraktion PM 1, die Korngrößenbereiche 1-2.5 µm bzw. 2.5-10 µm tragen nur noch wenig zur PM 10-Konzentration bei. Zu der Zeit der Tag/Nacht-Probenahme zwischen dem 18/11 und dem 21/11 lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Proben erkennen.

Ein anderes Bild ergibt sich beim Element Calcium. Hier ist nur sehr wenig der Partikelmasse im PM 1-Staub enthalten, einen größeren Beitrag liefert die intermediäre Größenfraktion und der Hauptanteil der PM 10-Fraktion befindet sich bei Calcium im sogenannten "coarse mode", d.h. im Grobstaub. Deutliche Unterschiede sieht man hier auch zwischen den tagsüber und nachts gesammelten Proben. Die Konzentrationsänderungen sind dabei für PM 10 am stärksten ausgeprägt, schwächer für PM 2.5 und bei PM 1 kaum zu erkennen.

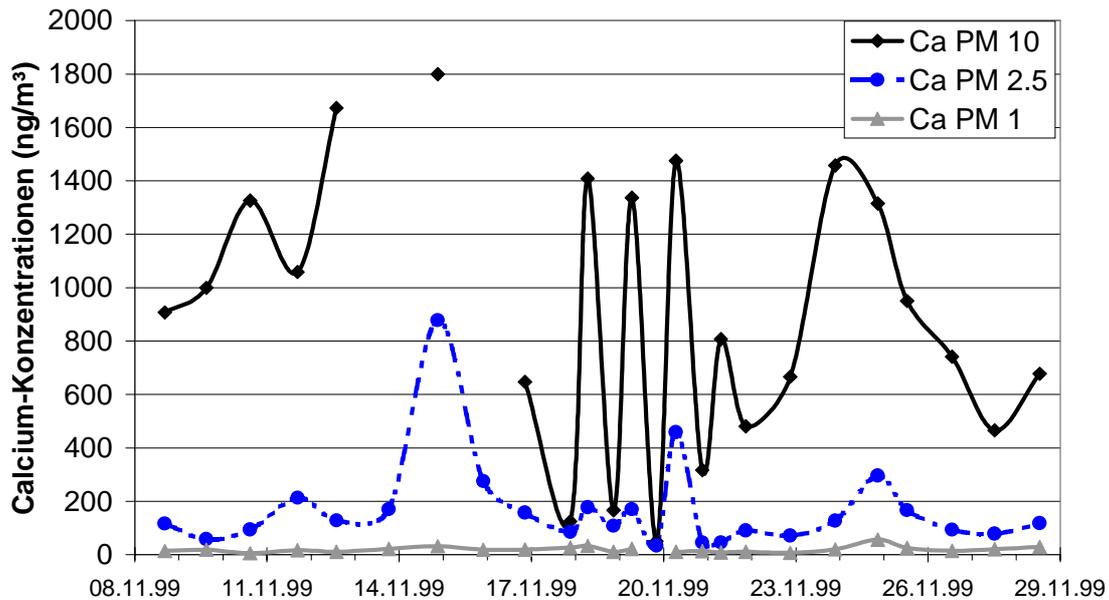


Abbildung 4-6: Zeitreihen der PM_x-Calcium-Konzentrationen, bestimmt mit ISP/TXRF (Meßkampagne Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

4.3 Diskussion zur analytischen Qualitätssicherung

4.3.1 Wiederholbarkeit der Einzelmessungen

ANALYSEN DER FILTERPROBEN

Da der Analytik der Filterproben Standardmethoden zugrunde liegen, wird hier auf Verfahrenskenngrößen nicht näher eingegangen, sondern auf die entsprechende Literatur verwiesen (siehe Kapitel 10.3). Sonstige Untersuchungen, die in Hinblick auf die analytische Qualitätssicherung durchgeführt wurden, sind im Anhang 10.7 aufgeführt.

MULTIELEMENTANALYTIK MITTELS TXRF

Die mit dem Immissionsprobenahmesystem während der Feldmessungen gesammelten Proben wurden zur Bestimmung der Elementgehalte mit der TXRF untersucht. Jede Probe wurde dabei zweimal analysiert. Tabelle 4-3 zeigt die mittleren prozentualen Standardabweichungen (STD PM_x) aus diesen Einzelmessungen für die analysierten Elemente. Die Standardabweichung, gemittelt über alle Elemente und Größenfraktionen, liegt bei $(3,2 \pm 1,2) \%$ und zeigt vergleichbare Werte wie Literaturdaten mit Standardabweichungen zwischen 1-10 % für die einzelnen Elemente [41].

Aus der Tabelle geht auch die Abhängigkeit der Standardabweichung von Elementkonzentration und Nachweisgrenze des TXRF-Gerätes hervor [41]: Eisen beispielsweise, das in sehr

hohen Konzentrationen in der Probe vorlag (vgl. Tabelle 4-2) und mit TXRF sehr gut nachgewiesen werden kann (vgl. Abbildung 10-4), zeigt mit 1,3 % die niedrigste mittlere Standardabweichung der Einzelmessungen. Bei Elementen wie Phosphor oder Rubidium dagegen, deren Nachweisgrenze für die Bestimmung mit TXRF relativ hoch liegt bzw. die nur in sehr geringen Konzentrationen analysiert wurden, ist die Wiederholbarkeit mit einer Standardabweichung von mehr als 5 % deutlich schlechter.

Die durchschnittlichen Standardabweichungen der Einzelmessungen, aufgliedert in die Partikelgrößen 10-2.5 µm, 2.5-1.0 µm, 1.0-0 µm, berechneten sich einheitlich zu 3,1 %, 3,1 % und 3,1 %.

Dies bedeutet, daß die Wiederholbarkeit der Elementanalytik mit TXRF weder eine Abhängigkeit vom Sammelverfahren (Impaktion der Partikel auf Vaseline-beschichteten Probenträgern bzw. elektrostatische Abscheidung) noch von der Partikelgröße zeigt, d.h. die mittleren Standardabweichungen der Einzelmessungen unterscheiden sich nicht, ob "grobe" Partikel 10-2.5 µm, die intermediäre Fraktion 2.5-1.0 µm oder submikrone Partikel < 1.0 µm analysiert wurden. Diese Ergebnisse sind damit eine gute Bestätigung für den Einsatz des Immissionsprobenahmesystems zur Partikelsammlung und anschließenden Messung mit TXRF.

Tabelle 4-3: Mittlere prozentuale Standardabweichungen (STD) der TXRF-Einzelmessungen

Element	STD (PM _x)	Element	STD (PM _x)
Si	3,8	Fe	1,3
P	5,7	Ni	3,1
S	2,9	Cu	1,7
Cl	3,5	Zn	1,4
K	3,0	Br	5,2
Ca	2,5	Rb	5,3
Ti	3,4	Sr	3,2
Cr	3,1	Zr	4,6
Mn	3,0	Pb	2,2
		Ø Elemente	3,2 ± 1,2

Bei der sonst üblichen Probenahme auf Filtern mit nachfolgendem Aufschluß und Vermessen eines Aliquots wird bei der Bestimmung jeweils nur ein Teil der Probe untersucht, wobei aber die Aufschlußlösung(en) normalerweise für mehrfache Messungen genutzt werden können. Die bei dieser Vorgehensweise erzielten Standardabweichungen der Einzelmessungen sind aufgrund der höheren Anzahl an Analysenschritten höher - im Vergleich zu den in Tabelle 4-3 dargestellten Werten der ISP-Proben lagen die mittleren Standardabweichungen der Aliquots

einer Aufschlußlösung der NIST-Probe (siehe Kapitel 3.3.4) bei durchschnittlich 5,5 %, die Standardabweichungen aus unterschiedlichen Aufschlüssen beliefen sich auf 6,4 %.

Der Vorteil der Probenahme mit dem ISP besteht u.a. darin, daß die gesamte Probe praktisch ohne Vorbereitung analysiert werden kann. Dies bringt jedoch den Nachteil mit sich, daß keine klassische Doppelbestimmung durchgeführt werden kann. Daher wurden im Verlauf dieser Arbeit unterschiedliche Methoden wie beispielsweise die Kalibrierung (siehe Kapitel 3.2.2.3 und 3.2.3.3) und der Vergleich mit Literaturwerten und Ergebnissen der Filteranalytik (siehe Kapitel 4.3.3 und 4.3.5) eingesetzt, um die Qualität und Plausibilität der Meßdaten zu überprüfen und gewährleisten.

4.3.2 Verhältnisse Blindwerte/Meßwerte

Die in dieser Arbeit vorgestellten PM_x-(Inhaltsstoff-)Konzentrationen sind um die Blindwerte korrigiert, deren Bestimmung in Kapitel 4.2 beschrieben ist.

ANALYSEN DER FILTERPROBEN

Abbildung 4-7 zeigt den mittleren Prozentanteil der Blindwerte am Meßwert⁷ der Probe für die einzelnen untersuchten Staubinhaltsstoffe. "Q050" steht dabei für die Quarzfaserfilter mit einem Durchmesser von 50 mm, die in den KleinfILTERgeräten (LVS) zur Sammlung von PM 10 eingesetzt wurden. "Q150" sind die Quarzfaserfilter mit 150 mm Durchmesser, die in den Digital-Geräten (HVS) für PM 1 und PM 2.5 verwendet wurden. Im Diagramm sind die Substanzklassen markiert, die jeweils gemeinsam mit Hilfe der Ionenchromatographie, Coulometrie, AAS bzw. HPLC analysiert wurden. Es wird deutlich, daß die Werte der großen Filter in den meisten Fällen unterhalb derjenigen der kleinen Filter liegen. Dies resultiert aus der Tatsache, daß die Q150-Filter zwar mehr Fläche liefern, aber in den HVS-Geräten mit einem ca. 10-fach höheren Volumenstrom eingesetzt wurden. Daher wurde auf diesen Filtern (deutlich) mehr Staubmasse gesammelt und das Verhältnis von Filterblindwert zum Probenwert weist niedrigere Werte auf. Lediglich bei Elementen wie Calcium oder Eisen, die hauptsächlich im Grobstaub vertreten sind, ist dieses Verhältnis für die großen Filter schlechter als für die kleinen, da mit den Q150 die feinen Staubfraktionen PM 1 und PM 2.5 bestimmt wurden. Für die meisten analysierten Substanzen betragen die Blindwerte im Verhältnis zum Meßwert der Probe weniger als 20%. Schlechtere Werte ergeben sich für Arsen, Zink und Eisen mit prozentualen Anteilen zwischen 20 % und 40%. Diese Ergebnisse zeigen, daß

⁷ Definition nach DIN 51 401 Teil 1 [68]

Quarzfaserfilter für die Elementanalytik nicht die optimale Lösung sind, aber aus den in Kapitel 10.3.2 dargestellten Gründen im vorliegenden Fall eingesetzt wurden. Probleme, die wahrscheinlich nicht nur auf das Filtermaterial zurückgehen, sondern zusätzlich durch Kontaminationen bei der chemischen Analytik im Labor⁸ verursacht sind, treten beim Nickel mit Verhältnissen von etwa 50 % bzw. 65 % auf.

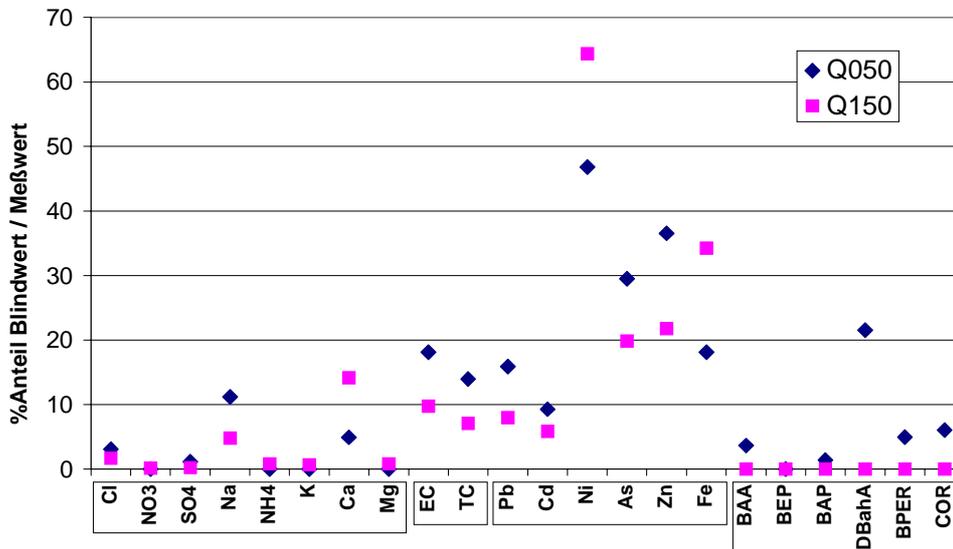


Abbildung 4-7: Mittlerer Prozentanteil der Filterblindwerte am Meßwert der Probe, Q150: Quarzfaserfilter 150 mm Ø (HVS), Q050: Quarzfaserfilter 50 mm Ø (LVS)

MULTIELEMENTANALYTIK MITTELS TXRF

Abbildung 4-8 zeigt den mittleren Prozentanteil der Blindwerte am Meßwert der Probe für die einzelnen Stufen des Immissionsprobenahmesystems. Die Werte betragen für die Größenfraktionen 2.5-1.0 µm und 1.0-0 µm in den meisten Fällen weniger als 10 % und liegen damit (deutlich) niedriger als die entsprechenden Filterblindwerte. Probleme mit sehr hohen Werten treten allerdings bei der Fraktion 10-2.5 µm auf. Darunter sind sowohl Elemente zu finden wie Chrom, das nur zu 20 % der PM 10-Masse in dieser Größenfraktion vorhanden war, als auch Elemente wie Zink, das zu 60 %/PM 10 im Grobstaub gefunden wurde. Daher scheint die Ursache in diesem Fall nicht bei geringen Konzentrationen des jeweiligen Elementes in dieser Größenfraktion zu liegen. Da die Proben der Stufen 1.0-0 µm (unbeschichteter Probenträger, elektrostatische Abscheidung) und 2.5-1.0 µm (mit Vaseline beschichteter Probenträger, Abscheidung durch Impaktion) niedrige Blindwerte im Vergleich zu den Probenwerten aufweisen, ist das Problem bei der groben Partikelfraktion offensichtlich auch nicht in der Art der Probensammlung zu suchen. Wahrscheinlich ist vielmehr, daß beim

⁸ Herr Dr. Gladtko, LUA NRW, persönliche Mitteilung

Anschluß des Impaktors an den Probenahmekopf und dem Verschrauben des Probenahmerohres Metallabrieb stattfand und daraus Kontaminationen des ersten Probenträgers im Probenahmesystem resultierten. Beim zukünftigen Einsatz des Immissionsprobenahmesystems bei Feldmessungen sind daher entsprechende Maßnahmen zur Reduktion dieser Kontaminationen zu ergreifen, beispielsweise der Einsatz eines ematalisierten Probenahmerohres und die Verwendung von Kunststoff zur Verschraubung.

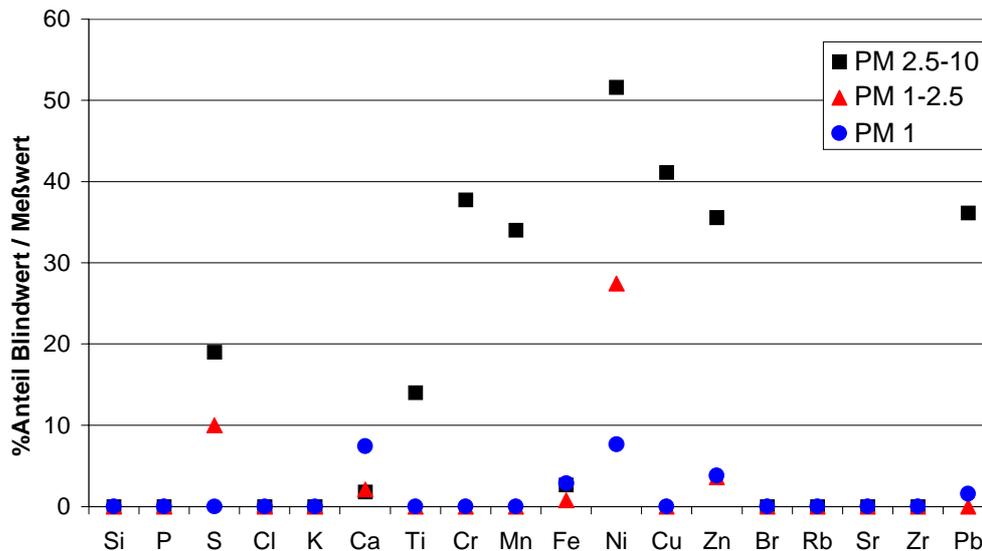


Abbildung 4-8: Mittlerer Prozentanteil der Blindwerte am Probenwert der einzelnen Stufen des Immissionsprobenahmesystems

4.3.3 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen für die Inhaltsstoffanalytik von den Filtern der manuellen Filtriersammler bzw. die Elementanalytik mit ISP/TXRF wurden gemäß DIN 32 645 [69] aus der dreifachen Standardabweichung der Feldblindwerte (siehe Kapitel 4.2) bestimmt.

ANALYSEN DER FILTERPROBEN

Tabelle 4-4 faßt die absoluten Nachweisgrenzen für die Analysen der Filterproben zusammen. Die Werte für die kleinen Quarzfaserfilter Q050 beziehen sich auf die Analytik der PM 10-Fraktion, die Werte der großen Filter Q150 auf die Partikelfraktionen PM 2.5 und PM 1. Zur Ermittlung der relativen Nachweisgrenzen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. ng/m^3) sind die angegebenen Werte mit dem Volumenstrom (38,3 l/min PM 10, 500 l/min PM 2.5, 385 l/min PM 1) und der Sammelzeit zu multiplizieren.

Die absoluten Nachweisgrenzen liegen bei den Q150-Filtern im Vergleich zu Q050 zwar meist (deutlich) höher, aufgrund des höheren Volumenstromes und der damit auf dem Filter abgeschiedenen Partikelmasse stellt dies jedoch kein Problem dar. Probleme mit Werten un-

terhalb der Nachweisgrenze spielten fast ausschließlich für die analysierten Metalle eine Rolle. Die Anzahl der Werte unterhalb der Nachweisgrenze lag für die feinste Fraktion PM 1 zwar etwas höher als bei PM 2.5, es zeigte sich jedoch deutlich der Vorteil des Einsatzes der High-Volume Sampler gegenüber den Kleinfiltergeräten zur Sammlung von PM 10.

Die Werte, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen, wurden zwar in die Datenauswertung mit einbezogen, um – insbesondere bei Cadmium und Arsen – eine relativ große Datenmenge zur Verfügung zu haben. Sie sind aber in den entsprechenden Tabellen der Datensätze besonders markiert, so daß keine falschen Aussagen aufgrund dieser Werte für die weitere Dateninterpretation entstehen.

Tabelle 4-4: Absolute Nachweisgrenzen (NWG) in µg/Filter bzw. ng/Filter, bestimmt für die manuellen Filtriersammler (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

Inhaltsstoff	NWG Q050	NWG Q150	Inhaltsstoff	NWG Q050	NWG Q150
Cl ⁻ [µg]	0,18	0,13	Pb [ng]	191	819
NO ₃ ⁻ [µg]	n.d.	0,30	Cd [ng]	7,4	67,7
SO ₄ ²⁻ [µg]	0,54	0,40	Ni [ng]	158,4	743
Na ⁺ [µg]	0,36	0,07	As [ng]	49,2	346
NH ₄ ⁺ [µg]	n.d.	0,39	Zn [µg]	0,52	6,9
K ⁺ [µg]	n.d.	0,03	Fe [µg]	1,8	35,3
Ca ²⁺ [µg]	0,27	0,25	BAA [ng]	7,3	n.d.
Mg ²⁺ [µg]	n.d.	n.d.	BEP [ng]	0,0	n.d.
EC [µg]	32,9	69,2	BAP [ng]	9,0	n.d.
TC [µg]	18,2	41,7	DBA [ng]	4,6	n.d.
			BPER [ng]	1,2	n.d.
			COR [ng]	23,9	n.d.

n.d.: nicht nachgewiesen; NWG berechnet nach DIN 32 645 [69]

Q050: Quarzfaserfilter 50 mm Ø (LVS PM 10), Q150: Quarzfaserfilter 150 mm Ø (HVS PM 2.5 und PM 1)

MULTIELEMENTANALYTIK MITTELS TXRF

Tabelle 4-5 zeigt die für die Sammlung mit dem ISP und die Multielementanalytik mit TXRF bestimmten Nachweisgrenzen für die einzelnen Stufen des Probenahmesystems. Dabei wird deutlich, daß die meisten Elemente bei den "Blindwertträgern" der Stufen 2.5-1 µm und 1-0 µm nicht nachgewiesen wurden und das Problem der hohen Nachweisgrenzen für die Stufe 10-2.5 µm nicht auf die Probenträger selbst (bzw. deren Vorbereitung zur Probenahme) zurückgeht, sondern auf Probleme bei der Handhabung. Die Ursachen dafür (Kontamination des ersten Probenträgers im System aufgrund der Verschraubung) wurden bereits im Kapitel 4.3.3 diskutiert und Abhilfemaßnahmen vorgeschlagen. Der Grund, daß bei Schwefel für die Stufen

10-2.5 µm und 2.5-1 µm einige Werte unterhalb der Nachweisgrenze lagen, könnte eventuell (neben der geringen Konzentrationen dieses Elementes in diesen Größenfraktionen) teilweise an der Beschichtung mit Vaseline liegen, die nochmals zu überprüfen ist.

Tabelle 4-5: Absolute Nachweisgrenzen (NWG) in ng/Probenträger, bestimmt für die einzelnen Stufen des ISP (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

	NWG PM 10-2.5	NWG PM 2.5-1	NWG PM 1
Si	n.d.	0,0	n.d.
P	n.d.	n.d.	n.d.
S	336	152,2	n.d.
Cl	n.d.	n.d.	n.d.
K	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	71,0	5,5	9,4
Ti	62,1	n.d.	n.d.
Cr	117,2	n.d.	n.d.
Mn	55,5	n.d.	n.d.
Fe	524	7,1	2,5
Ni	77,4	0,6	0,1
Cu	477	1,1	n.d.
Zn	676	2,4	2,0
Br	0,3	n.d.	n.d.
Rb	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	n.d.	n.d.	n.d.
Zr	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	50,3	0,3	0,4

n.d.: nicht nachgewiesen; NWG berechnet nach DIN 32 645 [69]
Volumenstrom ISP: 1 l/min

Ein Vergleich zeigt, daß die mit ISP/TXRF erzielten Nachweisgrenzen mit Ausnahme der "Grobstaub-Stufe" im Bereich oder unterhalb der in der Literatur veröffentlichten Werte liegen [41], [70], [71].

Wie bei der Filteranalytik wurden auch hier die Werte unterhalb der Nachweisgrenzen "unter besonderer Vorsicht" in die weitere Auswertung mit einbezogen. Die PM 10-Konzentrationen der Metalle beispielsweise, bei denen erhebliche Probleme aufgrund eines Großteils der Analysenwerte unterhalb der Nachweisgrenze auftraten, sind in Tabelle 4-2 kursiv gesetzt und nur als halbquantitative Werte zu betrachten.

Insgesamt läßt sich aber sagen, daß die in dieser Meßkampagne aufgetretenen Probleme beim Einsatz von ISP/TXRF mit recht wenig Aufwand in den Griff zu bekommen sind. Im Gegen-

satz dazu läßt sich bei der Filteranalytik eine Reduzierung der Nachweisgrenzen, die insbesondere für die Metallanalytik wichtig wäre, nur über den Einsatz eines anderen Filtermaterials erreichen, was aber aus praktischen Gründen (siehe Kapitel 10.3.2) nur schwer umzusetzen ist.

4.3.4 Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen eingesetzten Sammel- und Analysetechniken

Unter den analysierten Inhaltsstoffen befanden sich einige Elemente, die sowohl von den Filtern als auch mit ISP/TXRF bestimmt wurden. Dazu zählten Blei, Nickel, Zink und Eisen, die nach dem Naßaufschluß mit der AAS vermessen wurden, sowie Chlor bzw. Chlorid, Schwefel bzw. Sulfat, Kalium und Calcium, die nach der Extraktion mittels Ionenchromatographie quantifiziert wurden.

Für Zeiträume mit gleichen Probenahmezeiten wurden die Abweichungen zwischen den beiden Werten bestimmt. Dazu wurden zunächst die Abweichungen für jeden einzelnen Meßwert nach

$$\text{Verhältnis} = \frac{c_{\text{AAS/IC}}}{c_{\text{TXRF}}} \qquad \text{Gl. 4-1}$$

mit

$c_{\text{AAS/IC}}$: Konzentration der mit Atomabsorptionsspektrometrie bzw. Ionenchromatographie analysierten Filter

c_{TXRF} : Konzentration der mit TXRF analysierten ISP-Proben

bestimmt. Aus den Abweichungen der Einzelwerte wurde dann für jedes Element der Mittelwert für den betrachteten Meßzeitraum gebildet. Abbildung 4-9 zeigt die berechneten Mittelwerte und Standardabweichungen für Filtriersammler/Filteranalytik bzw. ISP/TXRF.

Der Vergleich zeigt keine Tendenzen für die einzelnen Partikelgrößenfraktionen bzw. Elemente⁹, die auf eine systematische Über- oder Unterbestimmung der mit ISP/TXRF im Vergleich zur Filteranalytik bestimmten Konzentrationen hinweisen, so daß die Abweichungen im Bereich der analytischen Ungenauigkeit zu suchen sind.

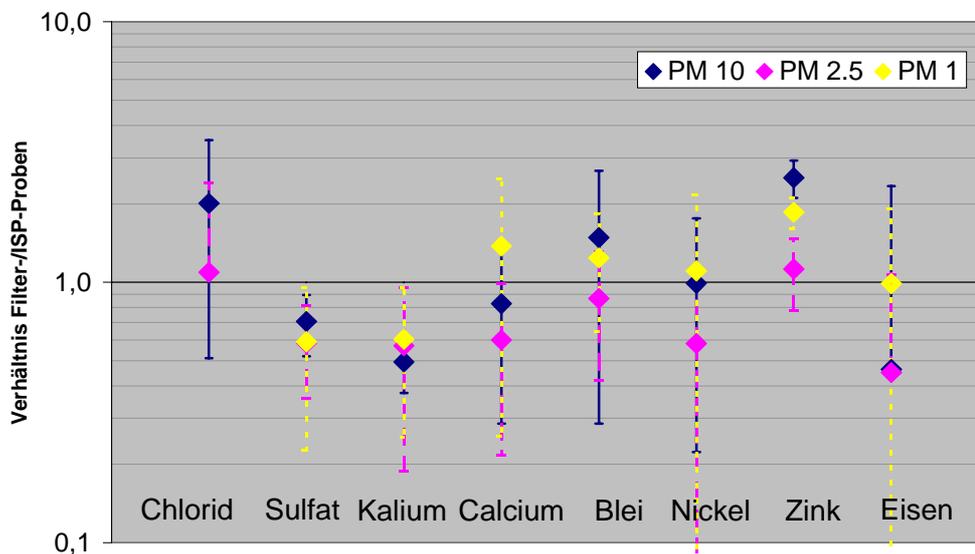
In diesem Zusammenhang ist außerdem nochmals darauf hinzuweisen, daß die Inhaltsstoffe mit unterschiedlichen Analysetechniken bestimmt wurden. Während mit den ISP/TXRF-Proben sozusagen eine Feststoffanalytik durchgeführt wurde, sind die AAS-Daten aus dem

⁹ mit Ausnahme von Kalium, dessen Effizienzfaktor nochmals überprüft werden sollte

Filteraufschluß und die Ionenchromatographie-Werte aus der Extraktionslösung des Staubes heraus bestimmt. Das bedeutet beispielsweise, daß mit der Ionenchromatographie Sulfat bestimmt wurde, mit der TXRF dagegen das Element Schwefel, dessen Gehalt dann auf Sulfat umgerechnet wurde. Untersuchungen von Polissar et al. [72] zeigten zwar, daß die Annahme zulässig ist, daß der in Aerosolpartikeln analysierte Schwefel vollständig als Sulfat vorliegt. Da im vorliegenden Fall das aus der TXRF-Schwefel-Analytik berechnete Sulfat grundsätzlich höher liegt als das mit Ionenchromatographie bestimmte, stellt sich jedoch die Frage, ob diese Annahme auch hier korrekt ist.

Weiterhin wurde von den Filtern das lösliche Calcium gemessen, mit der TXRF dagegen der Gesamtgehalt an Calcium. In den gröberen Staubfraktionen wurde mit ISP/TXRF mehr Calcium bestimmt als von den Filterproben. Dies kann darin begründet sein, daß schwerlösliche Verbindungen wie beispielsweise Calciumcarbonat (siehe auch Kapitel 10.8.4) von den ISP-Proben analysiert werden konnten, während sie bei den Filterproben nur teilweise erfaßt wurden.

Schließlich ist noch anzumerken, daß die Werte der PM 10-Fraktion der ISP-Proben für Blei, Nickel und Zink zum großen Teil unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Aus der Grafik geht hervor, daß Zink und Blei im Vergleich zur Filteranalytik niedrigere Werte zeigen.



Anzahl Wertepaare (PM 10/PM 2.5/PM 1): Cl (14/15/-); S/SO₄²⁻ (16/17/16); K (11/17/15); Ca (16/17/13); Pb (16/16/16); Ni (17/15/17); Zn (16/16/16); Fe (17/16/15)

Abbildung 4-9: Mittelwerte und Standardabweichungen der Verhältnisse Filter-/ISP-Proben für die einzelnen Partikelgrößenfraktionen (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

Von Stahlschmidt et al. [73] wurden an verschiedenen Standorten Parallelmessungen mit zwei gleichen PIXE-I-1-Impaktoren und anschließender TXRF-Analytik der abgeschiedenen Schwebstaubfraktionen durchgeführt. Die dabei ermittelten Abweichungen lagen in der glei-

chen Größenordnung wie bei den hier vorgestellten Daten¹⁰. Dabei ist aber noch zu beachten, daß bei dem zitierten Vergleich prinzipiell die gleichen Geräte und die gleiche Analysenmethode eingesetzt wurde. Bei dem hier durchgeführten Vergleich dagegen wurde mit unterschiedlichen Analysentechniken gearbeitet und Geräte verwendet, die die PM_x-Fraktionen mit unterschiedlichen Volumenströmen und mit unterschiedlichen Methoden abscheiden.

François et al. [71] berichten über Abweichungen zwischen den mit unterschiedlichen Geräten ermittelten Elementkonzentrationen mit Faktoren zwischen etwa 0,5 und 4. Bei Eltayeb et al. [74] finden sich Faktoren zwischen 0,5 und 1,7 für die Analytik mit XRF bzw. PIXE der gleichen Aerosolproben.

Berücksichtigt man diese Punkte, so ergibt sich insgesamt eine recht gute Vergleichbarkeit und damit eine Bestätigung der eingesetzten Verfahren hinsichtlich der PM_x-Stäube, die mit dem Immissionsprobenahmesystem gesammelt und mit der TXRF analysiert wurden und den Filterproben, die mit AAS bzw. Ionenchromatographie vermessen wurden.

4.3.5 Vergleich der ermittelten Elementkonzentrationen mit Literaturdaten

Tabelle 4-6 zeigt eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit mit der TXRF bestimmten Elementkonzentrationen mit Literaturdaten.

Zunächst fällt die große Spannweite der Konzentrationen der einzelnen Standorte auf, die sich im Einzelfall um mehr als den Faktor 100 unterscheiden. Die in Düsseldorf analysierten Werte sind etwa um den Faktor 2-20 höher als diejenigen, die in der TXRF-Literatur beschrieben sind. Diese Tatsache ist allerdings nicht verwunderlich, da der Großteil der Aerosolprobenahme und Analytik mit TXRF in Reinluftgebieten wie der Nordsee [75], [76] oder der hochalpinen Station Jungfrauoch [15] durchgeführt wurde, wohingegen die Meßkampagne in Düsseldorf an einem hochbelasteten Standort stattfand, an dem die Massenkonzentrationen ebenfalls höher lagen als an anderen Stationen. Auch an dem von Valkovic et al. [77] untersuchten ländlichen Standort in Österreich waren die Elementkonzentrationen vergleichsweise gering.

¹⁰ die Abweichungen wurden mit einer anderen Methode berechnet und sind daher hier nicht explizit angegeben

Tabelle 4-6: Vergleich der in dieser Arbeit mit der TXRF bestimmten Elementkonzentrationen mit Literaturdaten (Konzentrationen in ng/m³)

Method	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Zr	Pb	Masse	Fraktion	Ort	Lit.
TXRF	n.d.	226 ± 45	2087 ± 728	n.d.	139 ± 97	20 ± 11	9 ± 14	39 ± 31	19 ± 15	108 ± 52	5,9 ± 4,1	38 ± 74	36 ± 82	6,6 ± 4,0	n.d.	0,7 ± 1,0	n.d.	16 ± 15	25006 ± 7004	PM 1	Düsseldorf	diese Arbeit
TXRF	200 ± 187	242 ± 149	2634 ±1311	239 ± 336	173 ± 131	170 ± 171	36 ± 49	52 ± 46	32 ± 27	767 ± 609	8,8 ± 7,0	64 ± 77	115 ± 180	7,9 ± 4,1	n.d.	2,2 ± 1,5	1,6 ± 1,1	29 ± 32	32003 ± 11001	PM 2.5	Düsseldorf	diese Arbeit
TXRF	841 ± 530	294 ± 197	2719 ± 957	643 ± 592	274 ± 136	907 ± 496	87 ± 84	65 ± 53	46 ± 34	2843 ± 1486	11,1 ± 8,6	102 ± 87	284 ± 428	8,8 ± 4,2	0,5 ± 0,9	7,1 ± 3,6	6,0 ± 3,3	42 ± 56	44009 ± 16009	PM 10	Düsseldorf	diese Arbeit
TXRF			81	37,4	33,9	19,5		4,4	1,6	37,5	2,0	0,5	2,0	0,5		0,1	0,7	7,6		PM 1	Nordsee	[75]
TXRF			107	98,4	38,6	33,5		4,5	1,9	58,5	2,1	0,5	2,3	0,9		0,4	1,0	7,7		PM 2	Nordsee	[75]
TXRF			179	530,4	57,3	72,7		4,8	2,7	119	2,7	0,7	3,0	3,2		0,8	1,3	7,8		PM 16	Nordsee	[75]
TXRF	2793 ±2815	49 ± 26	1294 ± 1380	2691 ± 2382	127 ± 103	322 ± 221	8 ± 7	9 ± 9	7 ± 9	436 ± 322	6 ± 4	16 ± 8	62 ± 42	10 ± 6	0,6 ± 0,4	0,9 ± 0,2		9 ± 6		TSP	Nordsee	[76]
TXRF			107	6,2	17	37	3,3		0,37	26		0,49	16	0,19	0,04	0,18	0,09	5,4		PM 16	Jungfrauoch, Schweiz	[15]
TXRF					133 ± 2		12,3 ± 0,5		7,3 ± 0,3	263 ± 1	1,1 ± 0,2	0,9 ± 0,2	23,6 ± 0,3		1,3 ± 0,2	2,1 ± 0,4		14 ± 0,4		TSP	Ländl. Stand- ort, Österreich	[77]
PIXE			800	190	76	74	5,0	2,8	8,4	88	1,5	2,4	24	2,8				21		PM 8	Ländl. Station, Schweden	[78]
INAA, (AAS)				349 ± 185	413 ± 180		19,6 ± 7,4	6,5 ± 3,5	14 ± 5	511 ± 201	10,2 ± 3,8	10,5 ± 3,7	149 ± 33	11 ± 3,5	0,8 ± 0,5			98 ± 35		TSP	Wohngebiet, Ispra, Italien	[79]
PIXE	287		802	59	58	62	13	12	25	94	6	15	11	9				11	11793	PM 1	Städt. Station, Wien, Öster- reich	[80]
PIXE	530		959	104	115	233	26	20	33	189	9	27	18	15				17	22753	PM 16	Städt. Station, Wien, Öster- reich	[80]

Tabelle 4-5 (Forts.): Vergleich der in dieser Arbeit mit der TXRF bestimmten Elementkonzentrationen mit Literaturdaten (Konzentrationen in ng/m³)

Method	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Zr	Pb	Masse	Fraktion	Ort	Lit.
PIXE	184		1973	20	277	78	3,9	1,8	4,5	120	2,1	4,1	32	7,4				40,0	23500	PM 2	Städt. Standort, Ungarn	[81]
PIXE	1397		2455	77	483	644	34	4,5	14,7	598	4,0	10,6	50	13,2				61,9	39750	PM 10	Städt. Standort, Ungarn	[81]
AAS								8,0	24	1290	21	12						25		PM 16	Veszprém, städt. Standort, Ungarn	[82]
AAS								3,4	21			51	190					184		TSP	Athen, Griechenland	[83]
AAS								12		577	5	20	183					145		TSP	Städt. Standort, Oporto, Portugal	[84]
IC, XRF	160		600		80	160				170		7	70					14	26700	PM 2.5	Rubidoux	[85]
IC, XRF	72		1100		67	32				52		8	16					4	11000	PM 2.5	Research Triangle Park	[85]
XRF	390 ± 440	7,4 ± 9,5	1600 ± 870	160 ± 230	240 ± 190	120 ± 110	15 ± 14	5,6 ± 8,3	6,9 ± 3,9	200 ± 150	15 ± 14	140 ± 180	110 ± 100	12 ± 6,2	0,6 ± 0,4	2,3 ± 2,7	0,8 ± 1,6	43 ± 27	39800 ± 32700	PM 2.5	Städt. Station, Bakersfield, USA	[86]
XRF	8210 ± 5920	69 ± 71	1970 ± 1270	420 ± 430	960 ± 540	1360 ± 900	150 ± 110	9,4 ± 5,8	36 ± 24	1790 ± 1200	17 ± 14	93 ± 103	100 ± 80	16 ± 7	4,9 ± 3,7	15 ± 9	3,4 ± 3,0	58 ± 34	82900 ± 54400	PM 10	Städt. Station, Bakersfield, USA	[86]
			3700	1500	850			20	83	2100	0,2	200	420	160						TSP	Holland, 1974	[87]
PIXE	13600	155	1120	880	1110	3400	630	8,0	100	5300	8,5	4,0	100	17	5,3	21		38		TSP	Khartoum, Sudan 1989	[74]
ICP/AAS				1179	535	777			18,3	532	4,1	125	108	13,3				69		PM 10	Hongkong, städtisch/industriell-beeinflußter Standort	[88]
IC, ICP, AAS				1628 ± 1549	458 ± 403	731 ± 731			15,9 ± 15,9		4,0 ± 4,6	147 ± 184	102 ± 106	15,1 ± 17,1				66 ± 55,9	55302 ± 27383	PM 10	Städt. Standort, Hongkong	[89]
AAS								503			83							609		TSP	Katowice, industriell beeinflüßter Standort, Polen 1989	[90]

Die Tabelle zeigt weiterhin Meßergebnisse unterschiedlicher Standorte weltweit, an denen Elementgehalte in Aerosolproben mit verschiedenen Methoden wie AAS, ICP, XRF, PIXE, INAA oder IC analysiert wurden. Die Meßstationen sind nach zunehmender anthropogener Belastung von ländlich über städtisch hin zu industriell beeinflussten Standorten angeordnet. Prinzipiell zeigen sich aufsteigende Konzentrationen, wie beispielsweise bei den Metallen Mangan, Nickel oder Blei. Bei anderen Elementen wie Silizium oder Chlor sind die Konzentrationen von der geographischen Situation der Station abhängig, wo beispielsweise viel Sand aufgewirbelt wird (Sudan, [74]), oder Seesalz zu hohen Chloridkonzentrationen beiträgt (Nordsee, [75], [76]).

Insgesamt läßt sich sagen, daß die Messungen am Verkehrsstandort in Düsseldorf im Vergleich zu anderen Standorten plausible Elementkonzentrationen liefern. Die Zusammenstellung zeigt aber auch, daß sich die ansonsten vorhandenen Daten zum großen Teil auf den Gesamtschwebstaub (TSP) beziehen oder mit mehrstufigen Kaskadenimpaktoren (PM 2, PM 16) gesammelt wurden. PM 10-, PM 2.5- oder insbesondere PM 1-Messungen einschließlich umfangreicher Elementanalytik wurden bislang kaum durchgeführt. Das neu entwickelte Immissionsprobenahmesystem bietet zusammen mit der TXRF eine gute Möglichkeit, diese Informationslücke zu schließen.

4.4 Diskussion zur Datenauswertung

4.4.1 Vergleich mit Grenzwerten

In der 1. Tochterrichtlinie [11] wird für die PM 10-Massenkonzentration ein Jahresgrenzwert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und ein Tagesgrenzwert von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ festgelegt. Letzterer darf nicht häufiger als 35 mal im Jahr überschritten werden. In einer früheren Version dieser europäischen Richtlinie waren auch Aktionsschwellenwerte für PM 2.5 vorgesehen. In der Veröffentlichung der Richtlinie wurden diese Grenzwerte jedoch gestrichen und orientierende Messungen von PM 2.5 vorgeschrieben. Die Meßkampagne an der Station in Düsseldorf ergab mittlere PM 10-Konzentrationen von $44,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Der Vergleich der TSP Werte aus dem Meßnetz des Landesumweltamtes zeigt für die Jahre 1992-1994 [91] stark um den Jahresmittelwert schwankende November-Monatsmittelwerte der TSP-Massenkonzentrationen. Auch unter Berücksichtigung des saisonalen Einflusses auf die PM 10-Massenkonzentrationen ist somit ein Überschreiten des Jahresgrenzwertes für die Station in Düsseldorf zu erwarten.

Aus den Zeitreihen der PM_x-Massenkonzentrationen (siehe Abbildung 4-4) läßt sich entnehmen, daß 11 von den 32 PM 10-Meßwerten den Tagesgrenzwert von 50 µg/m³ überschreiten. Bei einer Hochrechnung auf ein Jahr würden sich damit 125 Überschreitungen des Grenzwertes ergeben. Auch wenn diese Zahlen nur auf Abschätzungen beruhen, so zeigt sich doch, daß die zulässige Anzahl von 35 Überschreitungen des Tagesgrenzwertes bei weitem überschritten werden wird. Somit ergibt sich nach der 1. Tochterrichtlinie [11] die Notwendigkeit zur Erstellung von sogenannten "Aktionsplänen", die Maßnahmen zur Reduzierung der Massenkonzentrationen beinhalten.

Als einziger Inhaltsstoff ist in der Richtlinie [11] die Konzentration an Blei mit einem Jahresgrenzwert von 0,5 µg/m³ geregelt. Mit Konzentrationen von 0,04 µg/m³, die an der Verkehrsstation gemessen wurden (vgl. Tabelle 4-1), ist in diesem Fall aber nicht mit einem Überschreiten der maximal erlaubten Konzentrationen zu rechnen.

Mit Grenzwerten für Nickel, Cadmium, Arsen und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Benzo(a)pyren als Leitkomponente werden in einer 4. Tochterrichtlinie zur Rahmenrichtlinie [10] zur Zeit die Luftqualitätsziele weiterer Inhaltsstoffe bearbeitet. Aktuelle nationale Grenzwerte sind für Cadmium mit einem Jahresmittelwert von 40 ng/m³ in der TA Luft [92] und von 8 µg/m³ für Ruß (elementaren Kohlenstoff) in der 23. BImSchV [93] festgelegt. Mit den "Beurteilungsmaßstäben für krebserzeugende Verbindungen" [94] des LAI (Länderausschuß für Immissionsschutz) existieren weiterhin Zielwerte mit maximalen Konzentrationen von 1,7 ng/m³ Cadmium, 1,1 ng/m³ Dieselruß, 5 ng/m³ Arsen, 10 ng/m³ Nickel und 1,3 ng/m³ Benzo(a)pyren.

Die in Düsseldorf gemessenen PM 10-Konzentrationen lagen bei durchschnittlich 0,7 ng/m³ Cadmium, 6,5 µg/m³ Ruß, 2,2 ng/m³ Arsen, 9,5 ng/m³ Nickel und 1,9 ng/m³ Benzo(a)pyren (vgl. Tabelle 4-1). Damit wird der Grenzwert für Cadmium deutlich unterschritten, und auch der Grenzwert für Ruß wird selbst an der Verkehrsmeßstation nicht erreicht. Bezüglich der "Zielwerte" liegen jedoch nur Cadmium, Arsen und gerade noch Nickel unterhalb der maximalen Konzentrationen, während Ruß und Benzo(a)pyren die empfohlenen Werte um 591 % bzw. 146 % überschreiten.

Zu beachten bei diesem Vergleich ist jedoch, daß die zur Zeit gültigen nationalen Vorschriften und Empfehlungen der Inhaltsstoffkonzentrationen auf dem Gesamtschwebstaub (TSP) beruhen, während sich die gemessenen Konzentrationen und die in der Tochterrichtlinie [11] festgelegten Grenzwerte auf die Partikelfraktion PM 10 beziehen.

4.4.2 Chemische Zusammensetzung der Immissionsstäube

In Hinblick auf eine genaue Charakterisierung der Immissionsstäube und die daraus gewonnenen Informationen über Quellbeiträge, die insbesondere zur Erstellung der oben genannten "Maßnahmepläne" essentielle Voraussetzung sind, werden auch unbedingt Informationen über die chemische Zusammensetzung der Partikelfraktionen benötigt.

Mit der TXRF als Multielementanalytik werden zwar die Konzentrationen sehr vieler Inhaltsstoffe bestimmt, bezogen auf die Staubmasse wird dabei mit 11 % der PM 1-Konzentrationen und 20 % an PM 10¹¹ aber nur ein relativ geringer Anteil erfaßt, da mit der eingesetzten TXRF nur Elemente \geq Silizium bestimmt werden. Viele der Komponenten des Immissionsstaubes, die wie elementarer und organischer Kohlenstoff oder die sekundären ionischen Inhaltsstoffe Nitrat, (Sulfat) und Ammonium einen Großteil zur Schwebstaubmasse beitragen, sind jedoch aus Elementen niedriger Ordnungszahlen aufgebaut.

Daher wurden die mittleren Zusammensetzungen der PM_x-Immissionsstäube am Verkehrsstandort in Düsseldorf über die von den analysierten Filtern erhaltenen Daten berechnet. In Abbildung 4-10 sind die "Filterkuchen" der einzelnen Größenfraktionen wiedergegeben.

Die chemische Analytik zeigt, daß sich die Immissionsstäube am untersuchten Standort fast zur Hälfte aus den kohlenstoffhaltigen Inhaltsstoffen, d.h. elementarem Kohlenstoff (elemental carbon, EC) und organischem Kohlenstoff (organic carbon, OC) zusammensetzen. Letzterer wird als "organic matter" (OM) angegeben, d.h. der OC-Analysenwert wird mit dem Faktor 1,4 gewichtet, um die nicht bestimmten Anteile an Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff etc. zu berücksichtigen [95].

Einen entscheidenden Beitrag von etwa einem Drittel liefern auch die ionischen Bestandteile Nitrat, Sulfat und Ammonium. Die übrigen Ionen Chlorid, Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium spielen für die Staubmasse ebenso wie die Metalle Blei, Cadmium, Nickel, Arsen, Zink und Eisen keine größere Rolle, allerdings liegt der Anteil einiger Elemente wie beispielsweise Eisen und Calcium in der PM 10-Fraktion um ein Vielfaches höher als im PM 1-Staub.

Weiterhin bleibt mit etwa 20 % ein nicht unerheblicher Anteil an der Gesamtmasse, der mit den eingesetzten Methoden der Filteranalytik nicht identifiziert werden konnte. Dieser setzt

¹¹ Berechnet aus der Summe der Elementkonzentrationen (Tabelle 4-2) und den PM_x-Massenkonzentrationen (Tabelle 4-1)

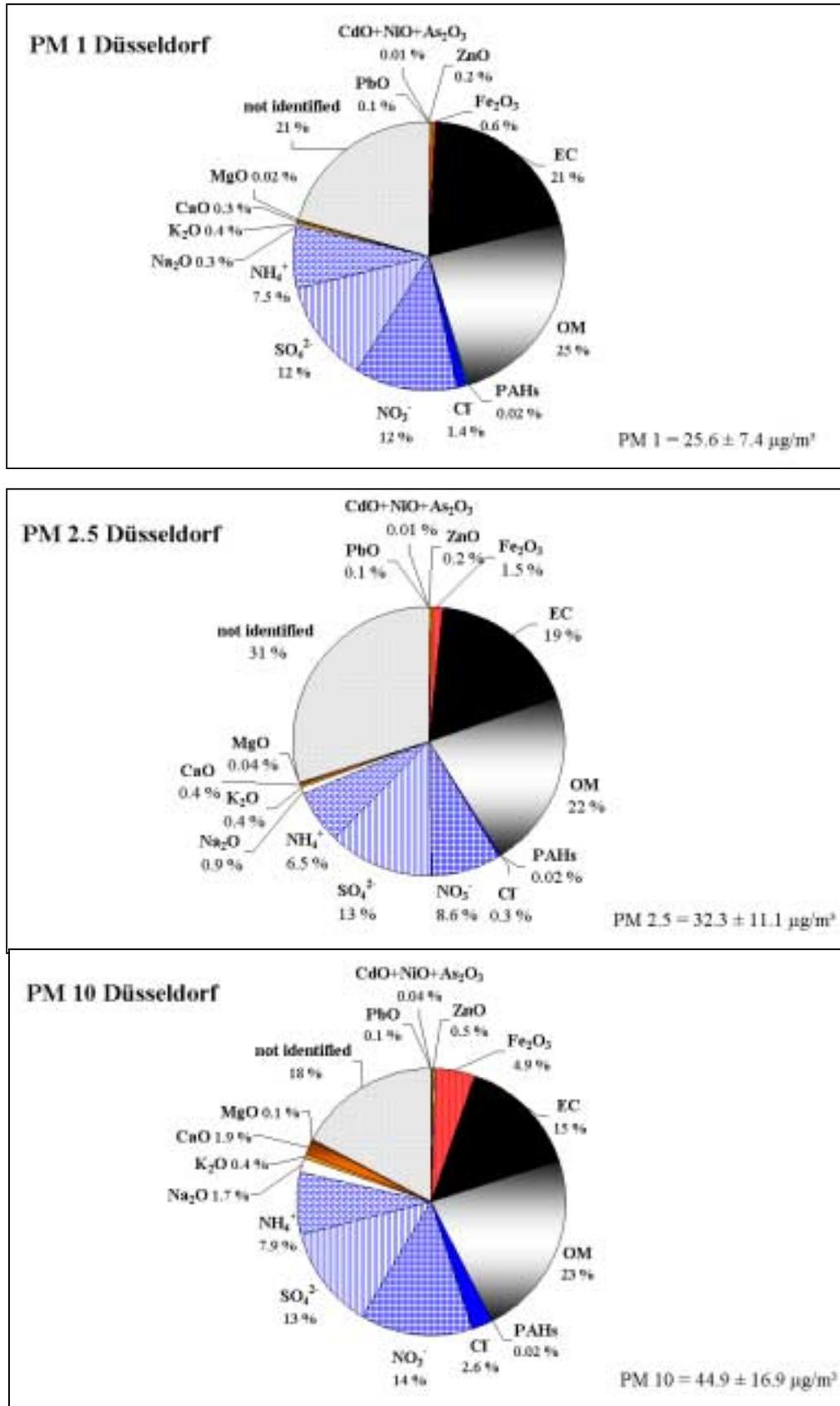


Abbildung 4-10: Chemische Zusammensetzung der PM_x-Fraktionen an der Verkehrsstation Düsseldorf (08/11-30/11/99)

sich vermutlich vorwiegend aus Aluminium, Silizium und Wasser zusammen. Bezieht man das in der PM 10-Fraktion mit TXRF analysierte Silizium auf die Massenkonzentration, so ergibt sich an diesem Standort ein Beitrag von etwa 2,1 %. Ausgedrückt als SiO_2 sind dies 4,4 % an der PM 10-Masse.

Vergleicht man die Partikelgrößenfraktionen, so stellt man einige Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung fest. So nimmt beispielsweise der Anteil an elementarem Kohlenstoff von der PM 10- zur PM 1-Fraktion hin zu. Das bedeutet, daß zu den kleineren Partikeln hin denjenigen Quellen, die beispielsweise Ruß emittieren, eine immer größere Bedeutung zukommt.

Deutliche Unterschiede zeigen sich auch, wenn die Ergebnisse von weiteren Meßkampagnen, die im Rahmen der Untersuchungen zur Immissionsbelastung hinsichtlich der neuen Partikelstandards PM 10 und PM 2.5 an unterschiedlichen Standorten im Ruhrgebiet durchgeführt wurden [96], vergleichend herangezogen werden:

Im Gegensatz zum Standort Düsseldorf, an dem der Anteil an Gesamtkohlenstoff (TC) bei fast der Hälfte der Partikelmasse lag, wurden an einer ländlichen Station (Voerde-Spellen) etwa 20 % TC und 25-30 % TC an den städtischen Stationen Oberhausen und Duisburg gefunden. Während für die PM 2.5-Fraktionen die EC-Anteile in Spellen und Oberhausen um die 6 % betragen, lag der Anteil von elementarem Kohlenstoff in Duisburg mit über 9 % deutlich höher und erreichte an der Verkehrsstation 18 %.

Ein unterschiedliches Bild zwischen den Meßstationen zeigte sich auch bei den sekundären Partikelbestandteilen Nitrat, Sulfat und Ammonium, die zur PM 2.5-Partikelmasse bis auf den Verkehrsstandort in Düsseldorf zu mehr als einem Drittel und in Spellen sogar zur Hälfte der Staubmasse beitrugen. Tendenziell etwas geringere Gehalte wurden in der PM 10-Fraktion gefunden, wobei aber auch hier die Massenanteile bei etwa einem Drittel lagen.

Die Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe trugen zwar nicht zur Masse bei, verdeutlichen aber auch die unterschiedlichen Belastungen der Standorte und lagen mit etwa 0,02 % an den städtischen und der Verkehrsstation um einen Faktor 10 höher als an der ländlichen Station Spellen.

Die chemische Zusammensetzung der PM_x-Aerosole bzw. der Vergleich unterschiedlicher Standorte gibt zusammen mit den Massenkonzentrationen bereits wichtige Informationen zur jeweiligen Belastungssituation. Weiterhin beinhalten diese Daten erste Hinweise auf die zu den Schwebstaubkonzentrationen beitragenden Quellen. Weiterführende Auswertemethoden, für die die hier diskutierten Daten notwendige Voraussetzung sind, werden in Kapitel 5 erläutert.

Die diskutierte chemische Zusammensetzung der PM 1, PM 2.5- und PM 10-Fraktion bezieht sich auf die mittlere Zusammensetzung während der Meßkampagne. Weitere wichtige Informationen ergeben sich, wenn man den Beitrag der Schwebstaubkomponenten zur Gesamtmasse für Tage hoher Aerosolkonzentrationen betrachtet. Diese Untersuchungen, die für den Standort Düsseldorf noch fertigzustellen sind, wurden für die oben genannten Meßkampagnen mit Hilfe von meteorologischen Daten und Rückwärtstrajektorien der Luftmassen bereits durchgeführt [96] und zeigen unterschiedliche Episodentypen, die zu hohen Partikelbelastungen beitragen.

4.4.3 Verhältnisse der Massen- und Inhaltsstoffkonzentrationen der einzelnen Partikelgrößenfraktionen

Hilfreich zur Charakterisierung der Belastungssituation der unterschiedlichen Standorte bzw. zur Quellenzuordnung sind auch die Verhältnisse, in denen die einzelnen Inhaltsstoffe in den jeweiligen Korngrößenfraktionen vorliegen. Abbildung 1-1 verdeutlichte bereits die Korngrößenverteilung atmosphärischer Aerosole sowie die unterschiedlichen Entstehungsprozesse. Abbildung 10-7 im Anhang zeigt die PM 2.5/PM 10- und PM 1/PM 10-Verhältnisse der Inhaltsstoffe, die für die Meßkampagne in Düsseldorf von den Filtern der manuellen Filtrier-sammler bestimmt wurden.

Die mittleren PM_x/PM 10-Verhältnisse für die mit der TXRF-Analytik bestimmten Elemente sind nachfolgend dargestellt. Abbildung 4-11 zeigt den Anteil der Partikelgrößen 0-1 µm, 1-2.5 µm und 2.5-10 µm an der PM 10-Fraktion, angeordnet nach absteigendem Feinstaubgehalt.

Auch hier zeigen sich Inhaltsstoffe wie Schwefel, die sich als durch Gas-zu-Partikel-Umwandlung gebildetes Sulfat hauptsächlich in der Feinstaubfraktion finden. Bei Kalium deutet sich eine bimodale Verteilung an, d.h. es findet sich ein Peak sowohl im Feinstaub als auch im Grobstaub, während im intermediären Bereich 1-2.5 µm ein Minimum vorliegt. Inhaltsstoffe, die dagegen fast ausschließlich im Grobstaub gefunden wurden, sind beispielsweise die Elemente Zirkonium und Silizium, das durch die Aufwirbelung durch Wind und Straßenverkehr eingetragen wird.

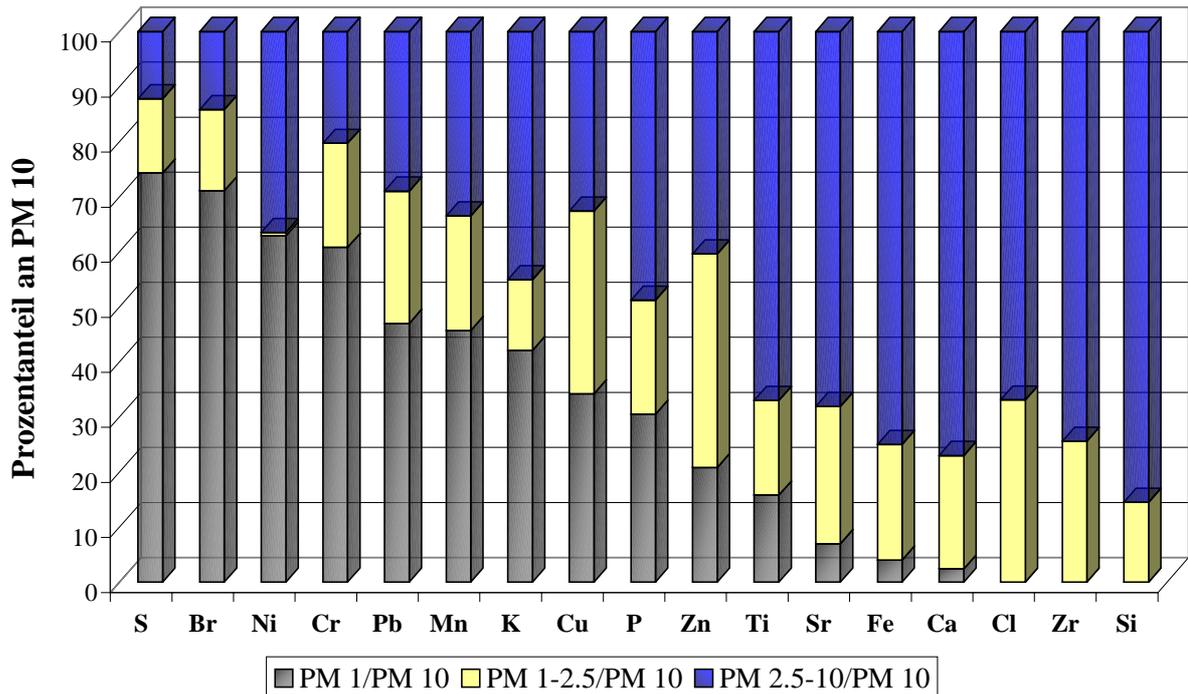


Abbildung 4-11: Prozentanteil der einzelnen Größenfraktionen an PM 10 (Elementanalytik mit TXRF, Düsseldorf 08/11-29/11/99)

4.4.4 Tag-/Nacht-Variationen der Massen- und Inhaltsstoffkonzentrationen der einzelnen Partikelgrößenfraktionen

Neben den Standard-24-Stunden-Proben konnten mit den neu entwickelten Geräten auch solche mit kürzeren Sammelzeiten erfolgreich analysiert werden. Während der Meßkampagne in Düsseldorf wurden Messungen von 6 Uhr morgens bis 8 Uhr abends bzw. 8 Uhr abends bis 6 Uhr am nächsten Morgen durchgeführt, um Tag-Nacht-Variationen der Inhaltsstoffe zu untersuchen¹². Diese Untersuchungen ermöglichen Studien z.B. des Verkehrsbeitrages, da das Verkehrsaufkommen während der Nacht deutlich geringer als am Tage ist.

In Abbildung 4-6, in der die Zeitreihen der Calcium-Konzentrationen dargestellt sind, sieht man deutlich die Konzentrationsunterschiede zwischen den tagsüber und den nachts gesammelten Proben. Das bedeutet, daß für dieses Element Quellen oder Prozesse vorhanden sind, die tagsüber aktiver sind als nachts. Abbildung 4-12 zeigt die aus den Meßwerten der TXRF-Analytik berechneten Tag/Nacht-Verhältnisse für die 3 Partikelgrößenfraktionen, geordnet nach absteigenden Werten. Daten größer als 1 zeigen, daß die Konzentrationen tagsüber höher

¹² Ergebnisse der Filterproben siehe Anhang 10.8.2

lagen als nachts, bei Verhältnissen kleiner als 1 wurden dementsprechend während der Nacht höhere Werte gemessen als am Tag.

Für die PM 10-Fraktion sind die Tag/Nacht-Variationen grundsätzlich am stärksten ausgeprägt, im Durchschnitt liegt das Verhältnis bei 3,0 im Vergleich zu 1,6 für PM 2.5 und 0,8 (PM 1). Geht man davon aus, daß die Quellstärke für die feinste Staubfraktion (PM 1) nachts nicht größer ist als tagsüber, so ist die Mischungsschicht der Atmosphäre eine mögliche Erklärung für die Tag/Nacht-Werte der kleinsten Aerosolfraktion. Tagsüber nimmt die Höhe der Mischungsschicht zu, wodurch den Luftschadstoffen ein größeres Luftvolumen zur Verdünnung zur Verfügung steht als nachts. Normalerweise ist jedoch die Quellstärke tagsüber deutlich höher als nachts, so daß der Effekt der Änderung der Mischungsschichthöhe nicht zum Tragen kommt.

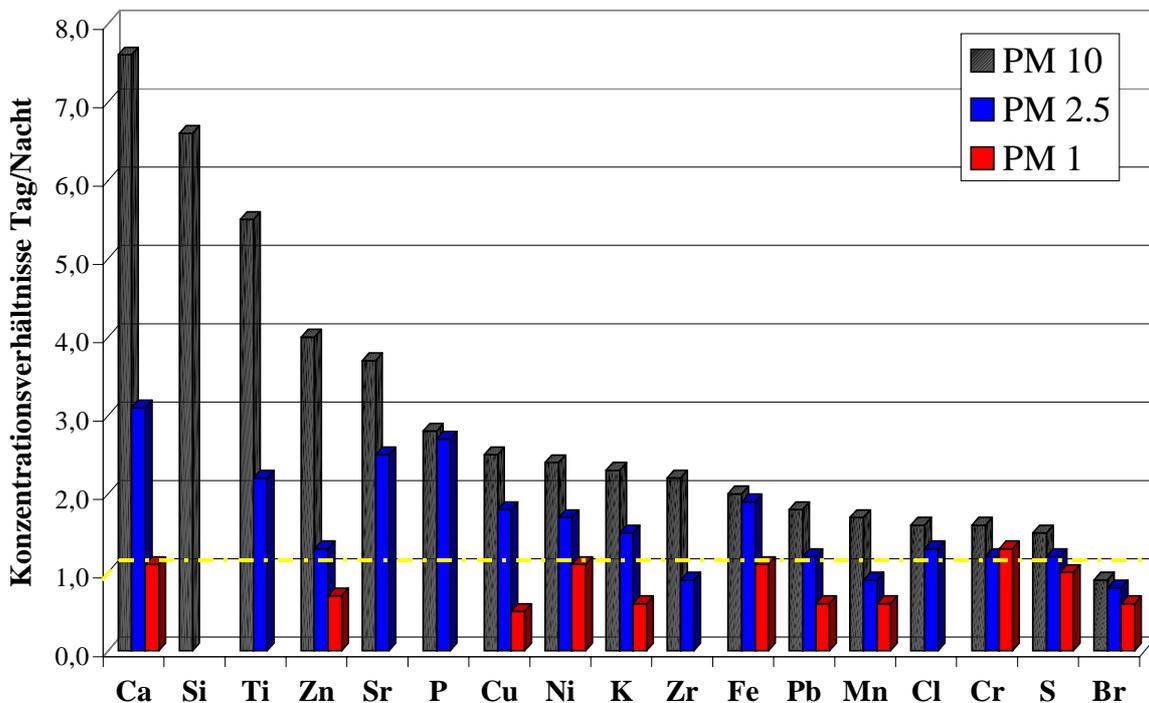


Abbildung 4-12: Konzentrationsverhältnisse Tag/Nacht der TXRF-Werte (18/11-21/11/99)

Neben der stärksten Ausprägung der Tag/Nacht-Variationen beim Grobstaub finden sich die größten Konzentrationsunterschiede auch bei den Elementen, die wie Calcium und Silizium hauptsächlich im "coarse mode" vertreten sind. Die Variationen lassen sich neben der unterschiedlichen Quellstärke mit der im Vergleich zum Feinstaub relativ kurzen Lebensdauer der Grobstaubpartikel erklären. Im Gegensatz zu Aufenthaltsdauern der feinen Schwebstaubpartikel in der Größenordnung von Tagen liegt dieser Wert zu den großen Partikeln hin nur noch im Bereich von Stunden. Somit können diese Teilchen nachts beispielsweise durch trockene

Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden und führen so zu den verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen während der Nacht.

Die Tatsache, daß diese Konzentrationsunterschiede beobachtet werden, bedeutet aber auch, daß die Quellen oder Prozesse der Partikelentstehung in der Nähe der Meßstation liegen müssen, da bei einer längeren Transportstrecke der Aerosole diese Variationen nicht mehr beobachtet werden könnten. Dadurch lassen sich dann auch die lokalen Beiträge zur Immissions-situation bestimmen, d.h. der Anteil an der PM_x-Massenkonzentration, der von Quellen in der Nähe der Meßstation emittiert wurde.

4.4.5 Weitere Auswertungen zur Quellenidentifizierung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Ergebnisse, die mit dem Immissionsprobenahmesystem bzw. den manuellen Filtriersammlern während der Meßkampagne am Verkehrsstandort Düsseldorf erzielt wurden, für die Datenauswertung in Hinblick auf eine erste Quellenidentifizierung herangezogen. Darüber hinaus wurden Auswertungen unter Zuhilfenahme weiterer Daten bzw. Methoden durchgeführt. Dazu wurde beispielsweise das Emissionskataster des Landes NRW genutzt, um für Ruß und die sekundären Inhaltsstoffe Nitrat, Sulfat und Ammonium eine erste grobe, quantitative Quellenzuordnung vorzunehmen (siehe Anhang 10.8.3).

Neben dem Heranziehen der erhältlichen Literatur wurden weiterhin mögliche Quellen durch Multielementanalysen mit TXRF charakterisiert und die dabei erhaltenen Daten in Beziehung zu den Immissionskonzentrationen gesetzt (Anhang 10.8.4).

Schließlich wurden die während der Meßkampagne ermittelten PAH-Konzentrationen näher untersucht, da auch darüber Aussagen über den Beitrag unterschiedlicher Quellen möglich sind (Anhang 10.8.5)

4.5 Fazit

Das vorliegende Kapitel befaßte sich mit dem ersten Feldeinsatz des neu entwickelten und im Labor getesteten Immissionsprobenahmesystems für die PM₁₀/PM_{2.5}/PM₁-Elementanalytik mit TXRF sowie des High Volume Samplers zur PM₁-Massenkonzentrations- und Inhaltsstoffbestimmung.

Die beiden Geräte arbeiteten während der gesamten Meßkampagne zuverlässig und die durchgeführte Analytik lieferte, auch im Vergleich mit weiteren eingesetzten Geräten und Methoden bzw. Literaturwerten, plausible Ergebnisse. Die Datenauswertungen zeigten gute

Resultate bezüglich der analytischen Qualitätssicherung und sind die Grundlage für einige Verbesserungsvorschläge für zukünftige Messungen.

Die Datenauswertungen hinsichtlich der Quellenidentifizierung demonstrierten, daß sich die beiden Probenahmesysteme bzw. die damit erhaltenen Daten und Informationen gut ergänzen und ein vollständigeres Bild der Immissionsbelastung liefern. Erste Ergebnisse zur Quellenidentifizierung wurden ebenfalls dargestellt. Die Möglichkeiten zur weiteren Nutzung der bereits gemessenen Konzentrationen bzw. der mit den neu entwickelten Geräten zukünftig durchzuführenden Messungen werden im nächsten Kapitel erläutert.

5 Methoden zur Quellenidentifizierung

In den vorherigen Kapiteln wurden die Geräte- und Methodenentwicklungen und erste Feldmessungen mit den neuen PM_x-Immissionsprobenahmesystemen dargestellt. Die Ergebnisse dieser Meßkampagne zusammen mit weiteren Untersuchungen [12], [96] zeigten, daß die neuen Grenzwerte an einigen Standorten aller Voraussicht nach überschritten werden und damit sogenannte "Maßnahmepläne" zu erstellen sind, in denen festgelegt wird, wie die Konzentrationen der Luftschadstoffe reduziert werden sollen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Quellenzuordnungen (siehe Kapitel 4.4) machten deutlich, daß diese zwar ein erster guter Ansatz sind, für die Erstellung von effektiven Maßnahmeplänen aber nicht ausreichen und weitere Methoden zur Quellenidentifizierung eingesetzt werden müssen.

Zur Bearbeitung der Problemstellung der Kopplung von Emissionen und den daraus resultierenden Immissionen werden (komplexe) Modelle eingesetzt, die sich in drei Hauptgruppen einteilen lassen:

- Ausbreitungsrechnungen (ausgehend von Emissionsdaten)
- Rezeptor-Modelle (ausgehend von Immissionsdaten)
- Quelle-Rezeptor-Modelle (ausgehend von Emissions- und Immissionsdaten)

Ausgehend von den Emissionsquellen werden **Ausbreitungsrechnungen** durchgeführt, mit denen die Verteilung der Schadstoffe in der Atmosphäre bestimmt werden kann (z.B. [97] - [100]), was beispielsweise für die Genehmigung neuer industrieller Anlagen relevant ist.

Zur Quellenidentifizierung, die mit Hilfe von Immissionsdaten durchgeführt wird, können **Rezeptor-Modelle** eingesetzt werden, die Kenntnisse der chemischen Zusammensetzung atmosphärischer Partikel an einem bestimmten Meßstandort (Rezeptor) voraussetzen. Dazu müssen die Konzentrationen einer großen Anzahl von Inhaltsstoffen in einer ausreichenden Menge von Proben zur Verfügung stehen [101]. Alle Rezeptormodelle beruhen auf dem Grundsatz der Massenerhaltung. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Ansätze: **multivariate Rezeptormodelle** wie beispielsweise die **PCA** (principal component analysis) oder **PMF** (positive matrix factorization) [102], [103] sowie die chemische Massenbilanz (chemical mass balance, **CMB**), die bei der **Fingerprint-Modellierung** genutzt wird [104]. Multivariate Rezeptormodelle arbeiten mit der chemischen Zusammensetzung der PM_x Immissionen am Rezeptor, um über statistische Methoden die Quellprofile und -beiträge abzuschätzen. Bei der

Methode der CMB werden zusätzlich zu den Daten der chemischen Zusammensetzung der atmosphärischen Partikel am Rezeptor noch quantitative Informationen über die PM_x-Inhaltsstoffe, die von Quellen emittiert werden (Quellprofile), zur Lösung der Massenbilanzgleichung benötigt (**Source-Receptor-Modellierung**).

Die mit der chemischen Analytik der Filterstäube sowie der Multielementanalytik mit TXRF erhaltenen Ergebnisse des PM₁₀-, PM_{2.5}- sowie PM₁-Aerosols liefern einen umfangreichen Datensatz und bilden somit eine sehr gute Grundlage, um über multivariate Rezeptormodelle eine Quellenzuordnung vornehmen zu können.

Untersuchungen von beispielsweise Hüglin et al. [105], [106] und Eltayeb et al. [74] zeigten jedoch, daß zwar eine erste Quellenidentifizierung erfolgreich durchgeführt werden kann, aber einige Quellen auch nicht aufgelöst werden können und als Mischfaktor verbleiben.

Eine weitere Möglichkeit, über die Immissionsmeßergebnisse eine erste quantitative Quellenidentifizierung vorzunehmen, besteht in der Zuhilfenahme der vorhandenen Emissionskataster. Dabei werden die prozentualen Anteile der einzelnen Sektoren an der Gesamtemission eines bestimmten Stoffes in Bezug zur Immissionskonzentration dieser Substanz gesetzt. Diese Berechnung ist im Anhang 10.8.3 für die Meßkampagne in Düsseldorf dargestellt. Dazu konnten jedoch nur die erfaßten Rußemissionen hinsichtlich der primären Partikel genutzt werden, wohingegen die sekundären Immissions-Inhaltsstoffe Nitrat, Sulfat und Ammonium über die Emissionen der Vorläufergase NO_x, SO₂ und NH₃ berechnet wurden. Mit Ausnahme der erwähnten Rußkonzentrationen konnten mit dieser Methode somit keine Primärpartikelemissionen, die größere lokale Bedeutung besitzen als die Sekundärpartikel, zugeordnet werden. Eine erste Abschätzung hinsichtlich des Einflusses von Primärpartikeln und deren Beitrag zur Immissionssituation ist im Anhang 10.8.4 dargestellt, indem wichtige lokale Emittenten bestimmt und die chemische Zusammensetzung der Emissionen untersucht wurde.

Eine genauere Identifizierung und Ermittlung der Beiträge von Punkt- und diffusen Quellen zur lokalen Immissionssituation kann durch Fingerprint-Modellierung, basierend auf einer detaillierten Charakterisierung des Emissions- und Immissionsaerosols in Hinblick auf chemische Inhaltsstoffe [107] erfolgen.

Beim Fingerprintmodellierung werden die Schadstoffmuster der Immissionsproben mit denen der Emissionsproben verglichen [108]. Dazu müssen eine Emissions- und eine Immissionsbibliothek vorhanden sein, die standortabhängige Informationen zu Partikelinhaltsstoffen in Abhängigkeit der Korngröße beinhalten. Voraussetzung ist allerdings, daß alle relevanten Emissionsquellen beprobt und analysiert werden und daß die Proben mit einer genügenden Anzahl an Parametern charakterisiert werden, um eine Trennung der Emissionsquellen von-

einander zu ermöglichen. Dazu werden am besten nachweisstarke Multielementmethoden wie beispielsweise die TXRF eingesetzt. Eine zusätzliche Möglichkeit, einen "Fingerabdruck" einer (Verbrennungs)Quelle zu ermitteln, besteht beispielsweise über die Analytik von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen [109] (siehe Anhang 10.8.5).

Hinsichtlich der Emissionsbibliothek ist der Rückgriff auf Literaturwerte zur Zeit zwar für erste Abschätzungen wichtig, jedoch sind diese Daten oft veraltet und entsprechen nicht mehr dem Stand der Technik. Zur Zeit existiert kein aktueller Datensatz über die inzwischen durch umfangreiche Emissionsminderungsmaßnahmen aufgetretenen Veränderungen in der Konzentration und Zusammensetzung des emittierten Aerosols. Weiterhin beziehen sich die veröffentlichten Werte über chemische Inhaltsstoffe der Emissionen wegen der fehlenden Meßtechnik nicht spezifisch auf die Feinstaubfraktionen PM 10 und PM 2.5. Daraus ergab sich die Aufgabenstellung, korngößenabhängige Messungen einschließlich der chemischen Analytik hinsichtlich der neuen Immissionsstandards PM 10 und PM 2.5 auch bei Emissionsmessungen durchführen zu können, um über das Fingerprintmodellung eine Zuordnung von Immissionsproben zu bedeutenden Quellen zu ermöglichen und somit Hinweise zu liefern, wo Minderungsstrategien ansetzen können.

6 Methodenentwicklung zur fraktionierenden Probenahme von Emissionsaerosolen entsprechend der neuen europäischen Normen für Immissionsmessungen

Bei den nachfolgend beschriebenen Emissionsmessungen handelt es sich um Messungen an punktförmigen Quellen. Die vorgestellte Methode wurde für stationäre gefaßte Quellen entwickelt, ist jedoch prinzipiell auch für den Einsatz an mobilen gefaßten Quellen wie beispielsweise Messungen von Fahrzeugabgasen geeignet.

6.1 Einleitung und theoretische Grundlagen

In der Immissionsmeßtechnik werden anstatt der bislang durchgeführten Überwachung der Massenkonzentrationen des Gesamtschwebstaubes nun die Schwebstaubfraktionen PM 10 und PM 2.5 gemessen.

Anthropogene Quellen von Partikeln in der Außenluft sind neben dem indirekten Beitrag durch Emissionen gasförmiger Schadstoffe und Gas-zu-Partikel-Umwandlungen in der Atmosphäre die direkten Emissionen durch industrielle Prozesse sowie Verbrennungsvorgänge. Diese Emissionen können als Gesamtstaub nach verschiedenen Methoden, u.a. mit einem Planfilterkopfgerät nach VDI-Richtlinie 2066 Blatt 7 [110] bestimmt werden. Zur Ermittlung der Massengrößenverteilungen dieser Partikelemissionen wurden Messungen im Kamin mit Kaskadenimpaktoren oder Kaskadenzyklonen durchgeführt [27], [111].

Die kommerziell erhältlichen Kaskadenimpaktoren oder -zyklone sind aber nur bedingt für die Bestimmung von PM 10 und PM 2.5 geeignet. Sie erfordern die Auswertung mehrerer Stufen und sind nicht genau auf die cut-offs 10 μm und 2.5 μm ausgelegt. Durch die Partikelverteilung auf viele Stufen und einen Volumenstrom von ca. 1 m^3/h werden für die Reingasmessungen häufig Sammelzeiten von mehr als 24 h benötigt, um wägbare Staubmassen zu erhalten, da die infolge von Emissionsminderungsmaßnahmen inzwischen erreichten Gesamtstaubkonzentrationen sehr gering sind.

Um praxisgerechtere Messungen zu ermöglichen, wurde deshalb ein neuer PM 10 / PM 2.5-Kaskadenimpaktor (GMU - Impaktor *johnas*) für in-stack Messungen entwickelt.

Die Auslegung des Impaktors erfolgte mit Hilfe derselben Berechnungsgrundlagen wie sie für den PM 1-Vorabscheider und den Kaskadenimpaktor des Immissionsprobenahmesystems verwendet wurden (siehe Kapitel 3.1.2). Im Fall der Emissionsmeßtechnik ist zu beachten,

daß das Abgas eine andere Zusammensetzung als Luft aufweisen kann, die bei der Berechnung der dynamischen Viskosität entsprechend zu berücksichtigen ist.

6.2 Auslegung und Design des Emissionsimpaktors

Die Auslegung des PM 10 / PM 2.5-Kaskadenimpaktors basiert auf den oben genannten theoretischen Grundlagen sowie den Betriebsbedingungen, unter denen der Impaktor eingesetzt werden sollte. Tabelle 6-1 faßt die mittleren Abgasdaten sowie die Extremwerte der Betriebsbedingungen zusammen, für die das Gerät ausgelegt wurde. Durch die Impaktorauslegung muß gewährleistet sein, daß die für die Abscheidecharakteristiken wichtigen Reynoldszahlen für alle angenommenen Betriebszustände im von der Theorie geforderten Bereich von $40 \leq Re \leq 4000$ liegen.

Tabelle 6-1: Mittlere, minimale und maximale Abgasdaten für die Impaktorauslegung

	Mittel	min	Max
Konzentration [mg/Nm ³]	10	1	100
Temperatur [°C]	135	20	250
Druck [mbar]	1000	850	1100
Feuchte [g/Nm ³]	30	0	100
Gaszusammensetzung	Luft		30% CO ₂
Kaminöffnung	Standard 3"		

Um eine weitestmögliche Vergleichbarkeit mit der vorhandenen Meßtechnik zu erreichen und auch um die vorhandenen peripheren Geräte nutzen zu können, erfolgte die Konstruktion des GMU - Impaktors *johnas* (siehe Abbildung 6-1) in enger Anlehnung an den Aufbau des zur Emissionsmessung von Gesamtstaub nach VDI 2066 Blatt 7 [110] verwendeten Planfilterkopfgerätes. Zur isokinetischen Probenahme werden die Ansaugsonden des Planfilterkopfgerätes verwendet. Im gleichen Winkel schließt sich im Impaktor der Konus an, der die Strömung zur PM 10-Düsenplatte führt. Partikel $> 10 \mu\text{m}$ werden auf der 1. Prallplatte abgeschieden und das restliche Aerosol gelangt zur PM 2.5-Düsenplatte. An die 2. Prallplatte zur Abscheidung der Partikel zwischen $10 \mu\text{m}$ und $2.5 \mu\text{m}$ schließt sich die Weiterführung zum Back-up Filter an, auf dem Partikel $< 2.5 \mu\text{m}$ gesammelt werden. Die einzelnen Impaktorteile werden zusammengesteckt, je nach Abgastemperatur mit Silikon- oder Teflonringen abge-

ichtet und mit einem Überwurf verschraubt. Der Auslaßkonus des Impaktors ist dann wiederum kompatibel mit dem Krümmer und den peripheren Geräten des Planfilterkopfes.

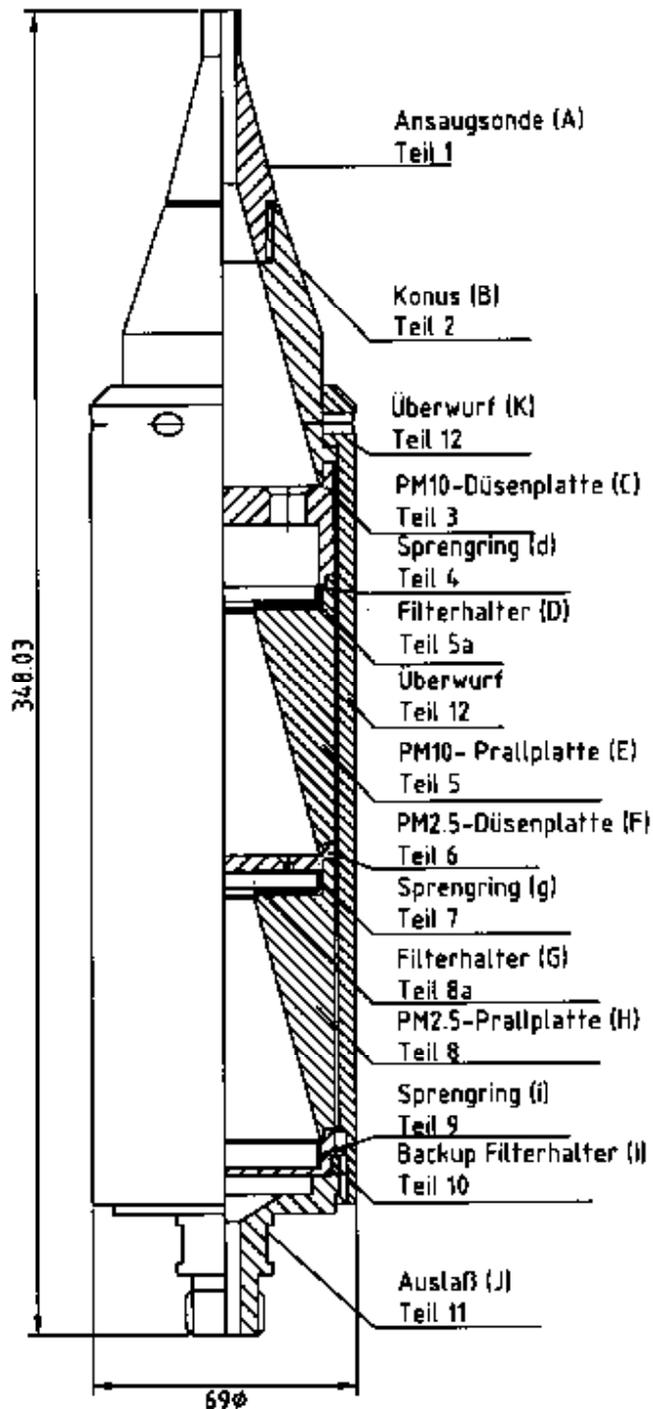


Abbildung 6-1: Konstruktionszeichnung des GMU - Impaktors *johnas*

Abbildung 6-2 zeigt die einzelnen Bauteile des Impaktors. Der modulare Aufbau ermöglicht bei Bedarf auch erweiterte Einsatzmöglichkeiten, beispielsweise als Einstufenimpaktor für PM 10 oder PM 2.5. Außerdem können weitere Stufen mit anderen Trenndurchmessern konstruiert und eingefügt werden, z.B. eine PM 1-Stufe.



Abbildung 6-2: Einzelne Module des GMU - Impaktors *johnas*

Zur gravimetrischen Bestimmung der Staubbeladung werden die Filter, mit denen die beiden Prallplatten belegt sind, sowie der Back-up Filter vor und nach der Probenahme konditioniert und gewogen. Zur leichteren Handhabung und zur Verringerung der Fehler sind sowohl der Back-up Filter als auch die Filter der Prallplatten in Filterhaltern ("Filtertöpfchen") eingespannt, die vor Ort als Impaktormodule komplett gewechselt werden können. Um auch eine chemische Analytik der Schwebstaub-Inhaltsstoffe, z.B. in Hinblick auf den Gehalt an Schwermetallen, zu ermöglichen, ist der Betrieb mit blindwertarmen Munktell Quarzfaserfiltern MK 360 vorgesehen, mit denen auch die Kalibrierung des Impaktors erfolgte. Um Kontaminationen im Hinblick auf die Schwermetallanalytik [70] zu vermeiden, wurde der Impaktor aus Titan gefertigt.

6.3 Software

Wie aus den Formeln zur Impaktorauslegung (siehe Gl. 3-1 bis 3-9) hervorgeht, sind die cut-offs $d(ae)_{50}$ eines Impaktors von den Abgasbedingungen abhängig. Die Stufen PM 10 und PM 2.5 wurden daher für einen ganz bestimmten Betriebszustand (siehe Tabelle 6-1) ausgelegt.

Damit sich diese cut-offs nicht verschieben, wenn sich die Abgasbedingungen, d.h. Temperatur und Druck im Kanal sowie Abgaszusammensetzung und Feuchtegehalt ändern, muß der durch den Impaktor geführte Volumenstrom entsprechend angepaßt werden. Diese bereits für die Immissionsmeßtechnik vorgestellte Vorgehensweise (siehe Kapitel 3.4) ist bei Emissionsmessungen aufgrund der extremeren Betriebsbedingungen besonders wichtig. Zur schnellen, exakten Berechnung wurde eine Excel-Maske erstellt. In diese werden die vor Ort gemessenen Abgasbedingungen eingegeben und der Volumenstrom wird berechnet, der für diese Bedingungen eingestellt werden muß, um die cut-offs 10 µm und 2.5 µm zu gewährleisten.

6.4 Kalibrierung

Die beiden Impaktorstufen PM 10 und PM 2.5 wurden mit monodispersen Polystyrol-Latex-(PSL-) Partikeln (microparticles, Berlin; Duke Scientific, Palo Alto, Kalifornien, USA) kalibriert.

Die Partikelsuspensionen wurden wie in Abbildung 3-5 gezeigt in einem Generator zerstäubt und das erzeugte Aerosol vom Impaktor angesaugt. Zur Kalibrierung der PM 2.5-Stufe wurde die Partikelkonzentration vor und nach der Impaktorstufe mit dem PCS 2000 (Fa. Palas, Karlsruhe) meßtechnisch erfaßt. Für die PM 10-Stufe wurde aufgrund der dafür benötigten Partikelgrößen, die nur in niedrigeren Konzentrationen zur Verfügung standen, das Lasair Model 101 (Particle Measuring Systems Inc., Boulder Colorado, USA) eingesetzt. Das Lasair ist ebenfalls ein optischer Partikelzähler, der zwar für die unteren Größenklassen über eine ungenügende Auflösung verfügt, für die Konzentrationsbestimmung von Partikeln um 10 µm aufgrund der höheren Empfindlichkeit jedoch besser geeignet ist als das PCS 2000.

Mit Hilfe des oben genannten Programms wurde der für die Kalibrierbedingungen benötigte Volumenstrom berechnet. Vor dem Einsatz des Impaktors erfolgte eine Dichtigkeitsüberprüfung, dann wurde der Volumenstrom eingestellt und auch während der Messungen wiederholt am Impaktoreinlaß überprüft. Die Kalibrierung der PM 10 und PM 2.5-Stufe wurde jeweils für Munktell MK 360 Quarzfaserfilter und für gefettete Prallplatten durchgeführt. Als Fett wurde medizinische Vaseline verwendet, die sich in Immissionsmessungen als gut geeig-

net erwies, Bouncing und Blow-off-Effekte zu reduzieren, und auch die nachfolgende chemische Analytik nicht störte [52]. Diese Parallelmessungen Filter/Fett dienten dazu, unerwünschte Effekte zu bestimmen, die nicht auf den Impaktor selbst, sondern auf das Material der Prallfläche zurückzuführen sind. Die Daten der Abscheidung für die beiden Impaktorstufen und die unterschiedlichen Impaktionsflächen sind zusammen mit den Standardabweichungen der Meßwerte im Anhang 10.4.4 aufgeführt.

Die bei der Kalibrierung ermittelten Trenndurchmesser $d(ae)_{50}$ betragen $2.53 \mu\text{m}$ und $9.95 \mu\text{m}$. Die Abweichungen zu den berechneten Trenndurchmessern $2.5 \mu\text{m}$ bzw. $10 \mu\text{m}$ liegen bei $+1.2 \%$ bzw. -0.5% und somit sehr gut innerhalb der von der US EPA festgelegten Toleranzen von $2.5 \mu\text{m} \pm 8 \%$ bzw. $10 \mu\text{m} \pm 5 \%$ [44], [45].

Für die Abscheidkurven der PM 2.5-Impaktorstufe mit gefetteter Prallplatte und des US WINS-Impaktors (Abscheidkurve berechnet aus der "penetration efficiency curve" des WINS-Impaktors) ergibt sich eine gute Übereinstimmung (vgl. Abbildung 6-3). Während die Sammeleffizienz für die gefettete Prallplatte des Impaktors für Partikel $< 2.5 \mu\text{m}$ jedoch rasch abnimmt, werden mit Quarzfaserfiltern auch $1.5 \mu\text{m}$ Partikel noch zu $9,3 \%$ abgeschieden. Dieser Effekt erklärt sich durch Interzeption an der rauheren Oberfläche eines Filters im Vergleich zu einer glatten Prallplatte. Weiterhin ragen bei einer Filterfläche einzelne Fasern in den Aerosolstrom, und die Strömung kann, besonders bei höheren Geschwindigkeiten in den Düsen, in das Filtermaterial eindringen. Die ermittelten Kurven stehen in Einklang mit den Ergebnissen, die Rao und Whitby [31] für unterschiedliche Prallplattenmaterialien fanden.

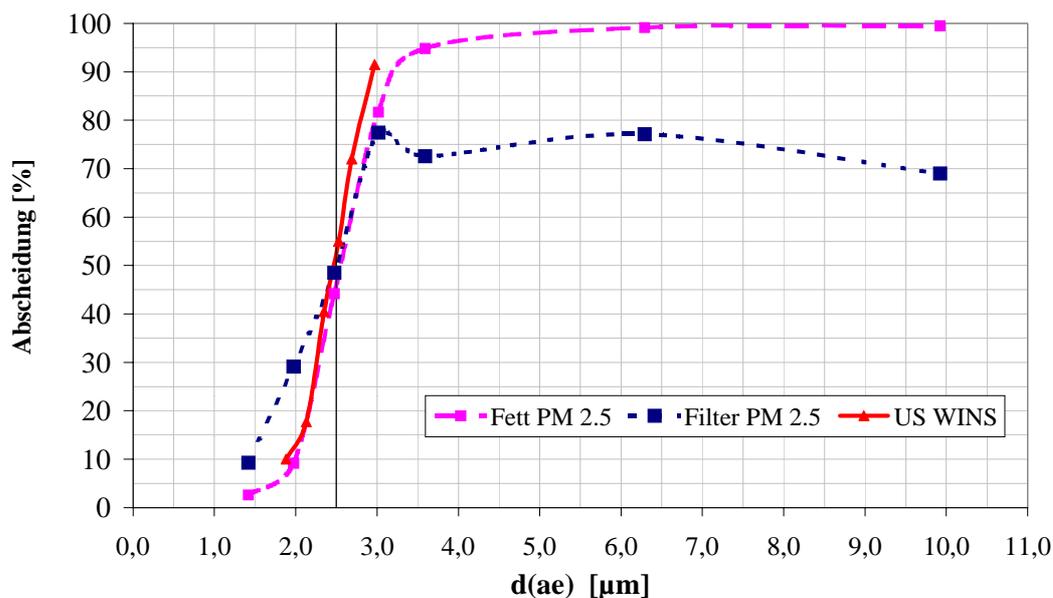


Abbildung 6-3: Abscheidkurven der $2.5 \mu\text{m}$ -Stufe des GMU - Impaktors *johnas*, verglichen mit derjenigen des US WINS PM 2.5-Impaktors (berechnet aus der "penetration efficiency curve")

Hinsichtlich der Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser $> 2.5 \mu\text{m}$ ergeben sich für die unterschiedlichen Prallplattenbeschichtungen ebenfalls Unterschiede. Die Abscheidekurve für die gefettete Prallplatte des Impaktors erreicht bei $3.6 \mu\text{m}$ 95 % Abscheidung, bei $6.3 \mu\text{m}$ mehr als 99 % und bleibt auch für $10 \mu\text{m}$ große Partikel bei diesem Prozentsatz, wohingegen die Abscheidekurve für die Quarzfaserfilter bei ca. $3.1 \mu\text{m}$ Partikelgröße abknickt und bis $10 \mu\text{m}$ bei etwa 70 % bleibt. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Rao [53], der für die Abscheidekurven mit Polystyrol-Latexpartikeln und Glasfaserfiltern ein Plateau bei 75 % fand, während die Werte für ölbeschichtete Prallplatten bei nahezu 100 % lagen.

Im Gegensatz zu Immissionsmessungen, bei denen üblicherweise gefettete Prallplatten eingesetzt werden, um Bouncing- und Blow-off-Effekte zu vermindern, ergeben sich für Emissionsmessungen Schwierigkeiten aufgrund der höheren Temperaturen. Zumindest für Prozesse mit niedrigen Abgastemperaturen ist aber zu überlegen, ob nicht eventuell gefettete Prallplatten verwendet werden können [112]. Weiterhin ist bei Vergleichen von Kalibrierkurven zu bedenken, daß der PM 2.5 / PM 10-Kaskadenimpaktor mit den extrem "springfreudigen" Latexpartikeln kalibriert wurde, während Kalibriermessungen anderer Impaktoren auch häufig mit flüssigen Partikeln (DOP-Partikel) durchgeführt wurden. Messungen mit dem Andersen Stack Sampler zeigten beispielsweise, daß die Abscheidegrade für Öltröpfchen für alle Stufen mit Ausnahme der ersten 100 % erreichten [113], wohingegen die Abscheidegrade bei festen Partikeln nach Durchlaufen eines Maximums zwischen 80 und 95 % wieder auf Werte unter 50 % abfielen [114].

Die erwähnten Effekte bezüglich der unterschiedlichen Abscheidekurven für Quarzfaserfilter und gefettete Prallplatten lassen sich auch bei der PM 10-Stufe beobachten (siehe Abbildung 6-4). Die zusätzliche Abscheidung an der Filteroberfläche für Partikel $< 10 \mu\text{m}$ ist für die größeren aerodynamischen Partikeldurchmesser dieser Stufe jedoch weniger stark ausgeprägt. Während die Abscheidekurve bei $15 \mu\text{m}$ für die gefettete Prallplatte gut mit derjenigen des US PM 10-Einlasses (Abscheidekurve berechnet aus der "effectiveness curve" des PM 10-Einlasses) übereinstimmt, beginnt die Kurve für die Quarzfaserfilter abzuknicken.

Beim Andersen Stack Sampler (ASS) ergab sich für die Stufe mit einem Trenndurchmesser von etwa $10 \mu\text{m}$ auch mit Öltröpfchen der Größen $15 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$ nur eine etwa 80%ige Abscheidung, die zu größeren Partikeln hin wieder abfiel.

Die Abscheidekurve des Impaktors wurde nur für Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von maximal $15 \mu\text{m}$ gemessen, da die zur Kalibrierung verwendeten PSL-Partikel mit größerem Durchmesser zu schnell sedimentierten und die Suspension mit dem

Aerosolgenerator nicht mehr reproduzierbar zerstäubt werden konnte. Alternativ wäre es möglich gewesen, Partikel mit einem bestimmten aerodynamischen Durchmesser mit einem höheren Volumenstrom durch den Impaktor zu saugen, um die Partikelgrößen dann mit Hilfe der charakteristischen Stokeszahl umzurechnen (siehe Gleichung 3-16). Um mit einem $15\ \mu\text{m}$ Partikel ein $20\ \mu\text{m}$ großes Partikel zu "simulieren", wäre allerdings fast der doppelte Volumenstrom erforderlich, so daß von dieser Möglichkeit kein Gebrauch gemacht wurde. Da sich durch die starke Veränderung der Strömung auch Effekte wie Bounce-off nicht-quantifizierbar verändern, erscheint es nicht sinnvoll, die Abscheidekurven durch starke Erhöhung dieses Volumenstroms zu bestimmen.

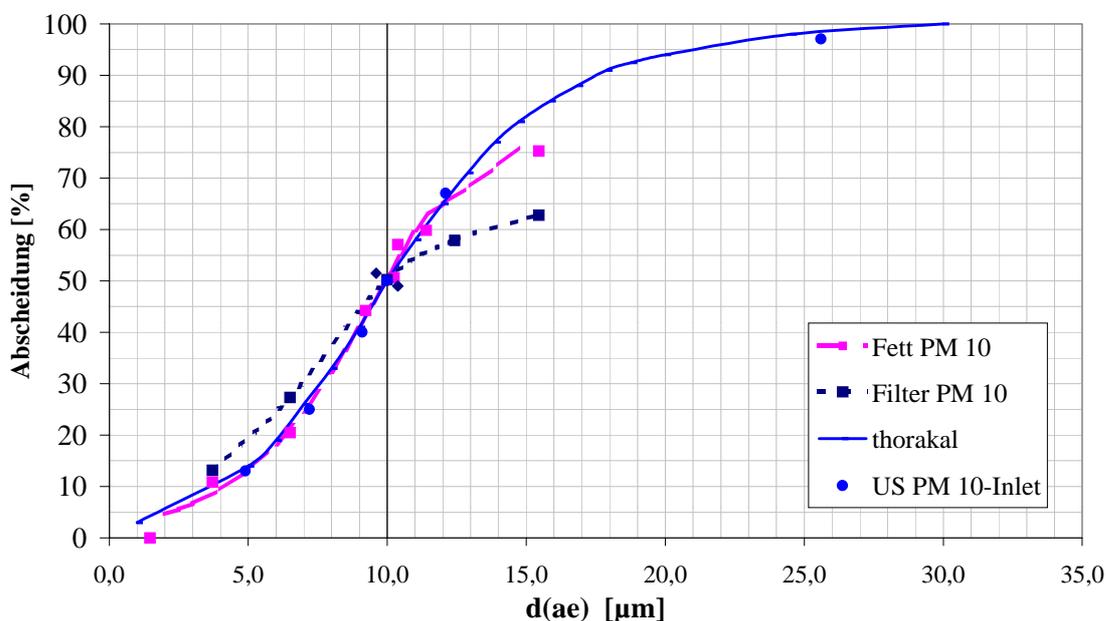


Abbildung 6-4: Abscheidekurven der 10 µm-Stufe des GMU - Impaktors *johnas*, verglichen mit derjenigen des US PM 10-Inlets (berechnet aus der "effectiveness curve") und der thorakalen Fraktion [5]

6.5 Bestimmung der Partikelverluste an den Impaktorwänden

Für eine Abschätzung der Partikelverluste an den Wänden des Impaktors wurde dieser mit polydisperssem Aerosol beladen. Dazu wurde Tonerde-Pulver (Al_2O_3 , Fa. Goodfellow) mit einem laut Herstellerangaben mittleren Durchmesser von $45\ \mu\text{m}$ mit Hilfe eines Bürstengenerators zerstäubt und über ein Rohr entgegen der Strömung ausgerichtet dem Impaktor zugeführt.

In Abbildung 6-5 sind die mit dem Impaktor bestimmten Fraktionen $10\ \mu\text{m} - 2,5\ \mu\text{m}$ und $< 2,5\ \mu\text{m}$ dargestellt. Für die Verteilung "Verluste nicht berücksichtigt" wurden nur die Staubmassen auf den Filtern zur Berechnung der Größenverteilung herangezogen. Bei der

Verteilung "Verluste berücksichtigt" wurden die Verluste an den Impaktorwänden der Staubmasse auf dem jeweils nachfolgenden Filter zugerechnet.

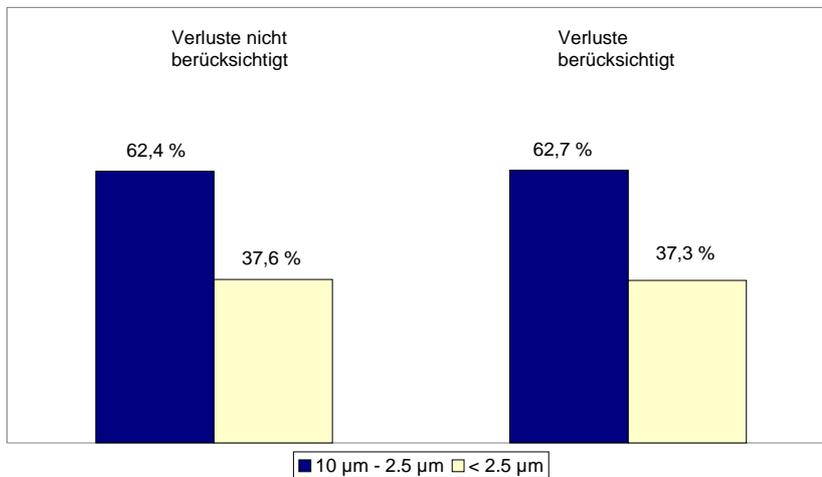


Abbildung 6-5: Massenverteilung des Al_2O_3 -Teststaubes auf die Impaktorstufen

Zur Bestimmung der Verluste wurde der Impaktor in fünf Versuchen jeweils 2 x 10 min mit dem Testaerosol beladen, wobei die Filter der Impaktorstufen nach den ersten 10 min um ca. 15° gedreht wurden, um Bouncing und Blow-off aufgrund von Überladung der Stufen zu vermeiden. Die Beladung des Impaktors betrug über alle Stufen durchschnittlich $77,0 \text{ mg} \pm 28,5 \text{ mg}$. Diese hohe Beladung war notwendig, um auch für die Bestimmung der Verluste an den Wänden wägbare Staubmassen zu erhalten. Die Quarzfaserfilter der Impaktorstufen bzw. der Back-up Filter wurden vor und nach der Probenahme gewogen. Der Impaktor wurde ausgepinselt und die Verluste, getrennt nach den einzelnen Bauteilen, ebenfalls gravimetrisch bestimmt. Berechnet man jeweils aus den Abscheidungen an den Oberflächen und auf dem nachfolgenden Filter die Verhältnisse zwischen gesammelten Partikeln und Verlusten, so ergibt sich die in Abbildung 6-6 gezeigte Verteilung für die Stufen PM 10 - 2.5 und PM 2.5.

Für die Stufen PM 10 - 2.5 und PM 2.5 liegen die Verluste an den Wänden vor der jeweiligen Stufe bei $(3,6 \pm 0,5) \%$ bzw. $(1,7 \pm 0,3) \%$. Diese Werte liegen niedriger als Angaben von Marple und Willeke [115], die Verluste an den Impaktorwänden mit durchschnittlich 5-10 % angeben. Bei der Stufe $> 10 \mu\text{m}$ sind die Verluste mit $(76,1 \pm 5,2) \%$ wesentlich höher. Dabei traten jedoch bereits 90 % dieser Verluste an Ansaugsonde und Einlaufkonus auf. Da diese Bauteile identisch mit denen des Planfilterkopfes sind und beide Geräte mit etwa dem gleichen Volumenstrom betrieben werden, müssten die Verluste dort auch auftreten, so daß die fraktionierenden Messungen mit dem Kaskadenimpaktor vergleichbar sind mit den Gesamtstaubbestimmungen des Planfilterkopfgerätes.

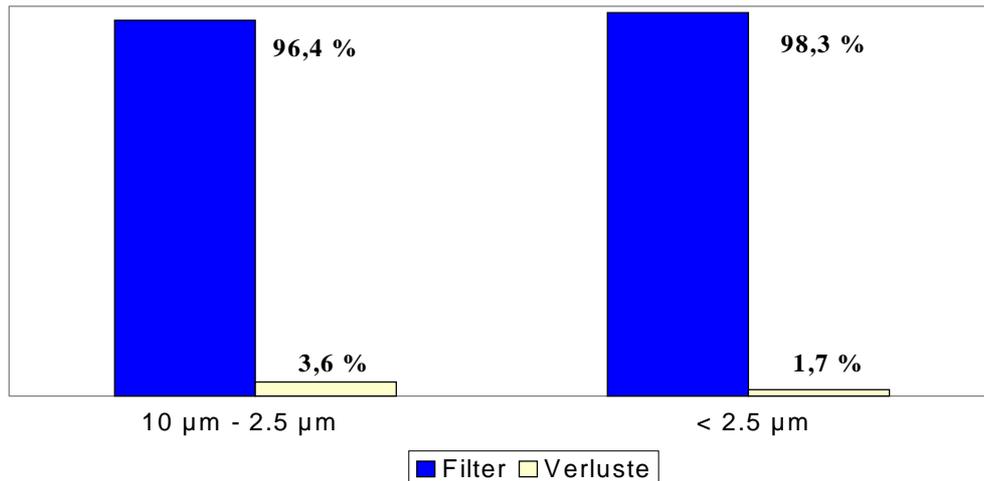


Abbildung 6-6: Partikelverluste in den Impaktorstufen PM 10 und PM 2.5 in Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der jeweiligen Stufe

Untersuchungen während der Kalibrierexperimente haben allerdings gezeigt, daß Verluste im Einlaß verstärkt bei nicht-isokinetischer Probenahme auftraten. Da bei den vorliegenden Messungen im Labor keine isokinetische Absaugung erreicht werden konnte, ist die Abscheidung im Einlaßbereich des Impaktors in der Praxis möglicherweise weniger gravierend. Weiterhin sind die Partikelverluste korngößenabhängig. Weisen die gesammelten Abgaspartikel geringere durchschnittliche Korngrößen auf, so sind die Verluste ebenfalls als geringer anzunehmen. Franzen und Fißan [113] berichten für den Andersen Stack Sampler Gesamtverluste von etwa 4 % für 2 µm Partikel, von knapp 20 % bei 5 µm, etwa 35 % bei 10 µm und von 80 % bei 20 µm. Dabei fanden die Verluste im Partikelgrößenbereich > 10 µm zu mehr als 80 % vor den Stufen statt.

Vergleicht man die Werte der Partikelverluste miteinander, so lassen sich für eine genaue korngößenabhängige Bestimmung der Partikelabscheidung an den Wänden des PM 10 / PM 2.5-Kaskadenimpaktors ähnliche Daten erwarten, wie sie für den Andersen Stack Sampler bestimmt wurden.

Um die im Einlaß möglichen Verwirbelungen zu reduzieren, wurde mit verschiedenen konstruktiven Maßnahmen experimentiert. Sowohl ein zwischen Konus und PM 10-Düsenplatte eingesetztes Distanzstück als auch ein Kegel auf der Düsenplatte zur Strömungsführung zeigten keine Verbesserung und würden durch die vergrößerte Oberfläche eher zu weiteren Partikelverlusten führen. Da Beobachtungen ergaben, daß eine verstärkte Partikelabscheidung in der Ansaugsonde direkt hinter der relativ scharfen Kante auftrat, wurde eine Sonde mit einem weicheren Übergang zwischen dem geraden Einlauf und dem sich anschließenden 15°-Konus gefertigt. Messungen mit 9.4 µm Latexpartikeln ergaben etwa 5 % weniger Verluste an der neuen Entnahmesonde im Vergleich zur alten.

6.6 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung eines Impaktors zur Bestimmung der PM 10- und PM 2.5-Konzentrationen in strömenden Gasen beschrieben. Damit können auch in der Emissionsmeßtechnik die Partikelfractionen PM 10 und PM 2.5 bestimmt werden, die im Bereich der Immission bereits die alte Meßgröße "Gesamtschwebstaub" zur rechtlichen Beurteilung der Luftqualität abgelöst haben.

Das Gerät wurde – unter Berücksichtigung der bei in-stack-Messungen besonderen Bedingungen - analog zu den Immissionsmeßgeräten ausgelegt und zeigte bei der Kalibrierung im Labor gute Ergebnisse. Aufgrund der vergleichbaren Probenahmetechniken konnte somit eine bessere Vergleichbarkeit bzw. Kopplung der Immissions- und Emissionsproben und eine bessere Grundlage für Quellenzuordnungen geschaffen werden.

7 Emissionsmessungen

Mit dem entwickelten Emissionsimpaktor wurden vom Landesumweltamt NRW Messungen an verschiedenen Anlagenarten durchgeführt, um die Konzentrationen der PM_x-Emissionen sowie deren Verhältnis zu den Gesamtemissionen dieser gefaßten industriellen Quellen zu ermitteln.

Für die weitere Charakterisierung der Emissionsaerosole wurden einige der gesammelten Proben vom LUA für die Elementanalytik mit TXRF zur Verfügung gestellt.

7.1 Anlagen und eingesetzte Geräte

Die hier vorgestellten PM_x-Emissionsmessungen in Industriebetrieben beruhen zur Zeit noch auf freiwilliger Basis, so daß den Betreibern zugesagt wurde, daß die Daten der Anlagen, an denen gemessen wurde, nicht veröffentlicht werden. Deshalb erfolgen hier keine genauen Angaben zum Standort etc., sondern nur eine Übersicht über die Anlagen, an denen der Kaskadenimpaktor zu Emissionsmessungen eingesetzt wurde (siehe Tabelle 7-1).

Tabelle 7-1: Anlagen, an denen der GMU-Impaktor *johnas* eingesetzt wurde

Anlage	Abgasreinigung
Emissionssimulationsanlage (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG), Kassel)	
Drehofenanlage (Zementindustrie)	ESP
Zementmühle	Filter
Sinteranlage, Bandentstaubung (Stahlindustrie)	ESP
Sinteranlage, Raumentstaubung (Stahlindustrie)	ESP
Oxygenstahlwerk, Sekundärentstaubung	ESP
Primärmetallherstellung (Nichteisenmetallindustrie)	Filter
Raffination (Nichteisenmetallindustrie)	Filter
Drehflamofen (Nichteisenmetallindustrie)	Filter

ESP: Elektrostatischer Präzipitator zur Abgasreinigung

Neben dem GMU-Impaktor *johnas* wurde zur Probenahme noch ein Planfiltergerät nach VDI-Richtlinie 2066 Blatt 7 [110] eingesetzt. Dieses ist prinzipiell genauso aufgebaut wie der Impaktor, allerdings wird hier das Aerosol nicht in Impaktionsstufen aufgetrennt, sondern als Gesamtstaub direkt auf einem Filter gesammelt.

Sowohl im Impaktor als auch im Planfiltergerät wurden Munktell MK 360 Quarzfaserfilter verwendet, die nach dem Auswiegen für die TXRF-Analytik aufgeschlossen wurden.

7.2 Probenvorbereitung für die Multielementanalytik mit der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Die mit dem Emissionsprobenahmesystem gesammelten Staubproben lagen auf Quarzfaserfiltern vor und wurden ähnlich wie die Immissionsproben für die AAS im Landesumweltamt NRW aufgeschlossen (siehe Kapitel 10.3), allerdings wurde hier ein Druckaufschluß durchgeführt, um Chrom quantitativ bestimmen zu können. Dazu wurden der Filter und 5 ml konzentrierte Salpetersäure, 2 ml konzentrierte Flußsäure und 2 ml konzentriertes Wasserstoffperoxid in ein Teflon-Aufschlußgefäß gegeben. Nach 10-stündigem Erwärmen auf 50°C wurde das System (Pico Trace Druckaufschlußsystem) geschlossen und 1/2 Stunde bei 130°C, 1/2 Stunde bei 160°C und 20 Stunden bei 210°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Säuren abgeraucht und der Rückstand in 1 %iger Salpetersäure aufgenommen. Ein Aliquot dieser Lösung wurde auf den Probenträger pipettiert und eingetrocknet.

Die Proben, die von den aufgeschlossenen Filtern erhalten wurden, lagen als relativ wenig konzentrierte Lösungen vor, so daß eine recht große Menge an Probe pipettiert werden mußte, um die Lösungen analysieren zu können. Da dieser Probenauftrag bei den Glaskohlenstoffträgern nicht möglich war, da hier die Probe zu stark verlaufen wäre, wurden hierfür Quarzglas-träger eingesetzt. In diesem Fall war es auch kein Nachteil, daß mit diesen Trägern Silizium nicht bestimmt werden kann, da die Proben auf Quarzfaserfiltern gesammelt worden waren und somit eine Silizium-Quantifizierung sowieso nicht möglich gewesen wäre.

7.3 Meßergebnisse und Diskussion

7.3.1 Doppelbestimmungen der Partikel-Massenkonzentrationen

An den oben genannten Anlagen wurden Doppelbestimmungen mit jeweils zwei baugleichen Emissionsimpaktoren bzw. Planfiltergeräten durchgeführt. Für die einzelnen Messungen wurden jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet. Tabelle 7-2 zeigt eine

Übersicht über die Ergebnisse. Die mittleren prozentualen Standardabweichungen betragen 3,4 % für PM 2.5 und 3,1 % für PM 10, wobei diesen Werten jeweils 24 Datenpaare zugrunde liegen. Die Partikelkonzentrationen, bei denen gemessen wurde, reichen von unter 1 mg/m³ bis über 80 mg/m³ und decken damit nahezu den gesamten Bereich ab, für den der GMU-Impaktor *johnas* ausgelegt wurde (vgl. Tabelle 6-1). Die Doppelbestimmungen mit dem Planfiltergerät ergaben eine mittlere Standardabweichung von 5,7 %, wobei der Bereich der minimalen bzw. maximalen Standardabweichung sowie der Partikelkonzentrationen vergleichbar mit den Messungen des Emissionsimpaktors war. Mit dem Planfiltergerät wurden zwar nur 8 Doppelbestimmungen durchgeführt, aber es zeigt sich klar, daß der Kaskadenimpaktor im Vergleich zum Planfiltergerät bei diesen Messungen sehr gute Ergebnisse lieferte.

Tabelle 7-2: Doppelbestimmungen mit dem GMU-Impaktor *johnas* und dem Planfiltergerät

	Mittelwert	Min-Max
<i>Impaktor, PM 2.5 (n = 24)</i>		
Standardabweichung	3,4 %	0,3 % - 9,9 %
Konzentration	12,9 mg/m ³	0,5 mg/m ³ - 80,2 mg/m ³
<i>Impaktor, PM 10 (n = 24)</i>		
Standardabweichung	3,1 %	0,00 % - 10,5 %
Konzentration	17,3 mg/m ³	0,7 mg/m ³ - 85,4 mg/m ³
<i>Planfiltergerät, TSP (n = 8)</i>		
Standardabweichung	5,7 %	0,03 % - 12,3%
Konzentration	28,6 mg/m ³	1,2 mg/m ³ - 76,3 mg/m ³

7.3.2 Anteil der einzelnen Partikelgrößenfraktionen an den Gesamtstaubemissionen

Neben den im vorherigen Kapitel beschriebenen Doppelbestimmungen wurden mit jeweils einem GMU-Impaktor *johnas* und einem Planfiltergerät parallele Messungen durchgeführt. Aus den PM 2.5- bzw. den PM 10-Werten sowie den TSP-Konzentrationen wurden die Prozentanteile der PM_x-Emissionen am Gesamtstaub bestimmt. Abbildung 7-1 zeigt die Ergebnisse der Messungen an unterschiedlichen Anlagen. Die Emissionsmessungen mit dem neu entwickelten Impaktor lieferten plausible Ergebnisse, da die bestimmten PM_x-Aerosolkonzentrationen genauso hoch bzw. meist niedriger als die gleichzeitig analysierten Gesamtstaubkonzentrationen lagen. Die Grafik zeigt weiterhin die große Variabilität der Partikelgrößenverteilungen an den einzelnen Anlagen. Die eingezeichneten Fehlerbalken spie-

geln die Standardabweichungen wider, die sich aus mehreren Messungen (n =Anzahl der Messungen) an einer Anlage ergaben. Diese setzen sich einerseits aus der Meßgenauigkeit zusammen, beinhalten andererseits aber auch die Diskontinuität der industriellen Prozesse.

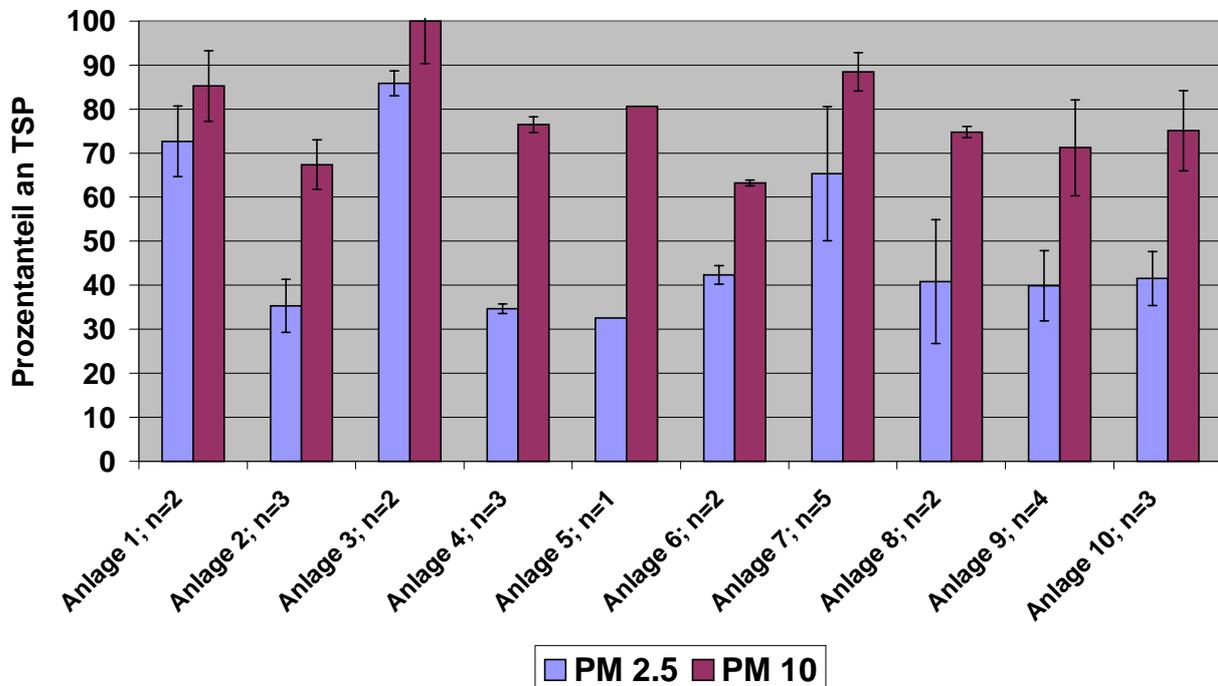


Abbildung 7-1: Prozentanteil der PM_x-Emissionen am Gesamtstaub für unterschiedliche industrielle Anlagen

Die ermittelten PM_x/TSP-Verhältnisse betragen durchschnittlich 49,1 % für PM 2.5/TSP und 78,3 % für PM 10/TSP. Wird ein Umrechnungsfaktor von 80 % PM 10/TSP eingesetzt, um aus den im Emissionskataster erfaßten Gesamtstaubemissionen die emittierten PM 10-Konzentrationen zu ermitteln¹³, so ist dies im Durchschnitt vermutlich annähernd korrekt. Betrachtet man dagegen die einzelnen Anlagen einschließlich ihres extrem unterschiedlichen Jahresauswurfs [116], so wird diese Mittelung der unterschiedlichen Situation an den einzelnen Industriebetrieben sicherlich nicht gerecht. Neben fehlerhaften Werten im Emissionskataster hat dies insbesondere Auswirkungen auf die Ergebnisse von Ausbreitungsrechnungen (siehe Kapitel 5), da das Ausbreitungsverhalten von Aerosolen sehr stark von der Partikelgröße abhängig ist.

Diese Untersuchungen zeigen, daß weitere korngößenfraktionierte Emissionsmessungen unbedingte Voraussetzung für eine Quellenidentifizierung und die Erstellung effektiver Maßnahmenpläne zur Reduzierung der PM_x-Immissionsbelastung sind.

¹³ Herr Prof. Dr.-Ing. G. Bröker, LUA NRW, pers. Mitteilung

7.3.3 Vergleich der Massenkonzentrationen zweier industrieller Prozesse

Von zwei unterschiedlichen Anlagen in der Stahlindustrie stand jeweils ein Filtersatz der Emissionsmessungen mit dem GMU-Impaktor *johnas* sowie dem Planfiltergerät für weitere Untersuchungen zur Verfügung.

In Tabelle 7-3 sind die Massenkonzentrationen der Emissionsmessungen für die beiden betrachteten Prozesse zusammengefaßt. Die Probenahmezeiten lagen zwischen 5 und 15 Minuten. Die Ergebnisse sind auf Normvolumina bezogen, d.h. auf einen Druck von 1013 mbar bei 0°C und nach Abzug des Wasserdampfanteils.

In der Tabelle sind die Massenkonzentrationen der 3 Impaktorstufen $> 10 \mu\text{m}$, $10\text{-}2.5 \mu\text{m}$ und $< 2.5 \mu\text{m}$ zusammen mit der daraus gebildeten Gesamtmasse für den Impaktor sowie die Konzentration an TSP aufgeführt. Diese Summe liegt aufgrund der im Impaktor zwangsläufig auftretenden Verluste (vgl. Kapitel 6.5) niedriger als die mit dem Planfiltergerät ermittelten Konzentrationen. Wie schon bei der Impaktorkalibrierung diskutiert, zeigt sich auch nochmals an diesen beiden Prozessen, daß die Partikelverluste Korngrößenabhängig sind.

Tabelle 7-3: Massenkonzentrationen und Größenverteilungen der Emissionsmessungen

	Prozeß 1		Prozeß 2	
$> 10 \mu\text{m}$	5,4 mg/m ³	5,6 %	1,3 mg/m ³	7,4 %
$10\text{-}2.5 \mu\text{m}$	9,2 mg/m ³	9,6 %	8,5 mg/m ³	48,6 %
$< 2.5 \mu\text{m}$	81,1 mg/m ³	84,7 %	7,7 mg/m ³	44,0 %
Σ Impaktor	95,7 mg/m ³	100 %	17,5 mg/m ³	100 %
Planfiltergerät	97,3 mg/m ³		21,8 mg/m ³	

Im Prozeß 1, in dem das Emissionsaerosol hauptsächlich im Feinstaub vorliegt (85 % $< 2.5 \mu\text{m}$), betragen die Verluste im Impaktor, bezogen auf den Gesamtstaub, der mit dem Planfilterkopfgerät ermittelt wurde, nur 1,6 %. Beim zweiten Prozeß, bei dem mit 66 % der Partikel, die größer sind als $2.5 \mu\text{m}$, der Grobstaub einen deutlichen Anteil an der Gesamtmasse zeigt, liegen die Verluste mit 19,7 % dagegen sehr viel höher.

Neben der unterschiedlichen Korngrößenverteilung, d.h. einem Prozeß, der von Feinstaubemissionen dominiert ist, und einem Prozeß, bei dem die Grobstaubemissionen überwiegen, finden sich auch in der Massenkonzentration Unterschiede um den Faktor 5 bei den Emissionen.

7.3.4 Wiederholbarkeit der Einzelmessungen mit der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Die Lösungen der aufgeschlossenen Filter wurden auf jeweils drei Probenträger aufgegeben und mit der TXRF vermessen. Tabelle 7-4 zeigt die mittleren prozentualen Standardabweichungen der Einzelmessungen für diese Proben.

Tabelle 7-4: Mittlere prozentuale Standardabweichungen (STD) der TXRF-Einzelmessungen (Filterproben Emission)

Element	STD	Element	STD
P	31,0	Ni	5,4
S	7,5	Cu	12,1
K	2,9	Zn	6,4
Ca	3,2	Br	13,9
Ti	8,8	Rb	2,0
V	36,6	Sr	4,4
Cr	9,7	Zr	6,8
Mn	4,6	Pb	2,2
Fe	3,9	Ø Elemente	9,3 ± 9,6
		Ø Elemente (ohne P, V)	6,2 ± 3,5

Die durchschnittliche Standardabweichung, über alle Elemente gemittelt, beträgt $(9,3 \pm 9,6) \%$. Werden die Elemente Phosphor und Vanadium, die sehr hohe Werte zeigen¹⁴, nicht in die Mittelwertbildung einbezogen, so ergibt sich eine Standardabweichung von $(6,2 \pm 3,5) \%$. Wie auch aus theoretischen Überlegungen unter Berücksichtigung der Anzahl an Analysenschritten heraus zu erwarten ist, liegt dieser Wert höher als die mittlere Standardabweichung der Immissionsproben mit $(3,2 \pm 1,2) \%$, bei denen dieselbe Probe mehrmals analysiert wurde.

Die mittleren Standardabweichungen der Emissionsproben sind in etwa vergleichbar mit denjenigen der mehrmals analysierten Aufschlußlösung der NIST-Probe (siehe Kapitel 3.3.4) mit durchschnittlich $(5,5 \pm 3,7) \%$ und etwas niedriger als die Standardabweichungen der NIST-Probe aus unterschiedlichen Aufschlüssen $(6,4 \pm 3,6) \%$.

¹⁴ und hohe Nachweisgrenzen haben bzw. nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen wurden – vgl. Kapitel 4.3.1

7.3.5 Verhältnisse Blindwerte / Meßwerte der Elementanalytik

Bei den Messungen an industriellen Anlagen wurden ebenfalls die bereits in den manuellen Filtriersammlern für die Immissionsmessungen eingesetzten Quarzfaserfilter Munktell MK 360 (\varnothing 50 mm) verwendet. In Abbildung 7-2 ist der mittlere Prozentanteil der Filterblindwerte an den Probenwerten für die Emissionsmessungen dargestellt. Der Durchschnitt dieser Werte liegt bei 32 %, allerdings zeigt sich eine extrem starke Variabilität für die einzelnen Elemente.

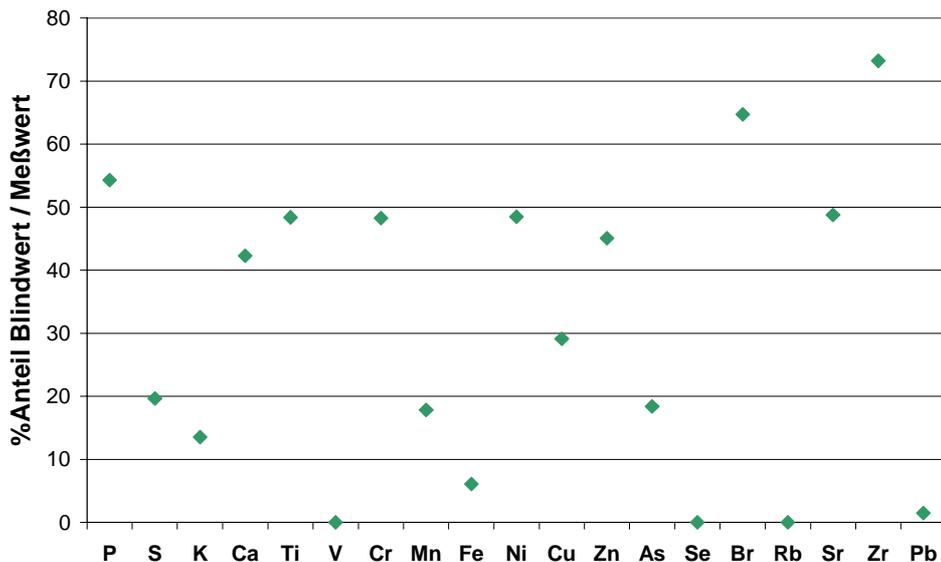


Abbildung 7-2: Mittlerer Prozentanteil der Filterblindwerte am Probenwert (Emissionsproben)

Im Vergleich dazu betragen die Verhältnisse Blindwert/Meßwert für die Immissionsmessungen der Metalle (siehe Kapitel 4.3.2) 27 % (Quarzfaserfilter Q050) und 33 % (Q150). Wie die Untersuchungen der Immissionsfilter mit unterschiedlichen chemischen Analysemethoden bereits zeigten, bestätigen auch die Bestimmungen mittels TXRF von den Emissionsfiltern, daß die Quarzfaserfilter nicht die optimale Lösung für die Element- und insbesondere die Metallanalytik sind. Sie wurden im vorliegenden Fall dennoch eingesetzt, da der Schwerpunkt der Messung auf der Bestimmung der Massenkonzentrationen lag und die blindwertarmen Munktell-Filter die beste Alternative unter den erhältlichen Glas- und Quarzfaserfiltern darstellten. Da die Messungen zeigten, daß die Multielementanalytik mit TXRF einen wichtigen Beitrag zur Charakterisierung der Emissionsquellen liefert, sollte bei zukünftigen Messungen besonderes Augenmerk auf die Auswahl des Filtermaterials gelegt werden.

7.3.6 Nachweisgrenzen für die Elementanalytik

Tabelle 7-5 zeigt die Nachweisgrenzen der Elemente für die bei den Emissionsmessungen eingesetzten Filter. Diese stimmen sehr gut mit den für die Metalle mit Hilfe der AAS ermittelten Nachweisgrenzen für die Q050-Filter der Immissionsmessungen überein.

Die Nachweisgrenzen liegen zwar relativ hoch, stellen aber aufgrund der hohen Elementgehalte bei den durchgeführten Emissionsmessungen im vorliegenden Fall kaum ein Problem dar.

Tabelle 7-5: Absolute Nachweisgrenzen (NWG) in µg/Filter, bestimmt für die bei den Emissionsmessungen eingesetzten Filter

	NWG		NWG
P	97,13	Ni	0,23
S	3,87	Cu	1,75
Cl	n.d.	Zn	1,66
K	10,0	As	0,04
Ca	13,3	Se	n.d.
Ti	0,46	Br	n.d.
V	n.d.	Rb	n.d.
Cr	0,13	Sr	0,05
Mn	0,23	Zr	0,05
Fe	1,90	Pb	0,11

n.d.: nicht nachgewiesen; NWG berechnet nach DIN 32 645 [69]
Volumenstrom: abhängig von Betriebsbedingungen, Ø 3,2 m³/h

7.3.7 Vergleich der Elementkonzentrationen zweier industrieller Prozesse

Neben den in Kapitel 7.3.3 vorgestellten Massenkonzentrationen wurden mittels TXRF die Elementkonzentrationen der PM_x- bzw. TSP-Emissionen dieser beiden Prozesse der Stahlindustrie bestimmt.

Abbildung 7-3 und Abbildung 7-4 zeigen die mit der TXRF gemessenen Elemente für die einzelnen Impaktorstufen sowie den mit dem Planfiltergerät ermittelten Gesamtstaub (TSP) als Prozentanteile am Emissionsstaub. Die beiden Prozesse zeigen dabei nicht nur in den Massenkonzentrationen und der Korngrößenverteilung der Emissionen deutliche Unterschiede, sondern auch in der chemischen Zusammensetzung. Während beim Prozeß 1 dem Element Kalium die dominierende Rolle zukommt, mit kleineren Anteilen an Schwefel, Calcium, Eisen und Blei, verteilen sich die Anteile an den Emissionen bei Prozeß 2 hauptsächlich auf

Eisen und Calcium sowie Kalium und etwas Schwefel. Die übrigen Elemente haben in der massenmäßigen Zusammensetzung nur eine untergeordnete Bedeutung.

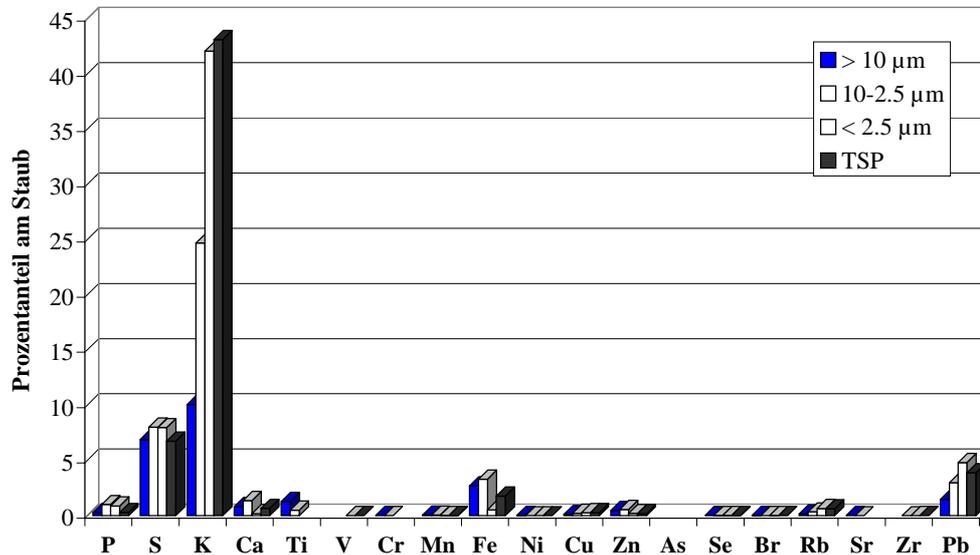


Abbildung 7-3: Prozentanteil der Elemente am Schwebstaub, industrieller Prozeß 1 ("heißer Prozeß")

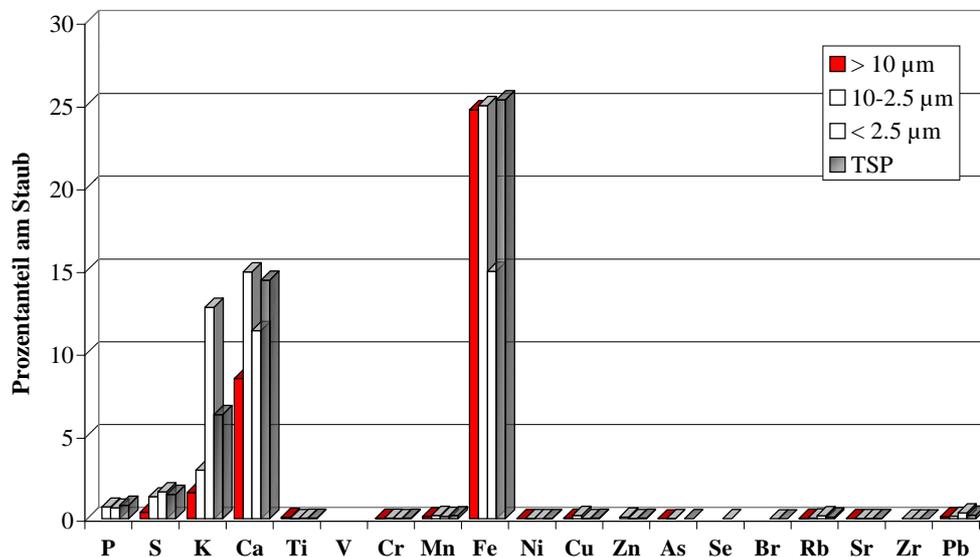


Abbildung 7-4: Prozentanteil der Elemente am Schwebstaub, industrieller Prozeß 2 ("kalter Prozeß")

Diese Elementmuster sind in Übereinstimmung mit den beiden Prozessen der Stahlherstellung, an denen die Emissionsmessungen durchgeführt wurden. Prozeß 1 ist die Schlackenherstellung für die Stahlproduktion und damit ein sogenannter "heißer Prozeß", bei dem Eisenerz, Koks und Zuschlagstoffe wie Kalk und Dolomit thermisch umgesetzt werden. Das Abgas

dieses Prozesses, das Temperaturen von bis zu 700°C erreicht, wird in einem 3-Stufen Elektrofilter gereinigt. Bei der Abkühlung des Abgasaerosols bilden sich Metallpartikel durch Gas-zu-Partikel-Umwandlung. Findet diese Kondensation hinter der Abgasreinigung statt, so werden Partikel emittiert, die große Mengen an Kalium und auch Natrium (das mit dem eingesetzten TXRF-Gerät nicht bestimmt werden konnte) enthalten. Prozeß 2 dagegen ist ein mehr oder weniger "kalter Prozeß", bei dem die Emissionen aus unterschiedlichen Schritten der Schlackenzerkleinerung mit dem Stachelbrecher zusammengeführt und gereinigt werden. Dieses Aerosol enthält aufgrund des mechanischen Entstehungsprozesses der Partikel einen wesentlich höheren Anteil von Grobstaubpartikeln und besteht hauptsächlich aus Eisen- und Calciumoxiden¹⁵.

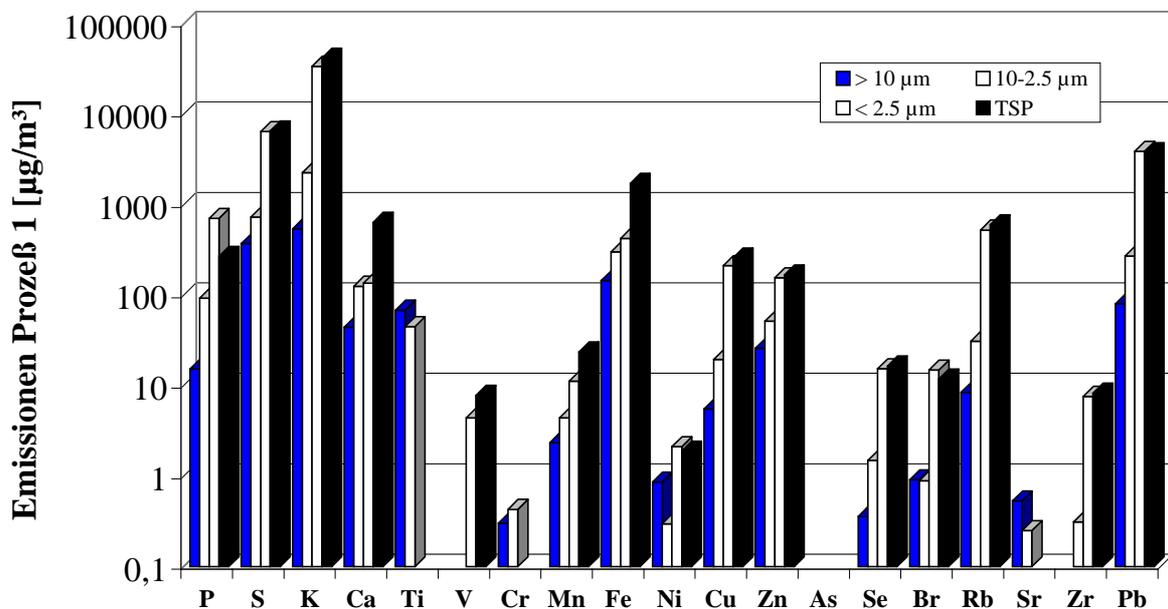


Abbildung 7-5: Emissionen der Elemente in den einzelnen Schwebstaubfraktionen, industrieller Prozeß 1 ("heißer Prozeß")

Betrachtet man die Nebenbestandteile der emittierten Aerosole, so finden sich auch hier deutliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung. Abbildung 7-5 und Abbildung 7-6 zeigen die Emissionen der beiden industriellen Prozesse als Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, aufgetragen auf einer logarithmischen Skala. Zunächst ist zu beachten, daß sich die Skalierung der beiden Prozesse um den Faktor 10 unterscheidet. An dieser Darstellung wird deutlich, daß bei den beiden Prozessen eine Vielzahl von Elementen in Konzentrationen emittiert wird, die sich

¹⁵ Erläuterung der Prozesse durch Herrn Dr. Geuke, LUA NRW

um 6 Größenordnungen unterscheiden. Auch hier können wieder die Unterschiede in den Größenfraktionen beobachtet werden. Während die Emissionen für alle Elemente aus Prozeß 1 (mit Ausnahme von Titan, Chrom und Strontium, die in der feinen Fraktion nicht nachgewiesen werden konnten) am höchsten für den Feinstaub $< 2.5 \mu\text{m}$ waren, liegt das Maximum für eine Vielzahl an Elementen aus Prozeß 2 wie beispielsweise Calcium, Chrom, Eisen, Mangan, Nickel, Kupfer und Zink in der Größenfraktion $2.5-10 \mu\text{m}$.

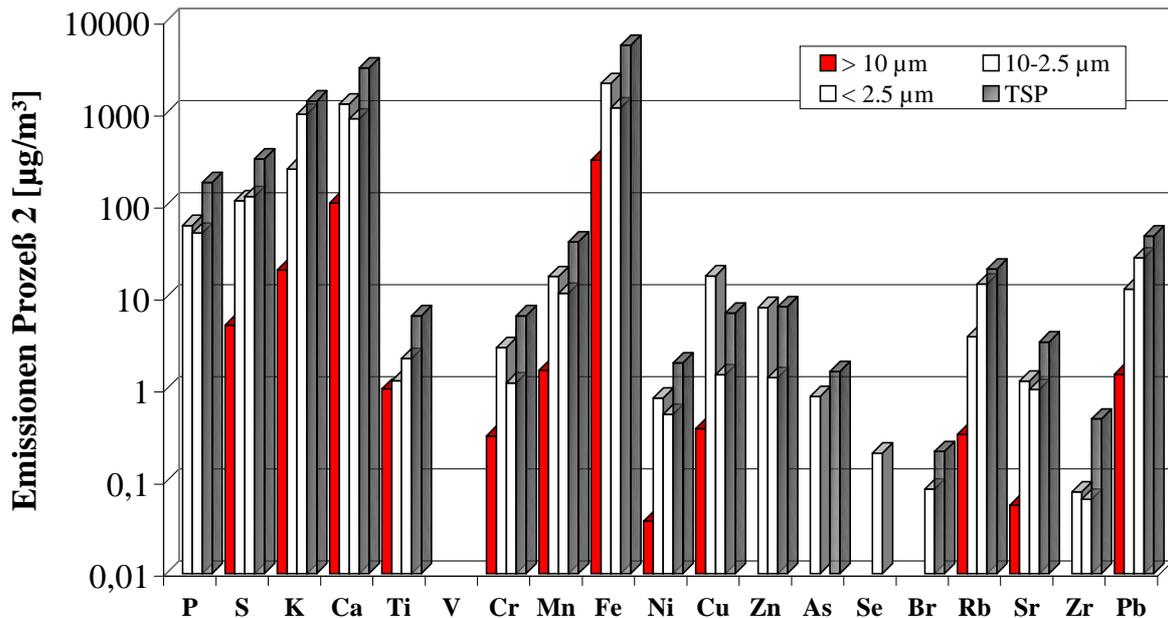


Abbildung 7-6: Emissionen der Elemente in den einzelnen Schwebstaubfraktionen, industrieller Prozeß 2 ("kalter Prozeß")

Wegen der logarithmischen Auftragung wird nur unzureichend deutlich, daß sich auch die Elementverhältnisse sowohl für die einzelnen Größenfraktionen als auch die beiden Prozesse stark unterscheiden. In Abbildung 7-7 sind die Verhältnisse der Elemente in den beiden industriellen Prozessen für die einzelnen Schwebstaubfraktionen wiedergegeben, um die Unterschiede in den Zusammensetzungen der Proben aufzuzeigen.

Liegt das Verhältnis bei 1, so sind die Emissionen der Elemente für die beiden Prozesse gleich hoch. Ist das Verhältnis größer als 1, so wird dieses Element von Prozeß 1 stärker emittiert als von Prozeß 2. Während die Elemente Calcium, Chrom, Mangan und Eisen sowie teilweise Nickel und Strontium von Prozeß 2 stärker emittiert werden als von Prozeß 1, sind für die übrigen Elemente die Konzentrationen des heißen Prozesses im Vergleich zum kalten (deutlich) höher. Zusätzlich zu den Unterschieden bei den einzelnen Elementen werden auch

hier wieder die Unterschiede für die Partikelgrößen sichtbar. Die im Verhältnis größere Bedeutung des kalten Prozesses ist für die Fraktion 10-2.5 μm am stärksten ausgeprägt.

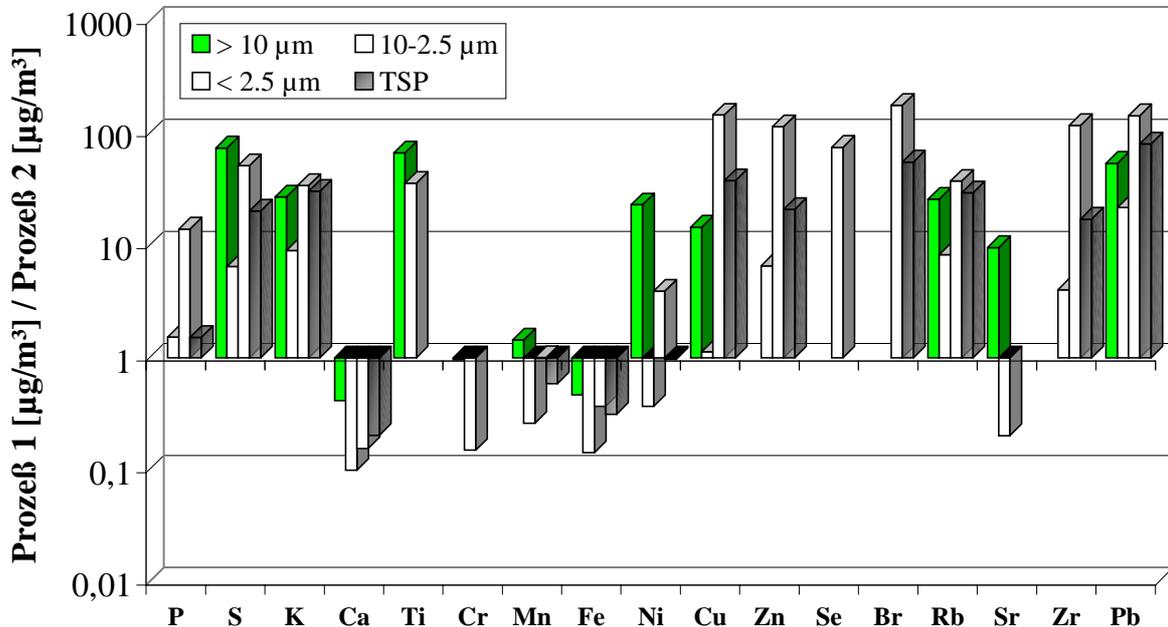


Abbildung 7-7: Verhältnisse der Elemente in den beiden industriellen Prozessen (Stahlindustrie) für die einzelnen Schwebstaubfraktionen

7.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse von ersten Messungen vorgestellt, die mit dem GMU-Impaktor *johnas* zusammen mit der Planfiltergerät an unterschiedlichen industriellen Anlagen durchgeführt worden sind.

Der neu entwickelte Emissionsimpaktor zeigte dabei gute Ergebnisse hinsichtlich der Reproduzierbarkeit sowie plausible Resultate beim Vergleich mit dem Standardgerät zur Gesamtstaubbestimmung.

Für einige Proben konnte eine weitere chemische Charakterisierung der abgeschiedenen Partikelfractionen durchgeführt werden. Die vorgestellten Ergebnisse sind ein Beispiel dafür, daß korngößenfraktionierte Emissionsmessungen zusammen mit Multielementanalysen wie beispielsweise der TXRF charakteristische Elementmuster ("Fingerprints") zeigen. Diese können in einem nächsten Schritt genutzt werden, um über ein Fingerprintmodellung eine Quellenidentifizierung vorzunehmen und die Quantifizierung des Beitrages zur Immissionsituation durchführen zu können.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Vor dem Hintergrund der neuen Partikel-Immissionsstandards PM 10 und PM 2.5 wurden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Probenahmesysteme für Immissions- und Emissionsmessungen entwickelt und im Feldeinsatz getestet. Die Geräte bzw. die erarbeiteten Methoden ermöglichen eine umfassende chemische und physikalische Charakterisierung der PM_x-Aerosole. Unter "PM 10" ist dabei die Partikelgrößenfraktion zu verstehen, die "einen größenselektiven Einlaß passiert, der einen 50 % cut-off bei 10 µm aerodynamischen Durchmessers aufweist" [11]. Mit "PM 2.5" werden analog Partikel kleiner als 2.5 µm aerodynamischen Durchmessers bezeichnet. Die Bestimmung der Massenkonzentrationen dieser Größenfraktionen zusammen mit PM 1 hat inzwischen den Gesamtschwebstaub als Meßgröße abgelöst. Für die Immissionsmessungen wurde ein PM 1-Vorabscheider für einen vorhandenen High-Volume Filtriersammler neu entwickelt und nach der theoretischen Auslegung und Konstruktion im Labor kalibriert. Die Kalibrierung des sogenannten cut-off $d(ae)_{50}$ wurde mit monodispersen Polystyrol-Latexpartikeln durchgeführt und zeigte bei einer Partikelgröße von 1,01 µm aerodynamischen Durchmessers eine Abscheidung von $(50,5 \pm 4,0) \%$. Der $(D16/D84)^{0,5}$ -Wert als Maß für die Steilheit der Abscheidekurve liegt mit 1,39 innerhalb der in der Literatur mit 1,14 bis 1,45 veröffentlichten Werte. Der Volumenstrom von 385 l/min erlaubt aufgrund der relativ hohen Partikelmasse, die dadurch auf dem Filter abgeschieden wird, auch für diese kleine Korngrößenfraktion die parallele Bestimmung von elementarem und organischem Kohlenstoff, Anionen und Kationen, Schwermetallen sowie PAHs von derselben Probe. Das neu entwickelte Gerät wird inzwischen von der Firma Digital kommerziell vertrieben und wurde bereits während weiterer Feldmessungen [117] erfolgreich eingesetzt. Zur weiterführenden Charakterisierung der Immissionsaerosole wurde die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TXRF) als Multielementanalyseverfahren mit niedrigen Nachweisgrenzen ausgewählt. Zur Reduzierung der normalerweise erforderlichen, aufwendigen Probenvorbereitung wurde ein Gerät speziell für die Sammlung von PM 10-, PM 2.5- und PM 1-Stäuben und die nachfolgende Direktanalyse mit der TXRF entwickelt. Dieses Immissionsprobenahmesystem (ISP) besteht aus dem US EPA-PM 10-Einlaß und einem Kaskadenimpaktor, in dem die Partikelfractionen 10-2.5 µm und 2.5-1 µm direkt auf den TXRF-Probenträgern impaktiert werden. Das Problem des Einsatzes eines Backup-Filters zur Sammlung der Partikel < 1 µm konnte durch die Verwendung eines Elektrostatischen Präzipitators (ESP) vermieden werden, da das Aerosol hier ebenfalls direkt auf den TXRF-Probenträgern

abgeschieden wird. Das ISP wurde ebenfalls auf der Basis der theoretischen Grundlagen konstruiert und im Labor experimentell überprüft. Die Kalibrierung zeigte eine sehr gute Übereinstimmung der PM 2.5-Abscheidekurve mit derjenigen des WINS-Impaktors (der US-Referenzmethode) [44]. Die ermittelten cut-offs des entwickelten Impaktors liegen bei 1,02 μm bzw. 2,44 μm und zeigen damit Abweichungen von lediglich + 2,0 % bzw. -3,0 % zu den mit Hilfe der Impaktortheorie berechneten cut-offs von 1,0 μm bzw. 2,5 μm . Europäische Normen für die Partikelgrößenfraktion PM 2.5 sowie Standards für PM 1 existieren zur Zeit noch nicht.

Der im Immissionsprobenahmesystem eingesetzte Koronaauflader und der ESP wurden vor den Feldmessungen ebenfalls im Labor kalibriert. Dabei zeigte sich mit (97 ± 2) % eine nahezu vollständige Sammlung sogar für die Partikelgröße 0,5 μm , bei der aufgrund der verhältnismäßig geringen elektrischen Mobilität mit schlechten Abscheideeigenschaften zu rechnen war. Problematischer sind in diesem Zusammenhang die Partikelverluste von 30 %, die im Korona-Auflader auftreten. Diese sind zwar rechnerisch zu korrigieren, für zukünftige Messungen sollte jedoch geprüft werden, ob inzwischen durchgeführte Neuentwicklungen im Fachgebiet Prozeß- und Aerosolmeßtechnik für die Aufladung submikroner Partikel im vorliegenden ISP eingesetzt werden können.

Eine weitere Entwicklung im Rahmen dieser Arbeit war eine "ideale Volumenstromregelung", die den neuen Anforderungen der fraktionierenden Partikelsammlung gerecht wird. Für die bislang durchgeführten Messungen des Gesamtschwebstaubes war neben der Partikelmasse lediglich die Kenntnis des durchgesetzten Gasvolumens notwendig, um die Konzentrationen zu berechnen. Bei der Bestimmung der PM_x-Massenkonzentrationen reicht diese Vorgehensweise jedoch nicht mehr aus, da der Volumenstrom nicht nur bekannt sein, sondern für die jeweiligen Betriebsbedingungen angepaßt werden muß, da sonst Verschiebungen der Abscheidekurven und Fehler in der Partikelmassenbestimmung auftreten. Neben der praktischen Umsetzung der im Rahmen dieser Arbeit theoretisch entwickelten Grundlagen im Fachgebiet Aerosolmeßtechnik für die eigenen bei Feldmessungen eingesetzten Geräte laufen zur Zeit Verhandlungen mit der Firma Derenda zur Umsetzung dieses Konzeptes der Volumenstromregelung auch in kommerziell erhältlichen Geräten.

Nach der Überprüfung im Labor wurden die neu entwickelten Probenahmegeräte zusammen mit kommerziell erhältlichen Meß- und Sammelgeräten im Feld eingesetzt. Während der Meßkampagne an der Verkehrsstation in Düsseldorf (04/11-01/12/99) wurden Massenkonzentrationen von 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM 10), 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM 2.5) und 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM 1, mit dem neu entwickelten Vorabscheider) ermittelt. Mit Hilfe der Daten der Filteranalytik wurde die chemi-

sche Zusammensetzung der PM_x-Immissionen bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß die Stäube an der Verkehrsstation Düsseldorf fast zur Hälfte aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen (organischer und elementarer Kohlenstoff) bestanden. Ionische Inhaltsstoffe wie Sulfat, Nitrat und Ammonium trugen zu etwa einem Drittel der Masse bei, und ca. 20 % konnten mit den zur Filteranalytik eingesetzten Methoden nicht identifiziert werden. Weitere Bestandteile wie Metalle oder Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe waren mit Ausnahme von Eisen für die Zusammensetzung der Stäube hinsichtlich der Partikelmasse nicht relevant.

Bei der Elementbestimmung der Aerosole, die mit dem ISP gesammelt und anschließend mittels TXRF detektiert wurden, ergaben sich Mittelwerte der relativen Standardabweichungen der Einzelmessungen für die bestimmten Elemente von $(3,2 \pm 1,2)$ %. Das Verhältnis Blindwert/Meßwert lag meistens unterhalb von 10 %. Bei der Bestimmung einiger Metalle in der Größenfraktion 10-2.5 µm traten jedoch Probleme auf, die auf Kontaminationen durch Materialabrieb zurückzuführen sind. Aus diesem Grund sind für weitere Messungen die Verwendung eines modifizierten Probenahmerohres sowie von Verschraubungen aus Kunststoff anstelle von Metall zu empfehlen. Die Abweichungen, die beim Vergleich der mittels ISP/TXRF bestimmten Konzentrationen und den Gehalten auftraten, die für einige Elemente gleichzeitig von den Filterproben mit Ionenchromatographie oder Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt wurden, liegen im Bereich der in der Literatur veröffentlichten Werte für die chemische Analytik bei paralleler Probenahme.

Die während der Meßkampagne mit ISP/TXRF analysierten Elementkonzentrationen liegen in der gleichen Größenordnung wie an anderen belasteten Standorten. Die Literaturdaten zeigten darüber hinaus auch, daß Messungen atmosphärischer Aerosole mit TXRF bislang fast ausschließlich für Reinluftgebiete wie beispielsweise die Nordsee durchgeführt wurden.

Die Verhältnisse PM₁/PM₁₀ und PM_{2.5}/PM₁₀ geben Hinweise darauf, ob der Immissionsstaub bzw. ein bestimmter Inhaltsstoff eher aus Verbrennungsprozessen und Gas-zu-Partikel-Umwandlung stammt und damit hauptsächlich im Feinstaub zu finden ist, oder ob er durch Windaufwirbelung oder mechanische Prozesse entstanden ist und damit verstärkt im Grobstaubanteil vorliegt. Die PM_x/PM₁₀-Verhältnisse wurden für alle bestimmten Substanzen sowohl für die Filteranalytik als auch die TXRF-Proben durchgeführt. Während beispielsweise elementarer Kohlenstoff (hauptsächlich aus der Quelle "Verbrennung/Dieseluß") mit 94 % (PM_{2.5}/PM₁₀) fast ausschließlich im Feinstaub vorliegt, ist dieser Anteil bei Erdkrustenmaterialien wie Calcium oder Silizium kleiner als 20 %.

Im Rahmen der Meßkampagne in Düsseldorf konnten auch Proben mit einer höheren Zeitauflösung als die normalerweise in der Luftqualitätsüberwachung üblichen 24 h gesammelt wer-

den. Die Analysen für die Probenahmen von 6 Uhr morgens bis 8 Uhr abends und von 8 Uhr abends bis 6 Uhr am nächsten Morgen zeigten, daß für nahezu alle Inhaltsstoffe tagsüber höhere Werte gemessen wurden als nachts. Das bedeutet, daß Quellen oder Prozesse vorhanden sind, die tagsüber aktiver sind als nachts. Weiterhin müssen die Partikel in der Nähe der Meßstelle entstehen, da keine Tag/Nacht-Schwankungen zu beobachten wären, wenn die Aerosole erst über längere Strecken transportiert werden müßten. Diese Tatsache ermöglicht es, die Konzentrationsunterschiede zur Berechnung des Beitrages lokaler Quellen heranzuziehen.

Die Meßkampagne zeigte mit einer durchschnittlichen PM 10-Massenkonzentration von $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sowie einer Anzahl von 125 Überschreitungen (auf 365 Tage hochgerechnet) des Tagesgrenzwertes von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, daß die neuen Grenzwerte von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Jahresgrenzwert) sowie von maximal 35 Überschreitungen des Tagesgrenzwertes an dieser Station voraussichtlich nicht eingehalten werden können. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit zur Erstellung von sogenannten Maßnahmeplänen, die Schritte festlegen, die zur Reduktion der Partikelmassenkonzentrationen zu ergreifen sind. Zur Festlegung von effektiven Minderungsstrategien ist eine Kenntnis der Quellen notwendig, die zu den PM_x-Konzentrationen den hauptsächlichen Beitrag liefern. Eine Methode zur Quellenidentifizierung ist das Fingerprintmodell. Darüber können bei Kenntnis der Korngrößenabhängigen Zusammensetzung der wichtigen Quellen die Beiträge der einzelnen Emittenten(gruppen) zu der Immissionsbelastung eines Meßstandortes berechnet werden.

Zur effektiven Quellenzuordnung sind Kenntnisse über die PM_x-Konzentrationen auch in der Emission notwendig. Ein geeignetes Meßgerät zur Bestimmung dieser Partikelfraktionen, die im Immissionsschutz die alte Meßgröße "Gesamtschwebstaub" abgelöst haben, stand für Emissionsmessungen nicht zur Verfügung und wurde im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt. Dieser Impaktor (GMU-Impaktor *johnas*) trennt das Emissionsaerosol in die Fraktionen $> 10 \mu\text{m}$, $10\text{-}2.5 \mu\text{m}$ und $< 2.5 \mu\text{m}$. Die Auslegung erfolgte ebenfalls nach der Impaktortheorie, wobei sich das Design stark an dem Aufbau des bisher zur Gesamtstaubmessung verwendeten Planfilterkopfes [110] orientierte, um eine gute Vergleichbarkeit mit diesem Standardgerät zu erreichen und auch die peripheren Komponenten zur Probenahme wie beispielsweise die Ansaugsonden übernehmen zu können. Die Kalibrierung ergab eine gute Übereinstimmung der Abscheidekurven mit den US-Standards hinsichtlich PM 2.5 und PM 10 [44], [45]. Nach der Überprüfung im Labor wurde der Impaktor vom Landesumweltamt NRW an der Emissionssimulationsanlage der Hessischen Landesanstalt für Umwelt in Kassel getestet und anschließend an unterschiedlichen industriellen Anlagen zur Bestimmung der PM 10- und PM 2.5-Emissionen eingesetzt. Die Standardabweichungen von Doppelbestimmungen mit

dem Impaktor lagen bei 3,4 % (PM 2.5) bzw. 3,1 % (PM 10). Im Vergleich dazu betrug die Standardabweichung von Doppelbestimmungen mit dem Planfiltergerät 5,7 %. Parallele Messungen mit dem Emissionsimpaktor und dem Planfiltergerät ergaben Verhältnisse von durchschnittlich 49,1 % für den Anteil von PM 2.5 am Gesamtstaub (TSP) und von 78,3 % PM 10/TSP, wobei diese Anteile jedoch für unterschiedliche Anlagen stark schwankten.

Nach der gravimetrischen Auswertung wurden einige Filter von Impaktor- und Planfilterkopfmessungen vom Landesumweltamt NRW für die chemische Analytik zur Verfügung gestellt. Proben von TSP sowie den Impaktorstufen $> 10 \mu\text{m}$, $10\text{-}2.5 \mu\text{m}$ und $< 2.5 \mu\text{m}$, die an zwei unterschiedlichen industriellen Prozessen während der Stahlherstellung gesammelt worden waren, wurden aufgeschlossen und mit TXRF bestimmt. Bereits die gravimetrische Analyse zeigte große Unterschiede, sowohl in der Konzentration als auch der Korngrößenverteilung, zwischen den beiden Prozessen. Die Messungen mittels TXRF verdeutlichten die unterschiedlichen Emissionen auch hinsichtlich der Elementgehalte und zeigten einen charakteristischen "Fingerprint" der Emissionen.

Der GMU-Impaktor *johnas* wird inzwischen von der Firma Gothe in Bochum kommerziell vertrieben und wurde bereits bei Emissionsmessungen im Ausland erfolgreich eingesetzt [118]. Zur Zeit beschäftigt sich eine Arbeitsgruppe mit der Erstellung einer VDI-Richtlinie über den Impaktor (VDI 2066 Blatt 10 "Staubmessung in strömenden Gasen – Messung der Emissionen von PM 10 und PM 2.5").

Für die in Zukunft relevante umfassende und detaillierte Quellenzuordnung ist die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der korngrößenfraktionierten Immissionsaerosole sowie diejenige der wichtigen Emittenten notwendig. Mit Hilfe dieser Informationen ist dann eine Identifizierung und Quantifizierung des Beitrages unterschiedlicher Quellen für bestimmte Immissionsstandorte möglich.

Mit den Geräte- und Methodenentwicklungen der vorliegenden Arbeit wurde die Grundlage für die PM_x-Immissions- sowie Emissionsmessungen einschließlich chemischer Analytik geschaffen. Sowohl der PM 1 High-Volume Sampler und das Immissionsprobenahmesystem als auch der Emissionsimpaktor werden in nachfolgenden Projekten zur Charakterisierung der Immissions- und Emissionsaerosole eingesetzt. Mit Hilfe der bereits vorhandenen und noch zu ermittelnden Daten können nun quantitative Quellenzuordnungen zur Erstellung effektiver Minderungsstrategien für die Reduzierung der PM_x-Belastung erfolgen, die aufgrund der 1. Tochterrichtlinie [11] für diverse Standorte in Europa notwendig werden.

9 Literatur

- [1] Fonds der Chemischen Industrie
Umweltbereich Luft (Textheft zur Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie zur Förderung der Chemie und der Biologischen Chemie im Verband der Chemischen Industrie e.V.), Frankfurt (1995).
- [2] E. D. Goldberg
Black Carbon in the Environment, S. VIII, (1985).
- [3] K. T. Whitby
Atmos. Env. **12**, 135 (1978).
- [4] W. John
The characteristics of environmental and laboratory-generated Aerosols, in :Aerosol Measurement, K. Willeke und P. A. Baron (Eds.), van Nostrand Rheinhold, New York, 54 (1993).
- [5] DIN ISO 7708
Luftbeschaffenheit: Festlegung von Partikelgrößenverteilungen für die gesundheitsbezogene Schwebstaubprobenahme, Beuth Verlag (1996).
- [6] K. Katsouyanni
Epidemiol. Comm. Health **50** Suppl. 1 (1995).
- [7] D. W. Dockery et al.
New Eng. J. Med. **329**, 1753 (1993).
- [8] C. A. Pope, M. J. Thun, M. M. Namboodiri, D. W. Dockery, J. S. Evans, F. E. Speizer
Am. J. Res. Crit. Care Med. **151**, 669 (1995).
- [9] H.-E. Wichmann
Neueste Erkenntnisse zur Wirkung von Luftschadstoffen auf unsere Gesundheit, in :Macht uns die Umwelt krank?, B. Kohmanns, U. Koller, A. Klemmer, H.-J. Haury (Eds.), GSF-Bericht 7/96, 37 (1996).
- [10] Richtlinie 96/62/EG des Rates vom 27. September 1996
über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität (Luftqualitäts-Rahmenrichtlinie) Abl. EG L296 S. 55.
- [11] Council Directive 1999/30/EC
relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. Official Journal L 163, 29/06/1999, S. 41-60.
- [12] P. Bruckmann
EU Framework directive and the daughter directives for ambient air quality – Contents and requirements. In "Recent developments in measurement and assessment of pollution", VDI Bericht 1443, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf (1999).
- [13] Environmental Protection Agency (EPA)
Air Quality Criteria for Particulate Matter, Chapter 1, EPA 600/P-95/001aF, April 1996.
- [14] United States Environmental Protection Agency
Air Quality Criteria for Particulate Matter, Second External Review Draft, EPA 600/P-99/002aB, March 2001.
- [15] N. Streit, E. Weingartner, C. Zellweger, M. Schikowski, H. W. Gäggeler, U. Baltensperger
Intern. J. Environ. Anal. Chem. **76**, 1 (2000).

- [16] A. Hansen, P. H. McMurry
J Air Waste Manage. Assoc. **40**, 894 (1990).
- [17] L. Eriksson, J. Hermens
Multivariate data analysis in environmental chemistry and toxicology, Course at the 8th Annual Meeting of SETAC Europe (1998).
- [18] VDI 2267 Blatt 1 *Entwurf*
Stoffbestimmung an Partikeln in der Aussenluft: Messen der Massenkonzentration von As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, Zn mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) nach Filterprobenahme und Aufschluß in oxidierendem Säuregemisch, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft **4** (1997).
- [19] B. Schneider
Spectrochim. Acta **44B**, 519 (1989).
- [20] W. Hinds
Aerosol Technology - Properties, behavior, and measurement of airborne particles, John Wiley & Sons; New York pp. 424 (1982).
- [21] U.S. EPA
Revisions to the National Ambient Air Quality Standard for Particulate Matter, Federal Register 52 (July 1) 24634-24750 (1987).
- [22] U.S. EPA
Federal Register 40 CFR Parts 50, 53, 58 (July 18 1997).
- [23] Din/ISO 7708
Luftbeschaffenheit – Festlegung von Partikelgrößenverteilungen für die gesundheitsbezogene Schwebstaubprobenahme. Berlin: Beuth-Verlag (Januar 1996).
- [24] V. A. Marple, B.Y.H. Liu
Env. Sci. and Technology **8**, 648 (1974).
- [25] D. Rader, V. Marple
Aerosol Science and Technology **4**, 141 (1985).
- [26] N. A. Fuchs
The Mechanics of Aerosols, Pergamon Press, New York, 154 (1964).
- [27] VDI 2066 Blatt 5
Fraktionierende Staubmessung nach dem Impaktionsverfahren - Kaskadenimpaktor. Berlin: Beuth-Verlag (November 1994).
- [28] VDI 2066 Blatt 1
Staubmessungen in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung - Übersicht. Berlin: Beuth-Verlag (Oktober 1975).
- [29] M. J. Pilat, D. S. Ensor, J. C. Bosch
Atmospheric Environment **4**, 671 (1970).
- [30] H. T. Kim, Y. J. Kim, K. W. Lee
Aerosol Science and Technol. **29**, 350 (1998).
- [31] A. K. Rao, K. T. Whitby
J. Aerosol Sci. **9**, 77 (1978).
- [32] B. T. Chen, H. C. Yeh, Y. S. Cheng
J. Aerosol Sci. **16**, 343 (1985).
- [33] R. W. Vanderpool, D. A. Lundgren, P. E. Kerch
Aerosol Science and Technology **12**, 215 (1990).

- [34] D. J. Rader, L. A. Mondy, J. E. Brockmann, D. A. Lucero, K. L. Rubow
Aerosol Science and Technology **14**, 365 (1991).
- [35] H. Franzen, H. Fißan, U. Urban
Staub-Reinhalt. Luft **38**, 436 (1978).
- [36] Palas®
Bedienungsanleitung Partikelzähler und -größenanalysator PCS-2000, Karlsruhe (1994).
- [37] T. M. Peters, R. W. Vanderpool
Modification and Evaluation of the WINS Impactor, R.T.I. report No. 6360-011 (Sept. 1996).
- [38] L. C. Kenny
Health and safety laboratory, IR/L/A/98/13 (1998).
- [39] J. Dixkens, H. Fissan
Spectrochim. Acta **48B**, 231 (1993).
- [40] H. Bayer, A. von Bohlen, R. Klockenkämper, D. Klockow
Mikrochim. Acta **119**, 167 (1995).
- [41] R. Klockenkämper, H. Bayer, A. von Bohlen, M. Schmeling, D. Klockow
Analytical Sciences **11**, 495 (1995).
- [42] W. Hübner, C.-T. Speiser
Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, Aluminium-Verlag Düsseldorf (1988).
- [43] Contraves AG, Produktinformation Ematalverfahren, Zürich, Schweiz (1997).
- [44] U.S. EPA
Federal Register 40 CFR Parts 50, 53, 58 (July 18 1997).
- [45] U.S. EPA
Revisions to the National Ambient Air Quality Standard for Particulate Matter, Federal Register
52 24634-24750 (July 1 1987).
- [46] M. Chang, S. Kim, C. Sioutas
Atmos. Env. **33**, 2313 (1999).
- [47] N. A. Esmen, P. Ziegler, R. Whitfield
J. Aerosol Sci. **9**, 547 (1978).
- [48] A. K. Rao, K. T. Whitby
Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **38**, 174 (1977).
- [49] M. Xu, K. Willeke
Aerosol Science and Technology **18**, 129 (1993).
- [50] S. W. Stein, B. J. Turpin, X. Cai, P.-F. Huang, P. H. McMurry
Atmospheric Environment **28** 1739 (1994).
- [51] J. G. Vasiliou, D. Sorensen, P. H. McMurry
Atmospheric Environment **33**, 1049 (1999).
- [52] D. R. Lawson
Atmospheric Environment **14**, 195 (1980).
- [53] A. K. Rao
An experimental study of inertial impactors, Particle Technology Laboratory Publication **269**,
University of Minnesota, Minneapolis (1975).
- [54] H. Bayer
Diplomarbeit, Münster (1993).
- [55] J. Dixkens, H. Fissan
Aerosol Science and Technology **30**, 438 (1999).

- [56] J. Dixkens, H. Fissan
Fine Solid Particles 214 (1997).
- [57] P. Büscher
Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg (1995).
- [58] G. Kreis
Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg (1998).
- [59] R. Klockenkämper
GIT Fachz. Lab. **33**, 441 (1989).
- [60] R. Klockenkämper, A. von Bohlen
J. Anal. At. Spectrom. **7**, 273 (1992).
- [61] A. Salvà, A. von Bohlen, R. Klockenkämper, D. Klockow
Quim. Anal. **12**, 57 (1993).
- [62] DIN 51003 *Entwurf*
Totalreflektions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TXRF), Allgemeine Grundlagen, Beuth Verlag GmbH (2001).
- [63] P. Profos, T. Pfeifer (Hrsg.)
Handbuch der industriellen Meßtechnik, Oldenbourg Verlag, 6. Auflage (1994).
- [64] LICOR
Dew Point Meter: LI 610 Portable Dew Point Generator, Handbook, LICOR (1991).
- [65] K. Mennicken
Durchflußmessung aus der Kraft auf angeströmte Körper (Schwebekörper-Durchflußmesser). in: Hengstenberg (Hrsg): Messen und Regeln in der chemischen Technik, Berlin (1964).
- [66] VDI 2463 Blatt 1
Messen der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft - Grundlagen. Entwurf, Berlin (Juli 1997).
- [67] Brooks Instrument Division
Installation And Operating Instructions: Brooks Mass flow Controller. Issue 7, Brooks Instrument Division, Hatfield, Pennsylvania (08-1989).
- [68] DIN 51401 Teil 1
Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) – Begriffe; Beuth Verlag (1992).
- [69] DIN 32645
Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung; Beuth Verlag (1994).
- [70] M. Schmeling, R. Klockenkämper, D. Klockow
Spectrochim. Acta Part B **52**, 985 (1997).
- [71] F. François, W. Maenhaut, J. Colin, R. Losno, M. Schulz, T. Stahlschmidt, L. Spokes
Atmos. Env. **29**, 837 (1995).
- [72] A. V. Polissar, P. K. Hopke, W. C. Malm, J. F. Sisler
J. of Geophysical Res. **103**, 19,035 (1998).
- [73] T: Stahlschmidt, M. Schulz, W. Dannecker
Spectrochim. Acta Part B **52**, 995 (1997).
- [74] M. A. H. Eltayeb, C. F. Xhoffer, P. J. van Espen, R. E. van Grieken
Atmospheric Environment **27B**, 67 (1993).
- [75] J. Injuk, R. van Grieken, R Klockenkämper, A von Bohlen, P. Kump
Spectrochim. Acta Part B **52**, 977 (1997).

- [76] M. Ebert, S. Weinbruch, P. Hoffmann, H. M. Ortner
J. Aerosol Sci. **31**, 613 (2000).
- [77] V. Valkovic, M. Dargie, M. Jaksic, A. Markowicz, A. Tajani, O. Valkovic
Nuclear Instr. And Methods in Phys. Res. B 363 (1996).
- [78] H. Lannefors, H.-C. Hannson, L. Granat
Atmospheric Environment **17**, 87 (1983).
- [79] E. Rizzio, G. Giaveri, D. Arginelli, L. Gini, A. Profumo, M. Gallorini
The Sci. of Total Environ. 47 (1999).
- [80] H. Horvath, M. Kasahara, P. Pesava
J Aerosol Sci. **27**, 417 (1996).
- [81] I. Brorbély-Kiss, E. Koltay, G. Y. Szabó, L. Bozó, K. Tar
J. Aerosol Sci. 369 (1999).
- [82] E. Meszaros, T. Barcza, A. Gelencser, J. Hlavay, G. Kiss, Z. Krivacsy, A. Molnar, K. Polyak
J. Aerosol Sci. 1163 (1997).
- [83] A. Koliadima, A. Athanasopouou, G. Karaiskakis
Aerosol Science and Technol. **28**, 292 (1998).
- [84] M. T. Vasconcelos, H. M. Tavares
The Science of the Total Environment **212**, 11 (1998).
- [85] M. P. Tolocka, P. A. Solomon, W. Mitchell, G. A. Norris, D. B. Gemmill, R. W. Wiener,
R. W. Vanderpool, J. B. Homolya, J. Rice
Aerosol Science and Technology **34**, 88 (2001).
- [86] J. C. Chow, J. G. Watson, D. H. Lowenthal, P. A. Solomon, K. L. Magliano, S. D. Ziman, L.
W. Richards
Aerosol Sci. and Technol. **18**, 105 (1993).
- [87] J. E. Evendijk
Extern **3**, 555 (1974).
- [88] E. Lee, C. K. Chan, P. Paatero
Atmospheric Environment **33**, 3201 (1999).
- [89] Y. Quin, C. K. Chan, L. Y. Chan
The Science of the Total Environment 25 (1997).
- [90] J. Pastuszka, S. Hlawiczka
Atmospheric Environment **27B**, 59 (1993).
- [91] LUA (Landesumweltamt) NRW
Luftqualität in Nordrhein-Westfalen, TEMES Jahresberichte 1992, 1993 und 1994, Bände 1-4,
Essen, (1995).
- [92] Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische
Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vom 27.02.1986
Gemeinsames Ministerialblatt Nr. 7 (1986) S. 95ff, Hrsg.: Bundesminister des Inneren.
- [93] 23. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über
die Festlegung von Konzentrationswerten – 23. BImSchV) vom 16.12.1996, Bundesgesetzblatt
1996, S. 1962ff.
- [94] Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen – Entwicklung von "Beurteilungsmaßstäben für
kanzerogene Luftverunreinigungen" im Auftrag der Umweltministerkonferenz LAI –
Länderausschuß für Immissionsschutz, Hrsg.: Ministerium für Umwelt, Raumordnung und
Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf (1992).

- [95] D. Grosjean, S. K. Friedlander
JAPCA **25**, 1038 (1975).
- [96] T. Kuhlbusch, A. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt
Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen, *Abschlußbericht* zum Projekt für das Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft, Duisburg (05.01.2000).
- [97] <http://www.uni-koeln.de/math-nat-fak/geomet/eurad/index.html>
- [98] VDI 3945 Blatt 1
Umweltmeteorologie – Atmosphärische Ausbreitungsmodelle, Gauß-Wolken-Model, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band **1d**, Beuth-Verlag, Berlin (1996).
- [99] VDI 3945 Blatt 2
Umweltmeteorologie – Atmosphärische Ausbreitungsmodelle, Numerische Lösung der Diffusionsgleichung, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band **1d**, Beuth-Verlag, Berlin (1998).
- [100] VDI 3945 Blatt 3
Umweltmeteorologie – Atmosphärische Ausbreitungsmodelle, Partikelmodell, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band **1d**, Beuth-Verlag, Berlin (1999).
- [101] C. Hüglin, W. Devos, R. Gehrig, P. Hofer, J. Kobler, W. A. Stahel, M. Wolbers, U. Baltensperger, C. Monn
J. Aerosol Sci. **31** S1, 891 (2000).
- [102] K. G. Paterson, J. L. Sagady, D. L. Hooper
Environ. Sci. Technol. **33**, 635 (1999).
- [103] A. V. Polissar, P. K. Hopke, P. Paatero, W. C. Malm, J. F. Sisler
J. of Geophysical Res. **103**, 19,045 (1998).
- [104] P. K. Hopke
Receptor modeling for air quality management, Elsevier, Amsterdam (1991).
- [105] C. Hüglin, R. Gerig, W. Devos, C. Moor, U. Baltensperger, C. Monn
Chemical Composition and source apportionment of PM 10 and PM 2.5 in Switzerland, VDI Bericht 1443, Neuere Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität, VDI Verlag, Düsseldorf, 307-312, (1999).
- [106] C. Hüglin, R. Gerig, W. Devos, J. Kobler, W. A. Stahel
Poster präsentiert bei der EAC 99, Prag, Tschechei, (1999).
- [107] M. Koch
Airborne fine particles in the environment: Health effects, environmental studies, modeling strategies, and implications for abatement strategies, Interim Report IR-98, Institut für angewandte Systemanalyse (IIASA), Laxenburg, Österreich, Entwurf, (1999).
- [108] J. Einax, S. Geiß, W. Michaelis
Fresenius J. Anal. Chem. **350**, 614 (1994).
- [109] C. K. Li, R. M. Kamens
Atmos. Env. **27**, 523 (1993).
- [110] VDI 2066 Blatt 7
Manuelle Staubmessung in strömenden Gasen. Gravimetrische Bestimmung geringer Staubgehalte. Planfilterkopfgeräte, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft **4** (1993).
- [111] K. Lütze, W. Muhr
Erprobung von Emissionsmeßverfahren zur Feststellung von Korngrößenfraktionen. RWTÜV e.V., Forschungsbericht 81-10402121, im Auftrag des Umweltbundesamtes (1981).

- [112] A. Bürkholz
Messtechnik in der Luftreinhaltung ML12 (1987).
- [113] H. Franzen, H. Fißan
Staub - Reinhaltung der Luft **39**, 50 (1979).
- [114] K. M. Cushing et al.
Particulate sizing devices for control device evaluation. Report für EPA, Washington EPA-600/2-76-280 (1976).
- [115] V. A. Marple, K. Willeke
Atmos. Env. **10**, 891 (1976).
- [116] LUA NRW
Emissionskataster Luft Nordrhein-Westfalen 1996/97, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen (1999).
- [117] T. Kuhlbusch, S. Neumann, M. Ewald, H. Huffmann, H. Fissan
Characterisation of Fine Airborne Particles at CB Working Places in Industry, Report to the ICBA, Duisburg (06/11/2001)
- [118] L. Hermans
Some practical experience on fine dust emission monitoring, proceedings of CEM 2001, Arnhem, The Netherlands (04/2001).
- [119] VDI 3497 Blatt 3
Messen partikelgebundener Anionen in der Außenluft – Analyse von Chlorid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie, VDI Handbuch Reinhaltung der Luft, Band **4**, Berlin (1996).
- [120] VDI 2268 Blatt 1
Stoffbestimmung an Partikeln - Bestimmung der Elemente Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn inemittierten Stäuben mittels atomspektroskopischer Methoden, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Berlin (1987).
- [121] VDI 2465 Blatt 1
Messen von Ruß (Immission) – Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes, VDI Handbuch Reinhaltung der Luft, Band **4**, Berlin (1996).
- [122] Dr. Gladtko
Landesumweltamt NRW Essen, persönliche Mitteilung (1997).
- [123] Y. Yoneda, T. Horiuchi
Rev. Sci. Instrum. **42**, 1069 (1971).
- [124] H. Aiginger, P. Wobrauschek
Nucl. Instrum. Methods **114**, 157 (1974).
- [125] P. Wobrauschek, H. Aiginger
Anal. Chem. **47**, 852 (1975).
- [126] J. Knoth, H. Schwenke
Fresenius Z. Anal. Chem. **291**, 200 (1978).
- [127] J. Knoth, H. Schwenke
Fresenius Z. Anal. Chem. **301**, 7 (1980).
- [128] H. Schwenke, J. Knoth
Nucl. Instrum. Methods **193**, 239 (1982).
- [129] R. Klockenkämper
Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, Chemical Analysis Vol. **140**, John Wiley&Sons, Inc., New York (1997).

- [130] L. Benninghoff, D. von Czarnowski, E. Denkhaus, K. Lemke
Spectrochim. Acta **52B**, 1039 (1997).
- [131] D. von Czarnowski, E. Denkhaus, K. Lemke
Spectrochim. Acta **52B**, 1047 (1997).
- [132] R. E. Ayala, E. M. Alvarez, P. Wobrauschek
Spectrochim. Acta **46B**, 1429 (1991).
- [133] F. Lahatra Razafindramisa, R. Andriambololona, M. Brunel, R. van Grieken
J. Phys. IV **6**, 833 (1996).
- [134] K. Günther, A. von Bohlen, G. Paprott, R. Klockenkämper
Fresenius J Anal Chem **342**, 444 (1992).
- [135] S. J. Haswell, A. D. Walmsley
J. Anal. At. Spectrom. **13**, 131 (1998).
- [136] A. Prange, U. Reus, H. Boeddeker, R. Fischer, F.-P. Adolf
Anal. Sci. **11**, 483 (1995).
- [137] R. Pepelnik, B. Erbslöh, W. Michaelis, A. Prange
Spectrochim. Acta **48B**, 223 (1993).
- [138] R.-P. Stössel, A. Prange
Anal. Chem. **57**, 2880 (1985).
- [139] W. Michaelis
Fresenius Z. Anal. Chem. **324**, 662 (1986).
- [140] G. Tölg, R. Klockenkämper
Spectrochim. Acta **48B**, 111 (1993).
- [141] A. Prange, K. Kramer, U. Reus
Spectrochim. Acta **46B**, 1385 (1991).
- [142] R. Klockenkämper, A. von Bohlen
Spectrochim. Acta **48B**, 239 (1993).
- [143] V. Penka, W. Hub
Spectrochim. Acta **44B**, 483 (1989).
- [144] M. Schuster
Spectrochim. Acta **46B**, 1341 (1991).
- [145] A. Prange, H. Schwenke
Adv. X-Ray Anal. **35**, 899 (1992).
- [146] W. Michaelis, R. Pepelnik, A. Prange
Adv. X-Ray Anal. **35**, 953 (1992).
- [147] W. Gerwinski, D. Goetz
Fresenius Z. Anal. Chem. **327**, 690 (1987).
- [148] P. Burba, P. Willmer, R. Klockenkämper
Vom Wasser **71**, 179 (1988).
- [149] R. Klockenkämper
Totalreflektions-Röntgenfluoreszenzanalyse, in: H. Günzler et al. (Hrsg), Analytiker Taschenbuch, Bd. **10**, Springer-Verlag Berlin (1991).
- [150] M. Schmitt, P. Hoffmann, K. Lieser
Fresenius Z. Anal. Chem. **328**, 594 (1987).
- [151] L. Laskus, K.E. Prescher, D. Bake
Staub-Reinhaltung der Luft **45**, 47 (1985).

- [152] DIN EN 12341
Ermittlung der PM10-Fraktion von Schwebstaub, Beuth Verlag GmbH Berlin, (1999).
- [153] J. Horodecki
Dissertation, Universität Duisburg (1999).
- [154] H. Hauck, B. Gomiscek
AUPHEP – Austrian Project on Health Effects of Particulates; 2. Zwischenbericht (ZB-2) 10. Oktober 2000; Kommission für Reinhaltung der Luft, Österreichische Akademie der Wissenschaften.
- [155] M. P. Fraser, G. R. Cass
Env. Sci. & Techn. **32**, 1053 (1998).
- [156] R. S. Hamilton, T. A. Mansfield
Atmos. Env. **25**, 715 (1991).
- [157] S. E. Pratsinis, M. D. Zeldin, E.C. Ellis
Env. Science & Techn. **22**, 212 (1988).
- [158] S. E. Pratsinis
Aerosol Science & Techn. **21**, 360 (1994).
- [159] G. R. Cass, P.M. Boone, E.S. Macias
Emissions and airquality relationships for atmospheric carbon particles in Los Angeles, In “Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle” Wolff und Klimisch (Eds.), Plenum Press, New York (1982).
- [160] L. M. Hildeman, D. B. Klinedinst, G. A. Klouda, L. A. Currie, G. R. Cass
Env. Science & Techn. **28**, 1565 (1994).
- [161] J. C. Chow, J. G. Watson, E. M. Fujita, Z. Lu, D. R. Lawson, L. L. Ashbaugh
Atmos. Environ. **28**, 2061 (1994).
- [162] Airborne Particles Expert Group
Source apportionment of airborne particulate matter in the United Kingdom, London, UK (1999).
- [163] R. M. Harrison, A. R. Deacon, M. R. Jones, R. S. Appelby
Atmos. Env. **31**, 4103 (1997).
- [164] J. G. Watson, J. C. Chow, L. C. Lowenthal, C. A. Pritchett, C. A. Frazier, G. R. Neuroth, R. Robbins
Atmos. Environ. **28**, 2493 (1994).
- [165] M. Theisen
Dissertation, TU München (1999).
- [166] B. D. Garg, S. H. Cadle, P. A. Mulawa, P. J. Groblicki, C. Laroo, G. A. Parr
Environ. Sci. Technol. **34**, 4463 (2000).

10 Anhang

10.1 Eingesetzte Geräte und Chemikalien

Aerosolgenerator	FG Prozeß- und Aerosolmeßtechnik, GMU Duisburg
Analysenwaage	Fa. Sartorius
Aufschlußsystem	Pico Trace Druckaufschlußsystem
Ceranfeld-Heizplatte	Fa. Schott Glaswerke, Mainz
Chemikalien	Reinstwasser (Anlage Milli-Q-Plus, Fa. Millipore, Eschborn) HNO ₃ p.a., Fa. Riedel de Haen, Seelze
Ematal-Beschichtung	Fa. Oerlikon-Contraves, Zürich/Schweiz
Filtermaterial	MK 360, Fa. Munktell
High-Volume Sampler	Digitel DHA 80, Fa. Riemer
Low-Volume Sampler	LVS 3, Fa. Derenda
Neutralisator	⁸⁵ Kr-Quelle (β-Strahler)
Optischer Partikelzähler 1	PCS 2000, Fa. Palas, Karlsruhe
Optischer Partikelzähler 2	Lasair Model 101 (Particle Measuring Systems Inc., Boulder Colorado, USA)
Polystyrol-Latexpartikel	Fa. Microparticles, Berlin Fa. Duke Scientific, Palo Alto, Kalifornien, USA
Probenräger	Glaskohlenstoff (Fa. HTW Hochtemperaturwerkstoffe) Plexiglas (Fa. Seifert, Ahrensburg) Quarzglas (Fa. Seifert, Ahrensburg)
Q-Tip	neoLab Laborbedarf, Heidelberg
Referenzmaterial	SRM 1648, NIST
Reinigungstücher	Kimwipe®
Reinraumwerkbank	Fa. Beck & Thies KT, Langenfeld
Sc-Standardlösung	Fa. Bernd Kraft, Duisburg
Si(Li)-Detektor	Fa. Link Analytical Systems Ltd., London
Silikonlösung	SERVA, Fa. Feinbiochemicica, Heidelberg
Software	QX 2000, Fa. Link Analytical Systems Ltd., London
Tensid "Marlipal 24/30"	Fa. Hüls AG, Marl
TXRF-Spektrometer	Extra II, Fa. Richard Seifert & Co., Ahrensburg
Vaseline	DAB 7; neoLab Laborbedarf, Heidelberg
Y-Standardlösung	Fa. Bernd Kraft, Duisburg

10.2 Beschreibung der eingesetzten kommerziell erhältlichen Filtriersammler

10.2.1 High-Volume Sampler (HVS)

Der High-Volume Sampler (DHA 80, Digitel) ist ein Filtriersammler, der aus Probenahmekopf, -rohr, Filter(halter) und Pumpe mit Volumenstromregelung besteht. Das Gerät wird mit einem Volumenstrom von 30 m³/h betrieben. Die benötigten Filter haben einen Durchmesser von 150 mm, wobei Quarzfaserfilter (MK 360, Munktell) eingesetzt wurden. Das Gerät ist durch austauschbare Düsen im Probenahmekopf zur Sammlung von PM 10 oder PM 2.5 einzusetzen, wobei der Vorabscheider jeweils als 1-Stufen-Impaktor betrieben wird.

10.2.2 Low-Volume Sampler (LVS)

Die beiden Low-Volume Sampler (KleinfILTERgeräte LVS 3, Derenda) sind Filtriersammler, an deren Probenahmekopf sich direkt der Filterhalter anschließt. Weitere Hauptkomponenten sind die Pumpe und die Volumenstromregelung. Die Geräte wurden mit einem Volumenstrom von 2,3 m³/h betrieben. Filter konnten in den Größen 47 mm Durchmesser oder 50 mm verwendet werden. Zum Einsatz kamen hier ebenfalls die oben genannten Quarzfaserfilter. Die Geräte sind zur Bestimmung von PM 10 oder PM 2.5 mit dem jeweiligen Probenahmekopf zu versehen, der jeweils als 1-Stufen-Impaktor aufgebaut ist.

10.3 Chemische Analytik der Filtriersammlerproben

10.3.1 Durchgeführte Analysen

Die Inhaltsstoffbestimmung der PM 10-, PM 2.5- und PM 1-Aerosole erfolgte von den Filtern der manuellen Filtriersammler (siehe Kapitel 10.2). Die nachfolgend aufgeführten Bestimmungen wurden nach Standardmethoden im Landesumweltamt NRW in Essen durchgeführt.

ANIONEN- UND KATIONENANALYTIK

Mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) wurden Chlorid, Nitrat und Sulfat sowie Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Ammonium bestimmt. Die Probenvorbereitung wurde in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3497 Blatt 3 [119] durchgeführt. Dazu wurden die belegten Filter im Ultraschallbad mit bidestilliertem Wasser extrahiert. Für die vorliegenden Proben wurden Quarzfaserfilter anstatt der angegebenen Teflonfilter verwendet, so daß das Benetzen

mit Ethanol entfallen konnte. Je ein Aliquot der Extraktionslösung wurde zur Anionen- bzw. Kationenanalyse eingesetzt.

SCHWERMETALLANALYTIK

Von einem Teil der Immissions-Filterproben wurden die Elemente Blei, Arsen, Cadmium und Nickel mit der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (ET-AAS) sowie Eisen und Zink mit der Flammen-AAS (F-AAS) analysiert (nach [18], [120]). Als Probenvorbereitung wurde ein Naßaufschluß der belegten Filter mit konzentrierter Salpetersäure, Wasserstoffperoxid und Flußsäure durchgeführt. Nach dem Eindampfen dieser Aufschlußlösung wurde der Rückstand in 1%iger Salpetersäure aufgenommen und die Probe auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

KOHLENSTOFFANALYTIK

Mit der Coulometrie wurden Gesamtkohlenstoff (TC) und elementarer Kohlenstoff (EC) bestimmt. Aus der Differenz dieser beiden Werte erhält man den Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC). Die hier eingesetzte Methode ist in der VDI-Richtlinie 2465 Blatt 1 [121] beschrieben. Die coulometrische Kohlenstoffbestimmung basiert auf der Umsetzung kohlenstoffhaltiger Verbindungen bei Temperaturen um 650°C in einer oxidierenden Atmosphäre zu CO₂ und H₂O. Das gebildete Kohlendioxid wird von einer alkalischen Ba(ClO₄)₂-Lösung absorbiert. Die dabei verbrauchten OH⁻-Ionen werden elektrolytisch zurückgebildet, wobei aus der Ladungsmenge, die zur Wiederherstellung der Ausgangsalkalität der Absorptionslösung erforderlich ist, der Kohlenstoffgehalt der Probe ermittelt wird. Prinzipiell ist für diese Methode keine Probenvorbereitung notwendig. Zur Unterscheidung zwischen elementarem und organischem Kohlenstoff muß die Probe jedoch geteilt werden. Eine Hälfte wird unbehandelt zur Analyse eingesetzt und dient zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs. Die andere Hälfte wird einer Flüssigextraktion mit einem polar/unpolaren Lösungsmittelgemisch und einer Thermodesorption unterzogen und wird dann zur Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs eingesetzt.

ANALYTIK DER POLYZYKLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFE

Im Rahmen der Schwebstaubanalytik wurden nach einer Versuchsvorschrift des Landesumweltamtes¹⁶ zusätzlich die Polyzyklen Benzo[a]pyren (BAP), Benzo[e]pyren (BEP), Benz[a]anthracen (BAA), Dibenz[a,h]anthracen (DBA), Benzo[g,h,i]perylen (BPER) und Coronen (COR) mit Hilfe der HPLC bestimmt. Zur Probenvorbereitung wurden die zu analysierenden Komponenten zunächst durch Sublimation von der Schwebstaubprobe getrennt und

¹⁶ Dr. Gladtko, LUA NRW, persönliche Mitteilung

anschließend über eine Aluminiumoxidsäule von polaren Begleitstoffen gereinigt. Nach dem Einengen des Eluats wurde die erhaltene Lösung zur Analyse eingesetzt.

10.3.2 Auswahl des Filtermaterials

Für die hier beschriebenen Analysen wurden die Filter eingesetzt, die mit den manuellen Filtertriebsammlern beprobt worden waren. Dafür wurden nach Untersuchungen unterschiedlicher Filtermaterialien ([18], [122]) grundsätzlich die blindwertarmen Quarzfaserfilter Munktell MK 360 eingesetzt. Diese Vorgehensweise ist eine Kompromißlösung aus den Anforderungen der chemischen Analytik und der Durchführbarkeit der Probenahme. So sind für die Schwermetallanalytik beispielsweise Membranfilter wie Cellulosenitratfilter besser geeignet als Quarzfaserfilter, weil deren Blindwerte niedriger liegen. Auf der anderen Seite ist aber von Cellulosefiltern keine Kohlenstoff-Inhaltsstoffbestimmung möglich. Da für die Meßkampagne nur jeweils ein PM 1- bzw. ein PM 2.5-High Volume Sampler (HVS) und zwei PM 10-Low Volume Sampler (LVS) zur Verfügung standen und für jede Korngrößenfraktion alle Inhaltsstoffe bestimmt werden sollten, mußte ein gemeinsames Filtermaterial gefunden werden. Voruntersuchungen zeigten, daß die Quarzfaserfilter vom genannten Typ akzeptable Blindwerte aufwiesen und somit den Anforderungen entsprechen konnten [18], [122].

Die Filter der HVS-Geräte wurden daher geviertelt und auf die einzelnen Analysemethoden aufgeteilt. Da im PM 10-Staub, verglichen mit PM 2.5 und PM 1, die höchste Partikelkonzentration vorliegt, wurde diese Fraktion mit den beiden Low-Volume Samplern gesammelt. Aufgrund des geringeren Volumendurchsatzes stand nur relativ wenig Partikelmasse zur Verfügung und die Filter wurden für die Analysen nur halbiert.

10.4 Meßdaten der Kalibrierungen

10.4.1 Kalibrierung des Vorabscheiders zur Bestimmung submikroner Partikel

Zur Kalibrierung des PM 1-Impaktors wurden mit dem optischen Partikelzähler die Partikelanzahlen des Testaerosols beim Betrieb des Impaktors mit bzw. ohne Prallplatte gemessen.

Daraus wurde dann die Abscheidung A der Impaktorstufe bei der entsprechenden Partikelgröße berechnet:

$$A = 1 - \frac{N_s}{N_k} \quad \text{Gl. 10-1}$$

mit

A Abscheidung

N_s Partikelanzahl mit Prallplatte

N_k Partikelanzahl ohne Prallplatte

Die prozentuale Abscheidung einer Partikelgröße ergibt sich aus dem Mittelwert aus jeweils 10 Messungen. Aus Werten für verschiedene Partikelgrößen kann dann die Abscheidekurve der Impaktorstufe bestimmt werden.

Weiterhin wurde für jeden Meßwert die Standardabweichung der Abscheidung berechnet. Da sich diese Werte aus der Division zweier Meßwerte ergeben, ist die Standardabweichung über das Fehlerfortpflanzungsgesetz zu bestimmen:

$$\sigma_{Absch} = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial N_k}\right)^2 \cdot \sigma_{N_k}^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial N_s}\right)^2 \cdot \sigma_{N_s}^2} \quad \text{Gl. 10-2}$$

Nach Ableitung und Umstellen ergibt sich:

$$\sigma_{Absch} = \frac{1}{N_k} \cdot \sqrt{\left(\frac{N_s}{N_k}\right)^2 \cdot \sigma_{N_k}^2 + \sigma_{N_s}^2} \quad \text{Gl. 10-3}$$

mit

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n \cdot (n-1)}}$$

Gl. 10-4

und

n Anzahl Messungen

 x_i Partikelanzahl der Messung i σ_j Standardabweichung der Messungen mit Prallplatte (σ_{Ns}) bzw. ohne Prallplatte (σ_{Nk})

Tabelle 10-1 zeigt die aerodynamischen Durchmesser der Kalibrierpartikel einschließlich Standardabweichung laut Herstellerangabe sowie die Meßwerte der Partikelabscheidung zusammen mit der berechneten Standardabweichung.

Tabelle 10-1: Aerodynamische Durchmesser der Kalibrierpartikel und Abscheidung \pm Standardabweichung

d(ae)₅₀	PM 1 alt	PM 1 neu
(0,53 \pm 0,05) μm	(0 \pm 11) %	(0 \pm 11) %
(0,72 \pm 0,09) μm	(14,8 \pm 4,4) %	(8,7 \pm 8,4) %
(1,01 \pm 0,03) μm	(51,5 \pm 4,1) %	(50,5 \pm 4,0) %
(1,47 \pm 0,09) μm	(69,8 \pm 2,8) %	(83,0 \pm 2,2) %
(2,04 \pm 0,04) μm	(86,4 \pm 5,2) %	(91,0 \pm 6,4) %

10.4.2 Kalibrierung des Kaskadenimpaktors des Immissionsprobenahmesystems

Tabelle 10-2: Stk₅₀-Werte und Abscheidung \pm Standardabweichung der Impaktorstufen PM 1 und PM 2.5 des Immissionsprobenahmesystems

Stk₅₀ (PM 1)	PM 1	Stk₅₀ (PM 2.5)	PM 2.5
0,196	(0,0 \pm 11,0) %	0,245	(0,0 \pm 17,6) %
0,279	(6,5 \pm 7,4) %	0,329	(15,5 \pm 12,0) %
0,395	(21,9 \pm 10,2) %	0,369	(25,7 \pm 7,4) %
0,513	(65,1 \pm 4,7) %	0,526	(96,5 \pm 0,5) %
0,577	(95,5 \pm 1,7) %	0,746	(97,2 \pm 0,9) %
0,641	(97,0 \pm 1,0) %	0,969	(98,8 \pm 1,4) %

10.4.3 Kalibrierung von Auflader/ESP des Immissionsprobenahmesystems

Tabelle 10-3: Abscheidung \pm Standardabweichung im Auflader in Abhängigkeit von Koronastrom und Partikelgröße

Koronastrom	Partikeldurchmesser		
	0,038 μm	0,513 μm	0,99 μm
1 μA	(32,4 \pm 5,5) %	(24,2 \pm 6,2) %	(29,4 \pm 7,4) %
2 μA	(34,2 \pm 5,9) %	(26,2 \pm 8,9) %	(34,5 \pm 5,6) %
3 μA	(41,4 \pm 4,0) %	(24,8 \pm 4,3) %	(38,0 \pm 4,0) %
4 μA	(50,9 \pm 2,1) %	(35,1 \pm 8,5) %	(49,3 \pm 1,8) %

10.4.4 Kalibrierung des Emissionsimpaktors

Tabelle 10-4: Aerodynamische Durchmesser der Kalibrierpartikel und Abscheidung \pm Standardabweichung

$d(\text{ae})_{50}$	PM 2.5 (Fett)	PM 2.5 (Filter)	PM 10 (Fett)	PM 10 (Filter)
(1,47 \pm 0,09) μm	(2,6 \pm 4,6) %	(9,3 \pm 5,8) %	(0,0 \pm 6,9) %	
(2,04 \pm 0,04) μm	(9,2 \pm 5,5) %	(29,1 \pm 10,7) %		
(2,56 \pm 0,05) μm	(44,2 \pm 8,7) %	(48,5 \pm 7,9) %		
(3,12 \pm 0,06) μm	(81,7 \pm 3,7) %	(77,5 \pm 4,8) %		
(3,71 \pm 0,05) μm	(94,8 \pm 1,2) %	(72,6 \pm 6,4) %	(10,9 \pm 9,2) %	(13,1 \pm 11,0) %
(6,50 \pm 0,07) μm	(99,1 \pm 0,2) %	(77,1 \pm 3,1) %	(20,5 \pm 8,0) %	(27,3 \pm 4,2) %
(9,22 \pm 0,30) μm			(44,3 \pm 9,0) %	
(9,60 \pm 0,08) μm				(51,5 \pm 13,8) %
(10,25 \pm 0,30) μm			(50,6 \pm 4,4) %	
(10,38 \pm 0,08) μm	(99,5 \pm 0,2) %	(69,0 \pm 3,4) %	(57,1 \pm 5,4) %	(49,0 \pm 9,0) %
(11,39 \pm 0,09) μm			(59,8 \pm 6,9) %	
(12,41 \pm 0,10) μm				(57,9 \pm 5,5) %
(15,45 \pm 0,13) μm			(75,3 \pm 3,8) %	(62,8 \pm 6,6) %

10.5 Theoretische Grundlagen der Partikelaufladung

Allgemein ist die Geschwindigkeit, mit der sich ein Partikel bewegt, über die Kraft \vec{F} , die auf das Partikel wirkt, und dessen Beweglichkeit B zu beschreiben:

$$\vec{v} = B\vec{F} \quad \text{Gl. 10-5}$$

Die Partikelbeweglichkeit ist dabei eine Funktion der Partikelgröße und des thermodynamischen Zustandes sowie der Zusammensetzung des umgebenden Gases:

$$B = \frac{C}{3 \pi \eta d_p} \quad \text{Gl. 10-6}$$

Die Kraft im elektrischen Feld \vec{F}_C ergibt sich zu:

$$\vec{F}_C = n_e e \vec{E} \quad \text{Gl. 10-7}$$

Dabei bedeuten:

n_e : Elementarladungszahl

e : Elementarladung

\vec{E} : elektrische Feldstärke

Durch Kombinieren der Gl. 10-5 bis 10-7 erhält man die Geschwindigkeit \vec{v}_C , mit der sich ein Partikel im elektrischen Feld bewegt:

$$\vec{v}_C = \frac{C n_e e \vec{E}}{3\pi \eta d_p} \quad \text{Gl. 10-8}$$

Als spezifische Beweglichkeit eines Partikels im elektrischen Feld läßt sich die elektrische Mobilität Z_p definieren:

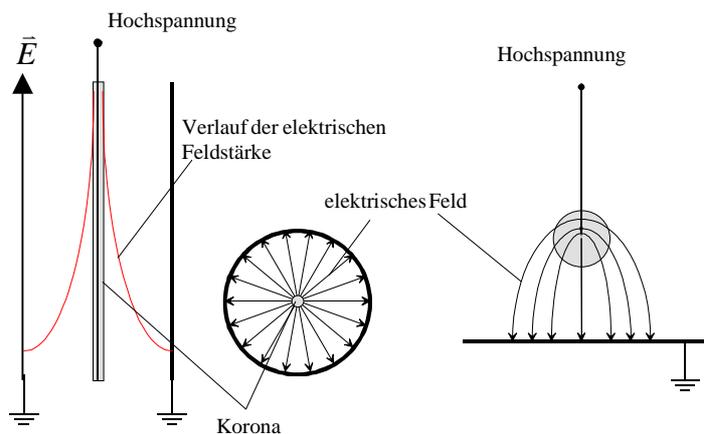
$$Z_p = B n_e e = \frac{C n_e e}{3 \pi \eta d_p} \quad \text{Gl. 10-9}$$

Die elektrische Mobilität ist damit eine Funktion der Partikelgröße und der Anzahl an Ladungen, die das Partikel trägt, sowie der Beschaffenheit des umgebenden Gases. Um die elektri-

sche Mobilität und damit die Abscheidung im elektrischen Feld zu erhöhen, müssen die Partikel mehrfach unipolar aufgeladen werden.

Geladene Teilchen werden in Luft durch radioaktive oder ultraviolette Strahlung, Flammen oder Korona-Entladung erzeugt. Unipolare Ionen genügend hoher Konzentration lassen sich allerdings nur mit einem Korona-Auflader erreichen [20]. Hier sind zwei Elektroden so zueinander angeordnet, daß sich ein starkes, inhomogenes elektrisches Feld ausbildet. Dies läßt sich beispielsweise mit einer Zylindergeometrie oder einer Platte-Spitze-Anordnung erreichen

(siehe Abbildung 10-1).



zylindrischer Koronaauflader Platte-Spitze-Anordnung

Abbildung 10-1: Beispiele für Korona-Auflader (nach [57])

Dieser Prozeß setzt sich lawinenartig fort und produziert eine dichte Wolke geladener Teilchen im Bereich der Korona-Entladung. Ist der Korona-Draht oder die Korona-Spitze gegenüber dem Gehäuse positiv geladen (Abbildung 10-2), bewegen sich die Elektronen zum Draht oder zur Spitze hin und die positiven Ionen davon weg zum Gehäuse.

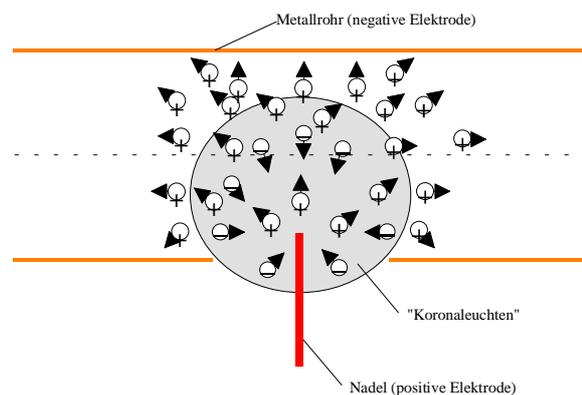


Abbildung 10-2: Positive Korona (nach [57])

Sind Draht bzw. Spitze negativ geladen, gelangen entsprechend die Elektronen nach außen. Mit abnehmender Feldstärke reduziert sich auch die Geschwindigkeit der Elektronen, die sich dann an Luftmoleküle anlagern und damit negativ geladene Ionen erzeugen.

Die Aufladung der Aerosolpartikel kann nun über zwei unterschiedliche Mechanismen stattfinden:

Erfolgt sie aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung über zufällige Stöße der erzeugten positiven oder negativen Ionen mit den Partikeln, so spricht man von **Diffusionsaufladung**. Mit zunehmender Ladung wird auf den Partikeln ein Gegenfeld erzeugt, das die ankommenden Ionen abstößt und die Aufladung damit zunehmend erschwert. Da die positiven oder negativen Ionen ebenso wie die Gasmoleküle eine Boltzmann-Verteilung der Geschwindigkeit aufweisen, haben immer weniger Ionen die notwendige Geschwindigkeit, um diese abstoßenden Kräfte zu überwinden. Da die Boltzmann-Verteilung jedoch keine obere Grenze aufweist, nimmt die Rate der Aufladung zwar ebenfalls ständig ab, erreicht jedoch niemals Null. Die Anzahl an Ladungen n , die ein Partikel durch Diffusionsaufladung innerhalb der Zeit t erreichen kann, ist über folgende Gleichung näherungsweise zu bestimmen:

$$n = \frac{d_p kT}{2 e^2} \ln \left[1 + \frac{\pi d_p \bar{c}_i e^2 N_i t}{2 kT} \right]$$

Gl. 10-10

Dabei bedeuten:

k : Boltzmann-Konstante

\bar{c}_i : mittlere thermische Geschwindigkeit der Ionen

N_i : Ionenkonzentration.

Für die Diffusionsaufladung sind nur die im Korona-Auflader erzeugten positiven oder negativen Ionen erforderlich, nicht jedoch die Anwesenheit eines elektrischen Feldes.

Die **Feldaufladung** dagegen erfordert neben den unipolar geladenen Ionen auch ein starkes elektrisches Feld. Abbildung 10-3 a zeigt, wie ein ungeladenes Partikel dieses Feld beeinflusst. Die Feldlinien stellen dabei die Trajektorien für die Ionen zum Partikel dar. Die Anzahl der Feldlinien, die auf dem Partikel enden, hängt dabei neben der Ladungszahl des Partikels auch von der dielektrischen Konstante des Partikelmaterials ab. Ist das Partikel teilweise negativ geladen (Abbildung 10-3 b), so ist die Feldstärke zur negativen Elektrode hin verringert, auf dem Partikel enden weniger Feldlinien und die Aufladung des Partikels durch die negativen Ionen verringert sich. Ist das Partikel soweit geladen, daß keine Feldlinien mehr auf ihm enden, so ist die Sättigungsladung erreicht (Abbildung 10-3 c).

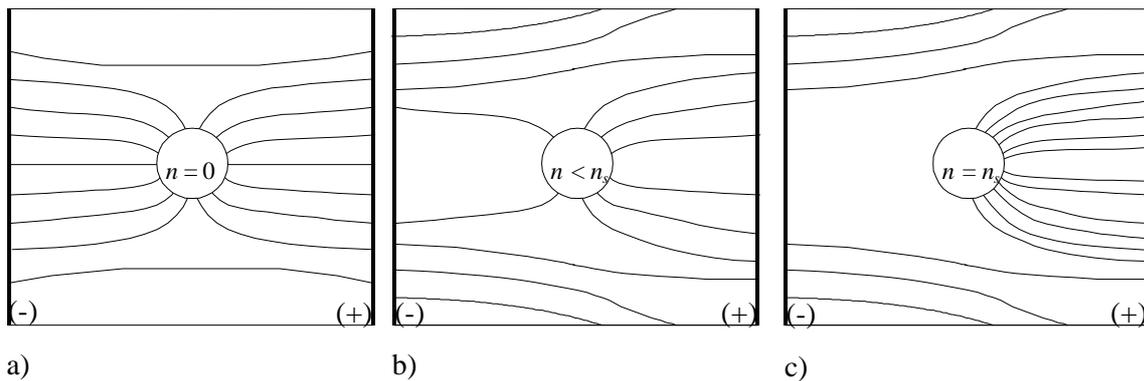


Abbildung 10-3: Elektrische Feldlinien für a) ein ungeladenes Partikel, b) ein teilweise geladenes Partikel, c) ein mit Ladungen gesättigtes Partikel; linke Seite: negative Elektrode, rechte Seite: positive Elektrode; negative Ionen (nach [20])

Die Anzahl an Ladungen n , die ein Partikel durch Feldaufladung innerhalb der Zeit t in einem elektrischen Feld E und N_i zur Verfügung stehenden Ionen erreichen kann, läßt sich mit folgender Gleichung berechnen:

$$n = \left(\frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2}\right) \left(\frac{Ed_p^2}{4e}\right) \left(\frac{\pi eZ_i N_i t}{1 + \pi eZ_i N_i t}\right) \quad \text{Gl. 10-11}$$

Hierbei bedeuten:

ε : dielektrische Konstante des Partikels

Z_i : Ionenmobilität

Die Rate, mit der Aerosolpartikel von positiv oder negativ geladenen Ionen aufgeladen werden, ist eine Funktion der Partikelgröße d_p (siehe Gl. 10-10 und 10-11). Bei der Feldaufladung ist die Aufladung dabei proportional zu d_p^2 , bei der Diffusionsaufladung proportional zu d_p . Dies bedeutet, daß für größere Partikel ($> 1 \mu\text{m}$) die Feldaufladung überwiegt, während für kleinere Partikel ($< 0,1 \mu\text{m}$) auch bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes die Diffusionsaufladung dominiert. Im Übergangsbereich dieser Partikelgrößen spielen beide Prozesse eine Rolle (siehe Abbildung 3-11). Während die erreichbare Anzahl an Ladungen zu kleineren Partikeln hin abnimmt, steigt deren mechanische Mobilität stark an, so daß die elektrische Mobilität ein Minimum im Submikrometer-Bereich aufweist und zu den Nanometer-Partikeln hin wieder zunimmt.

10.6 Theoretische Grundlagen der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie

ALLGEMEINES

Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (Total Reflection X-Ray Fluorescence, TXRF) ist eine Multielement-Analysenmethode, die auf der Grundlage der konventionellen Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (XRF) entwickelt wurde. Beide Methoden arbeiten mit der Bestrahlung der Probe mit Röntgenlicht. Die dadurch angeregten Atome emittieren daraufhin ihrerseits Röntgenstrahlung, die von einem Detektor erfaßt und als Spektrum aufgezeichnet wird. Die emittierte Strahlung ist dabei charakteristisch für die einzelnen Elemente, wobei sich die Prozesse in den inneren Elektronenschalen abspielen und unabhängig vom chemischen Bindungszustand der Atome sind. Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie (XRF) ermöglicht die zerstörungsfreie Untersuchung verschiedenartigster Proben mit einer Schichtdicke von ca. 100 µm in recht kurzer Zeit und erfaßt Elemente mit Ordnungszahlen > 11 . Sie ist eine etablierte analytische Methode im Bereich der Spektrometrie, deren Nachweisgrenzen allerdings im ppm-Bereich liegen und damit nicht für die Spurenanalytik geeignet sind.

Bereits 1971 wurde von Yoneda und Horiuchi [123] der Effekt der Totalreflexion zur Anregung der Probe ausgenutzt. In der Folgezeit wurden die physikalischen Hintergründe geklärt [124], [125], die Methode setzte sich jedoch erst durch, als ein verbessertes Gerät entwickelt wurde [126] - [128]. Im Gegensatz zur klassischen XRF, bei der die anregende Strahlung in einem Winkel von 40° auf die Probe trifft, liegt der Einfallswinkel bei der TXRF im Bereich weniger Bogenminuten.

Der Strahl wird bei der TXRF an der extrem ebenen Oberfläche des Probenträgers total reflektiert, wobei die Probe sowohl durch den einfallenden als auch den reflektierten Strahl angeregt wird.

Die Detektion der Röntgenfluoreszenz erfolgt mit einem Si(Li)-Detektor, der in einem Winkel von 90° zur Probenträgeroberfläche angebracht ist. Die Strahlung dringt bei dieser Anordnung im Gegensatz zur konventionellen XRF kaum in den Probenträger ein, und es wird nur eine extrem dünne Schicht an Probe eingesetzt. Somit ist die Streustrahlung erheblich reduziert und es lassen sich Nachweisgrenzen im ppb-Bereich bzw. absolut von wenigen pg erreichen.

ERZEUGUNG VON RÖNTGENSTRAHLUNG

Bei elektromagnetischen Wellen mit Wellenlängen λ zwischen 10^{-15} - 10^{-8} m spricht man von Röntgenstrahlung. Sie wurde 1895 von Röntgen entdeckt und gehört zu den energiereichsten

Strahlungen im elektromagnetischen Spektrum. Die Röntgenspektroskopie beschränkt sich jedoch meist auf den Bereich $10^{-11} - 10^{-8} \text{ m} \equiv 0,01 \text{ nm} - 10 \text{ nm}$. Dies entspricht nach

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda}$$

Gl. 10-12

mit

Planck'sche Konstante $h = 4,1357 \cdot 10^{-18} \text{ keVs}$

Lichtgeschwindigkeit $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

einer Energie der Röntgenphotonen zwischen 0,1 keV und 100 keV. Diese primäre Röntgenstrahlung kann durch Beschuß von Materie mit hochenergetischen Elektronen-, Ionen-, Röntgen- oder γ -Strahlen erzeugt werden.

Die in der TXRF-Spektrometrie eingesetzten Röntgenröhren bestehen aus einer Vakuumröhre, in der Elektronen aus einer Wolfram-Glühkathode emittiert werden. Diese Elektronen werden mittels einer angelegten Hochspannung zu einer Metallanode hin beschleunigt und werden beim Auftreffen auf diese abgebremst, wobei die dabei freiwerdende Energie in Form von Röntgenstrahlung emittiert wird. Da diese Energie je nach Kollision verschieden ist, entsteht bei diesem Prozeß ein Strahlungskontinuum, die sogenannte **Bremsstrahlung**. Deren Obergrenze hinsichtlich der Energie entspricht dabei dem Fall, bei dem die gesamte Energie des Elektrons in Strahlungsenergie umgewandelt wird. Die Intensität der Röntgenstrahlung ist abhängig von Röhrenstrom, Röhrenspannung sowie dem Anodenmaterial. Daher werden oft Röntgenröhren mit sehr schweren Elementen als Anodenmaterial verwendet, da diese höhere Intensitäten hervorbringen. Besitzen die beschleunigten Elektronen die entsprechende Energie, so können sie auch die Atome der Anode in der K- oder L-Schale ionisieren. Dadurch entsteht das **Linienpektrum**, d.h. die Emission der für das Anodenelement charakteristischen Röntgenlinien.

Die angelegte Spannung liegt normalerweise im Bereich von 10-100 kV und der Röhrenstrom zwischen 10 und 50 mA, so daß Leistungen von einigen Kilowatt erreicht werden. Davon werden jedoch nur ca. 0,1 % als Strahlung emittiert, der Rest wird in Wärme umgewandelt. Röntgenröhren müssen deshalb intensiv gekühlt werden.

EMISSION VON RÖNTGENSTRAHLUNG

Durch die von der Röntgenröhre emittierte Strahlung können die Atome einer zu untersuchenden Probe angeregt werden. Übersteigt die Anregungsenergie die Bindungsenergie eines Elektrons der inneren Schale, so wird dieses aus dem Atom "herausgeschlagen" und die ent-

standene Lücke wird mit einem Elektron aus einer höheren Schale wieder besetzt. Bei diesem Vorgang wird ein Röntgenphoton frei, es entsteht die für die einzelnen Elemente jeweils charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung. Wird die freiwerdende Energie dagegen auf ein anderes Elektron übertragen, so wird ein sogenanntes Auger-Elektron emittiert.

Die drei wichtigsten Gruppen dieser spezifischen Linien bzw. Peaks werden als K-, L- und M-Serien bezeichnet, je nachdem, ob die K-, L- oder M-Schale des Atoms aufgefüllt wird. Jede Serie besteht aus mehreren K-, L- oder M-Peaks, die sich vor allem darin unterscheiden, woher das auffüllende Elektron stammt. Der intensivste Peak wird dabei mit " α " gekennzeichnet, der zweitstärkste mit " β " usw. Im Bereich bis 40 keV zeigen normalerweise alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium 2 bis 10 intensive Peaks. Werden Elemente mit 40 keV angeregt, so zeigen die leichteren Elemente bis $Z=25$ einen K_α -Peak und einen K_β -Peak bei höherer Energie. Elemente mit Ordnungszahlen $25 < Z < 57$ weisen zusätzlich mehrere L-Peaks auf. Den schwereren Elementen mit $Z > 57$ fehlen die K-Peaks, da hier die Anregungsenergie höher liegt als 40 keV, aber neben den L-Peaks tauchen einige M-Peaks auf.

Die jeweilige Energie der emittierten Photonen ergibt sich aus der Energiedifferenz der Zustände und läßt sich nach dem Moseley'schen Gesetz berechnen:

$$E = k_j (Z - \sigma_j)^2 \quad \text{Gl. 10-13}$$

mit

k_j : Konstante für den jeweiligen Übergang

Z : Ordnungszahl

σ_j : Abschirmungskonstante

REFLEXION VON RÖNTGENSTRAHLUNG

In einem homogenen Medium verhalten sich die Röntgenstrahlen wie ein normaler Lichtstrahl und verlaufen geradlinig. Trifft der Strahl auf die Grenzfläche zu einem anderen Medium, so wird er gebrochen und/oder reflektiert. Handelt es sich bei dem zweiten Medium um ein optisch dichteres, so wird der Strahl von der Grenzfläche weg gebrochen, ist das Medium optisch dünner, so wird der Strahl zur Grenzfläche hin gebrochen. Der Winkel, in dem der Strahl dabei gebrochen wird, hängt von den refraktiven Indizes $n_{1,2}$ der beiden Medien ab:

$$n_1 \cos \alpha_1 = n_2 \cos \alpha_2 \quad \text{Gl. 10-14}$$

Für Röntgenstrahlung ist jedes Medium optisch dünner als Vakuum ($n_{\text{vac}}=1$), und jeder Feststoff ist optisch dünner als Luft.

Es gilt

$$n = 1 - \delta \quad \text{Gl. 10-15}$$

und

$$\delta = 2,68 \cdot 10^{10} \frac{Z}{A} \rho \lambda^2 \quad \text{Gl. 10-16}$$

mit

Z: Ordnungszahl

A: Atomgewicht

ρ : Dichte des Mediums [g/cm^3]

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung [cm].

Der Röntgenstrahl wird normalerweise zur Grenzfläche hin gebrochen. Daraus resultiert, daß der gebrochene Strahl parallel zur Oberfläche verläuft, wenn der Winkel α_2 null wird. Das bedeutet, daß es einen kritischen Winkel $\alpha_1 = \alpha_{\text{crit}}$ gibt, oberhalb dessen die Brechung des Röntgenstrahls möglich ist und der sich nach

$$\cos \alpha_{\text{crit}} = n_2 \quad \text{Gl. 10-17}$$

berechnet. Für Winkel α_1 kleiner als α_{crit} kann der Strahl nicht in das zweite Medium eindringen, sondern wird wie von einem Spiegel an diesem reflektiert. Dieser Vorgang wird als **Totalreflexion** bezeichnet.

Durch Näherung und Einsetzen der Materialkonstanten erhält man für den **kritischen Winkel** α_{crit} :

$$\alpha_{\text{crit}} [^\circ] \approx \frac{1,65}{E [\text{keV}]} \sqrt{\frac{Z}{A} \rho [\text{g}/\text{cm}^3]} \quad \text{Gl. 10-18}$$

mit

Z: Ordnungszahl

A: Molgewicht

ρ : Dichte des Elements

Tabelle 10-5 enthält eine Übersicht über die kritischen Winkel der Totalreflexion für unterschiedliche Materialien und Anregungsenergien.

Tabelle 10-5: Kritischer Winkel der Totalreflexion α_{crit} für unterschiedliche Materialien und Röntgenstrahlung unterschiedlicher Energie (nach [129])

Medium	α_{crit} bei Photonenergien von		
	E=8,4 keV	E=17,44 keV	E=35 keV
Quarzglas	0,21°	0,10°	0,050°
Plexiglas	0,157°	0,076°	0,038°
Glaskohlenstoff	0,165°	0,080°	0,040°

Die **Reflektivität** ist definiert als das Verhältnis der Intensitäten des reflektierten und des einfallenden Strahles. Bei Einfallswinkeln kleiner als der kritische Winkel erreicht die Reflektivität 100 %. Dies geschieht jedoch nicht in Form einer Sprungfunktion, sondern einer S-Kurve, wobei der kritische Winkel α_{crit} den Wendepunkt der Kurve darstellt.

Die **Eindringtiefe** ist die Tiefe eines homogenen Mediums, in die ein Strahl eindringt, wobei seine Intensität auf 1/e bzw. 37 % reduziert wird. Die Eindringtiefe ist dabei abhängig vom Winkel α , mit dem der Strahl auf die Oberfläche trifft. Für Winkel größer als 0,5° nimmt die Eindringtiefe linear mit dem Einfallswinkel zu und liegt bei Werten zwischen 0,1-10 μm . Unterhalb des kritischen Winkels α_{crit} liegt die Eindringtiefe deutlich niedriger und erreicht nur wenige nm.

NACHWEISGRENZEN

Die Nachweisgrenzen des Extra II TXRF-Spektrometers, die vom Gerätehersteller angegeben werden, liegen für fast alle Elemente des Periodensystems schwerer als Chlor im Bereich von 1 - 10 pg. Für eine ganze Reihe dieser Elemente sind sie sogar kleiner als 5 pg. Zu den leichteren Elementen hin steigt die Nachweisgrenze dagegen stark an und erreicht für Silizium beispielsweise Werte in der Größenordnung von 30-100 pg.

Die Nachweisgrenze (NWG) eines Elementes berechnet sich dabei nach

$$NWG = \frac{M}{P} \cdot 3 \sqrt{\frac{B}{t}}$$

Gl. 10-19

mit

M: Masse des betreffenden Elementes in der Probe

P: Peak area (cps)

B: Background area

t: Meßzeit

Neben der Ordnungszahl spielt auch die Anregungsart eine Rolle, die darüber entscheidet, ob das Element überhaupt bzw. mit welcher Empfindlichkeit nachgewiesen werden kann.

Mit der Nachweisgrenze in Zusammenhang steht die Analysendauer. Wie allgemein bei Strahlungsmessungen mit Halbleiterdetektoren, bei denen Einzelergebnisse (Impulse) erfaßt werden, kann auch beim Einsatz der TXRF durch längere Zählzeiten t die Nachweisgrenze verbessert werden, die mit \sqrt{t} kleiner wird. Die Zählzeiten liegen üblicherweise zwischen 100 s bei Proben mit höheren Elementgehalten und bis zu 1000 s zur Detektion von Elementen im Spurenbereich. Der Vorteil der längeren Zählzeiten macht sich in Bezug auf die Nachweisgrenze allerdings nur dann bemerkbar, wenn die Blindwerte niedrig liegen.

EINSATZ DER TXRF

Prinzipiell können alle Flüssigkeiten und Feststoffe analysiert werden, die sich als dünner Film auf den Probenträger aufbringen lassen. Die TXRF läßt sich somit in vielen Bereichen der Analytik verwenden. Die Anwendungen liegen beispielsweise im medizinisch-biologischen Bereich, indem Gewebe, Körperflüssigkeiten, pflanzliches Material sowie Lebensmittel untersucht werden [130] - [135] oder der forensischen Analytik (anorganische Gifte, Fasern, Partikel; [136]). Breiten Einsatz findet die TXRF auch in der Umweltanalytik für die Untersuchung von Wasser, Sedimenten, Aerosolen, Böden und Gesteinen [39], [55], [56], [137] - [140]. Weiterhin wird sie zur Qualitätskontrolle zum Nachweis von Verunreinigungen verwendet [141] oder zu nahezu zerstörungsfreien Analysen wie beispielsweise der Bestimmung der Pigmentzusammensetzung in alten Gemälden [142]. Schließlich lassen sich ebene Oberflächen selbst untersuchen, was breite Anwendung in der Halbleiterfertigung findet [143], [144]. Einen Eindruck der umfangreichen Einsatzmöglichkeiten geben die DIN 51003 [62], Prange und Schwenke [145], Michaelis et al. [146] und Klockenkämper [129].

Da man durch Aufnahme eines internen Standards simultan alle Elemente in der Probe bestimmen kann, ist der Aufwand für die Quantifizierung deutlich geringer als bei der ICP (inductive coupled plasma)- oder AAS-Analytik. Gerwinski und Goetz [147] schätzten die Zeiterparnis der TXRF gegenüber der AAS auf etwa 50 %.

Ein Vergleich mit anderen Bestimmungsmethoden (siehe Abbildung 10-4), die ähnliche Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich aufweisen, wie Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (ET-AAS), induktiv gekoppelte Plasma-Spektrometrie (ICP-

OES und ICP-MS) oder Instrumentelle Neutronen-Aktivierungsanalyse (INAA) zeigt, daß die TXRF für die Analyse von luftgetragenen Partikeln sehr gut einsetzbar ist [140].

In Ringversuchen lieferte die TXRF vergleichbare Resultate ([134], [146], [147]-[148]) wie AAS, INAA oder ICP-OES. Tölg und Klockenkämper [140] stellten die Vor- und Nachteile der einzelnen Analysenmethoden sowie die absoluten und relativen Nachweisgrenzen zusammen und zeigten, daß die TXRF mit vielen anderen spurenanalytischen Methoden konkurrieren kann.

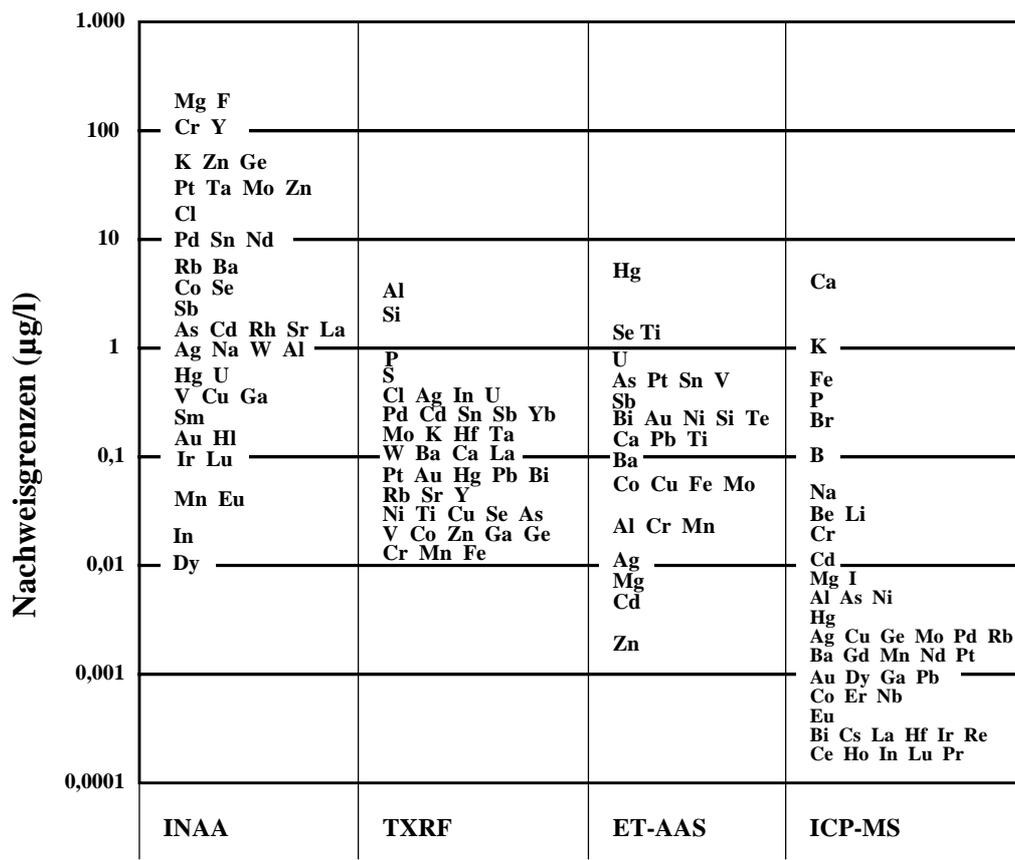


Abbildung 10-4: Vergleich der Nachweisgrenzen von INAA, TXRF, ET-AAS und ICP-MS (nach [129]; Erklärung der Abkürzungen im Text)

PROBENARTEN

Man kann die Probe als Lösung, Suspension, dünnen Schnitt oder Film vorbereiten. Liegt die Probe in flüssiger Form vor, so werden einige µl auf den Träger pipettiert und eingetrocknet. Biologische Proben können als Gefrierschnitte aufbereitet werden. Feststoffproben werden entweder chemisch aufgeschlossen (offener Aufschluß oder Druckaufschluß in konzentrierten Säuren), als feine Partikel in Wasser + Ethanol suspendiert und aufgetragen oder als feines Pulver von wenigen µg direkt auf den Träger gegeben. Eine Übersicht über die Vorbereitung unterschiedlicher Proben gibt z.B. Klockenkämper [149].

AUSWAHL DER PROBENTRÄGER

An das Probenträgermaterial werden eine Reihe von Anforderungen gestellt:

- Es muß sich zu einer vollkommen glatten Oberfläche verarbeiten lassen.
- Es darf keine Fluoreszenzstrahlung in dem Wellenlängenbereich emittieren, in dem die Analyse der Probe erfolgen soll.
- Es sollte möglichst blindwertfrei und hydrophob sein.
- Der Reflexionsgrad muß bei den Arbeitsbedingungen nahe 100 % liegen.
- Es sollte kommerziell erhältlich und kostengünstig sein.

Untersuchungen unterschiedlicher Probenträgermaterialien findet man beispielsweise bei Schmitt et al. [150] und Prange und Schwenke [145]. Tabelle 10-6 zeigt eine Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit eingesetzten Probenträgermaterialien Quarzglas, Plexiglas und Glaskohlenstoff.

Tabelle 10-6: Übersicht über Eigenschaften der Probenträgermaterialien Quarzglas, Plexiglas und Glaskohlenstoff (nach [145])

	Quarzglas	Plexiglas	Glaskohlenstoff
Kritischer Winkel α_{crit} für Mo-K α	0,10°	0,08°	0,08°
Reflektivität bei 0,07°	99,4 %	99,8 %	99,8 %
Ebenheit	sehr gut	Gut	Mäßig
Reinheit	sehr gut	Gut	Mäßig
Fluoreszenz	Silizium	Keine	Keine
Resistenz	gut	ungenügend	Gut
Reinigung	einfach	nicht notwendig	schwierig
ca.-Preis (DM)	60,-	-,20	60,-

Der Quarzglasprobenträger ist der am häufigsten verwendete Probenträger in der TXRF-Spektrometrie. Seine Oberfläche läßt sich gut polieren, er ist chemisch inert und kann nach entsprechender Reinigung mehrmals eingesetzt werden. Perspex (Plexiglas) ist besonders zur Analyse von Elementen niedriger Ordnungszahl geeignet, da hier im Gegensatz zum Quarzglassträger kein Siliziumsignal auftritt. Das Material ist gegen Säuren aber nicht stabil und kann deshalb für eine erneute Verwendung in der Spurenanalytik nicht ausreichend gereinigt werden. Die Probenträger sind deshalb nur einmal zu verwenden, allerdings auch sehr günstig im Stückpreis. Glaskohlenstoff ist ein chemisch inerte und elektrisch leitender Probenträger, der ebenfalls zur Analyse von Silizium geeignet ist. Er ist nach entsprechender Reinigung mehrmals verwendbar, zeigt aber aufgrund des Herstellungsprozesses größere Blindwerte als der Quarzglasprobenträger.

10.7 Qualitätssicherung Analytik

10.7.1 Filteräquilibrierung

Üblich zur Filter"äquilibrierung" war früher die Trocknung bei 105-120°C [151]. Da bei dieser Behandlung aber auch semivolatile Substanzen abdampfen, wird zur Zeit die Äquilibrierung bei $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ und $(50 \pm 3)\%$ Luftfeuchtigkeit vorgeschrieben [152]. Bei dieser Vorgehensweise ist aber neben der Zusammensetzung auch die "Vorgeschichte" der Immissionsstäube aufgrund der Hysteresekurve bei der Wasseraufnahme bzw. -abgabe hygroskopischer Partikel von Bedeutung. Für Ammoniumnitrat beispielsweise liegt die relative Feuchte, ab der eine Wasseraufnahme erfolgt, bei 62 % rH. Senkt man die Luftfeuchtigkeit dagegen wieder, so erreichen die Partikel ihr Ausgangsgewicht erst bei etwa 40 % rH [153]. So können sich bei einer Äquilibrierfeuchte von 50 % rH für die Ammoniumnitratpartikel Massendifferenzen von 20 % ergeben, je nachdem, ob sie vorher höheren Luftfeuchtigkeiten ausgesetzt waren oder nicht.

10.7.2 Semivolatile Substanzen

Aus den PM_x-Konzentrationen der analysierten Filter (Tabelle 4-1) geht ein weiterer Aspekt hervor, der bei Schwebstaubmessungen zu beachten ist. Betrachtet man die Inhaltsstoffe Chlorid und Nitrat, so findet man in der PM 1-Fraktion höhere Konzentrationen als im PM 2.5-Staub. Abbildung 10-5 zeigt die Zeitreihen dieser beiden Inhaltsstoffe.

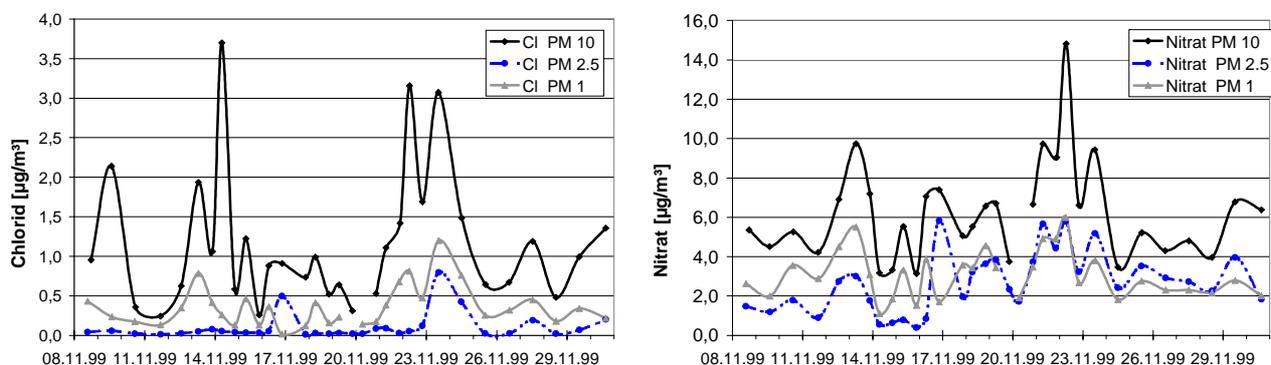


Abbildung 10-5: Zeitliche Verläufe der Chlorid- und Nitratkonzentrationen (Meßkampagne Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

Eine mögliche Erklärung dieser Artefaktbildung ist der Druckabfall am Filter. Die PM 1- wurde ebenso wie die PM 2.5-Fraktion mit dem High Volume Sampler gesammelt. Unterschiedlich waren dagegen die Volumenströme mit 385 l/min (PM 1) gegenüber 500 l/min (PM 2.5). Das bedeutet eine unterschiedliche Anströmgeschwindigkeit der gleich großen Filter und damit einen höheren Druckabfall beim PM 2.5- Gerät im Vergleich zum PM 1-Sammler. Flüchtige Substanzen können dadurch in unterschiedlichem Maße von den Filtern abdampfen und die Massen- und Inhaltsstoffbestimmung verfälschen.

Diese Beobachtungen wurden bereits während der ersten beiden Meßkampagnen [96] der PM_x-Immissionsmessungen gemacht:

Während der 1. Meßkampagne wurden die PAHs mit dem HVS in der PM 10-Fraktion und mit dem LVS in der PM 10- oder PM 2.5-Fraktion bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Größenfraktionen ist eine quantitative Aussage zwar nur bedingt zulässig, aber es zeigte sich bei gut übereinstimmendem zeitlichem Verlauf und einem Korrelationskoeffizienten $R^2=0,97$ der jeweils parallel genommenen Proben, daß mit dem HVS für die PM 10-Fraktion grundsätzlich nur etwa 2/3 der mit dem LVS ermittelten Konzentrationen (PM 10 oder PM 2.5) bestimmt wurden. Da die Filter der beiden Geräte gleich behandelt wurden, ist anzunehmen, daß die Konzentrationsunterschiede auf den höheren Druckabfall am Filter des HVS zurückzuführen sind.

Das Verhältnis der PAH-Gesamtkonzentrationen lag dagegen während der 2. Meßkampagne für den Vergleich LVS/HVS (beide PM 2.5) bei 1,09 und damit in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis der Massenkonzentrationen von 1,13.

Der Vergleich zwischen der 1. und 2. Meßkampagne zeigt, daß die Geräteunterschiede (Minderbefund an PAHs bei der Sammlung mit dem HVS gegenüber dem LVS während der 1. Meßkampagne, vergleichbare Werte HVS/LVS in der 2. Meßkampagne) vermutlich jahreszeitlich bedingt sind. Während der höhere Druckabfall am Filter des HVS gegenüber dem LVS im Spätsommer (MK 1 in Spellen) zu niedrigeren PAH-Konzentrationen führte, ergaben sich bei der Meßkampagne in Oberhausen bei deutlich niedrigeren Temperaturen keine Unterschiede zwischen den Geräten.

Dies bedeutet nun aber, daß den unplausiblen Chlorid- und Nitratwerten während der Meßkampagne in Düsseldorf vermutlich andere Ursachen zu Grunde liegen als der unterschiedliche Druckabfall am Filter, da diese Messungen im November bei recht niedrigen Temperaturen durchgeführt wurden. Daher ist es wahrscheinlicher, daß die Konzentrationsunterschiede auf die Probenvorbereitung zur chemischen Analytik zurückgeführt werden können. Dafür spricht auch, daß die PM 1-Nitratkonzentrationen während der ersten Hälfte der Meßkampa-

gne über den PM 2.5-Werten liegen (Abbildung 10-5), anschließend aber unterhalb. Die Analytik von den Filtern wurden ebenfalls in zwei Etappen durchgeführt, während sich aus dem Temperaturverlauf während der Meßkampagne keine signifikanten Unterschiede erkennen lassen, die die Unterschiede in den Konzentrationsverläufen erklären könnten.

Laborversuche zu den Abdampfraten zeigten eine starke Abhängigkeit von der Filterbehandlung: beprobte Filter wurden geviertelt und ein Teil nach der Äquilibrierzeit von 24 h und dem Auswiegen sofort eingefroren, ein weiteres nach 40 h und ein drittes nach 5 Tagen staubgeschützten Aufenthaltes im klimatisierten Reinraum. Das letzte Viertel wurde ebenfalls nach 40 h eingefroren, aber zwischenzeitlich auf 50°C erhitzt.

Tabelle 10-7: Verluste der ionischen Inhaltsstoffe bei unterschiedlicher Filterbehandlung im Vergleich zum Referenzfilter

	<i>Chlorid</i>	<i>Nitrat</i>	<i>Sulfat</i>	<i>Natrium</i>	<i>Ammonium</i>	<i>Calcium</i>	<i>Magnesium</i>
40 h	- 16 %	- 8 %	- 5 %	- 7 %	- 12 %	- 3 %	- 1 %
5 Tage	- 24 %	- 13 %	- 2 %	- 6 %	- 15 %	- 9 %	+ 2 %
40 h, 50°C	- 63 %	- 32 %	± 0 %	+ 2 %	- 45 %	+ 4 %	- 9 %

Referenzfilter: 24 h Äquilibrierzeit

Tabelle 10-7 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Hier wird deutlich, daß für die nichtflüchtigen Inhaltsstoffe Sulfat, Natrium, Calcium und Magnesium die Konzentrationsschwankungen im Bereich der analytischen Genauigkeit liegen. Bei Chlorid, Nitrat und Ammonium dagegen ist eine klare Massenabnahme zu verzeichnen. Diese ist einerseits eine Funktion der Zeit, aber insbesondere abhängig von der Temperatur, wie Verluste von 63 % an Chlorid bei Erhitzen auf 50°C im Vergleich zum Referenzfilter zeigen. Deutliche, aber weniger drastische Verluste zeigen Nitrat mit 32 % und Ammonium mit 45 %.

Bei diesen Versuchen liegen die Verluste an Chlorid höher als diejenigen für Nitrat. Auch die Ergebnisse aus der Meßkampagne weisen bei einem Vergleich der PM 2.5-Fraktion mit der PM 1-Fraktion bei Chlorid höhere Verluste auf als bei Nitrat und Ammonium. Damit liegt der Verdacht nahe, daß die PM 2.5- und die PM 1-Filter unterschiedlich behandelt wurden, wobei die PM 2.5-Filter nach dem Auftauen nicht schnell genug analysiert wurden, so daß höhere Partikelverluste auftraten.

Zu bemerken ist noch, daß die Laborexperimente mit Filtern durchgeführt wurden, die im Februar während der Meßkampagne in Oberhausen beprobt worden waren. Bei Messungen im Sommer wäre das Abdampfen der semivolatilen Substanzen bei der Filterbehandlung im Labor wahrscheinlich geringer ausgefallen, da aufgrund der höheren Temperaturen bei der Probenahme bereits dort stärkere Verluste aufgetreten wären.

Die oben beschriebenen Versuche wurden zusätzlich mit den Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt, bei denen sich ebenfalls teilweise deutliche Verluste zeigten. Zum einen war die Abhängigkeit vom Dampfdruck der einzelnen PAHs zu erkennen. So lag die Masse an Benzo[a]anthracen, dem einzigen 4-Ring-PAH, nach 5 Tagen nur noch bei der Hälfte der Masse, die vom Referenzfilter analysiert wurde. Bei Coronen dagegen, das aus 7 Ringen besteht und einen deutlich niedrigeren Dampfdruck besitzt, lag der Verlust nur bei 6 %. Weiterhin zeigte sich aber, daß das Erhitzen im Vergleich zu den ionischen Inhaltsstoffen einen schwächeren Einfluß aufweist als die längere "offene" Lagerung. Diese Ergebnisse wurden von Zang¹⁷ bestätigt, der durch photochemischen Abbau stärkere Verluste fand als durch thermischen Einfluß.

10.7.3 Ionenbilanz

Aus den Daten der mit der Ionenchromatographie analysierten Ionen Chlorid, Nitrat und Sulfat sowie Natrium, Ammonium, Kalium, Calcium und Magnesium wurde die Ionenbilanz bestimmt. Diese dient im Rahmen der Qualitätssicherung als eine Plausibilitätsüberprüfung der ermittelten Ionenkonzentrationen. Weiterhin lassen sich daraus Abschätzungen zur Azidität bzw. Basizität der untersuchten Stäube ableiten. Tabelle 10-8 zeigt eine Übersicht über die durchschnittlichen Anionen- und Kationen-Äquivalentkonzentrationen für die 3 Partikelgrößenfraktionen. Die Ionenbilanz (Anionen-Kationen) ist der Mittelwert aus den Einzelbilanzen der Filterproben. Dabei ist festzustellen, daß die PM 10- und PM 2.5-Stäube eine nahezu ausgeglichene Ionenbilanz aufweisen. Die PM 1-Stäube zeigen dagegen einen leichten Anionenüberschuß.

Tabelle 10-8: Durchschnittliche Anionen- und Kationen-Konzentrationen, Ionenbilanz (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

	PM 10	PM 2.5	PM 1
Anionen	254,67 nval/m ³	124,23 nval/m ³	117,33 nval/m ³
Kationen	255,13 nval/m ³	124,41 nval/m ³	110,86 nval/m ³
Anionen-Kationen	-0,45 nval/m ³	-0,18 nval/m ³	6,47 nval/m ³

¹⁷ Herr Thorsten Zang, Landesumweltamt NRW, persönliche Mitteilung

Die Äquivalentkonzentrationen der Anionen und Kationen sind in Abbildung 10-6 graphisch dargestellt. Ebenfalls im Diagramm aufgetragen sind die 1:1-Linie und zum Vergleich mit Literaturdaten die Geraden für einen 30 %igen Anionen- bzw. Kationenüberschuß.

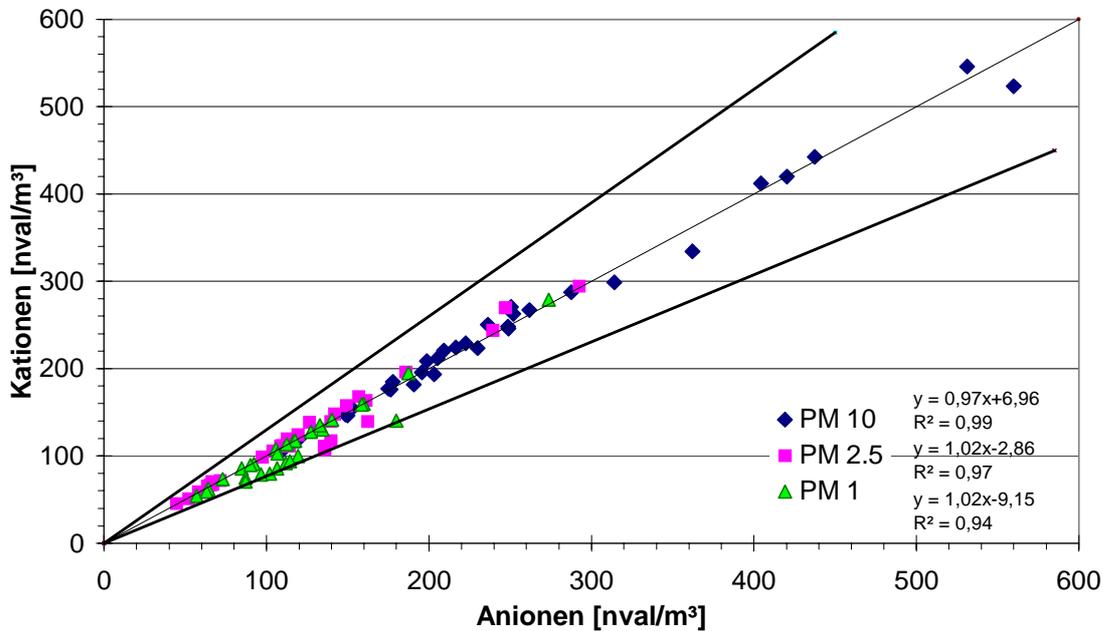


Abbildung 10-6: Anionen-/Kationenverhältnis (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

Während die hier vorgestellten Ergebnisse vom Verkehrsstandort Düsseldorf meist deutlich innerhalb dieses Bereiches liegen, zeigen Messungen in Wien und Streithofen [154] ein etwas anderes Bild. Dort streuen die Äquivalentkonzentrationen des PM 2.5-Staubes deutlich stärker um die Neutrallinie, allerdings wird hier mit 1 Jahr auch ein längerer Meßzeitraum betrachtet. Die Analysen der PM 2.5-Fractionen an den österreichischen Standorten "wiesen zumeist einen leichten Kationenüberschuß auf, der durch die nicht routinemäßig erfaßten Anionen, wie Karbonat oder Anionen organischer Säuren erklärt werden kann". Diese Aussage trifft für Düsseldorf prinzipiell genauso zu, allerdings wurden im Gegensatz dazu in Wien und Streithofen noch eine ganze Reihe organischer Inhaltsstoffe bestimmt, die in die Ionenbilanzen einbezogen wurden. Aus den Analysen ergab sich, daß Oxalsäure die höchsten Konzentrationen zeigte und die Gehalte der nächstgrößten organischen Inhaltsstoffe Malonsäure, Bernsteinsäure und Succinsäure bei etwa 20-40 % der Oxalsäurekonzentrationen lagen. Der Jahresmittelwert für Oxalat lag an der städtischen Station in Wien für PM 2.5 bei $0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (bei Staubkonzentrationen von etwa $2/3$ der in Düsseldorf gemessenen Werte).

Neben der Eigenschaft als massenmäßig wichtigster organischer Inhaltsstoff ist Oxalsäure bedeutsam, da das Anion dieser leichtesten Dicarbonsäure einen hohen Einfluß auf die

Äquivalentkonzentrationen der Ionenbilanzen hat. Übernimmt man die Oxalatkonzentration aus Wien, so ergibt sich eine Konzentration von $2,67 \text{ nval/m}^3$. Bezogen auf die in Düsseldorf gemessene Anionenkonzentration sind dies 2,1 %. Da die Anionen der übrigen organischen Säuren aus den oben genannten Gründen einen deutlich geringeren Einfluß auf die Ionenbilanz haben, ist der Fehler, der aus der fehlenden Bestimmung organischer Komponenten im Düsseldorfer Aerosol gemacht wird, als relativ gering anzusehen. Bei der Berechnung zeigt sich jedoch auch, daß die Ionenbilanz, die für PM 2.5 einen leichten Kationenüberschuß aufweist, sich zu einem Überwiegen der Anionenäquivalente umkehrt (vgl. Tabelle 10-8). Daraus läßt sich schließen, daß nicht nur im PM 1-Staub, sondern auch in der PM 2.5- und PM 10-Fraktion ein geringer Anionenüberschuß vorliegt, der vermutlich durch Wasserstoffionen ausgeglichen wird, das heißt daß es sich durchschnittlich um leicht saure Stäube handelt.

10.8 Weitere Auswertungen hinsichtlich Quellenidentifizierung

10.8.1 Verhältnisse der einzelnen Partikelgrößenfraktionen (Filterproben)

In Abbildung 10-7 sind die PM 2.5/PM 10- bzw. die PM 1/PM 10-Verhältnisse der Filterstäube am Standort Düsseldorf, geordnet nach den einzelnen Substanzklassen, dargestellt.

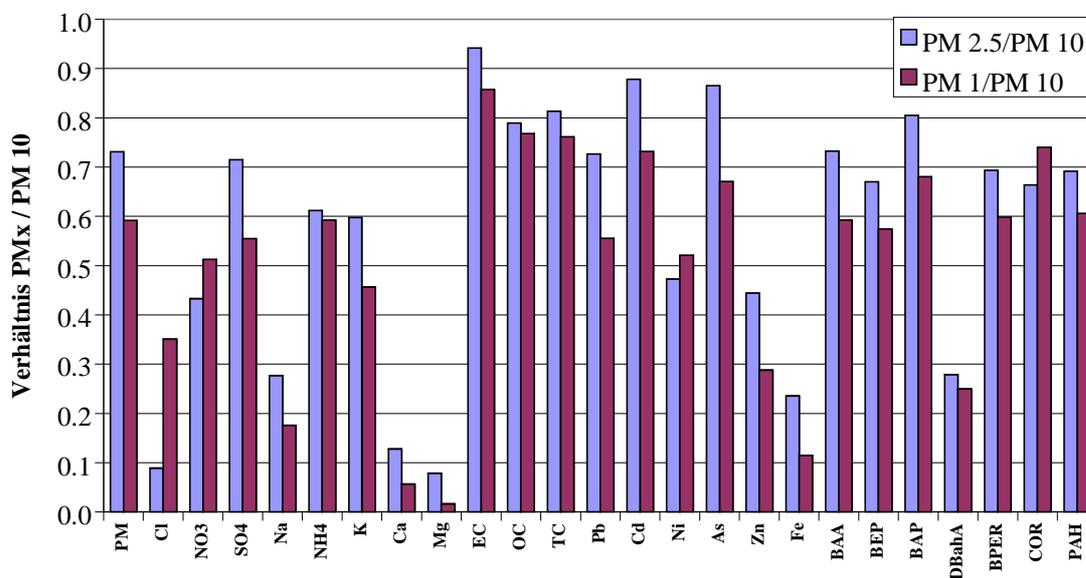


Abbildung 10-7: PM 2.5/PM 10- und PM 1/PM 10-Verhältnisse der Inhaltsstoffe (Filterwerte, Düsseldorf 08/11-30/11/99)

Substanzen, die sich im Feinstaub finden, werden hauptsächlich bei Verbrennungsprozessen oder durch Gas-zu-Partikel-Umwandlung gebildet. Beispiele hierfür sind elementarer Kohlen-

stoff mit $PM\ 2.5/PM\ 10 = 0,94$ und $PM\ 1/PM\ 10 = 0,86$ sowie PAHs ($PM\ 2.5/PM\ 10 = 0,69$; $PM\ 1/PM\ 10 = 0,61$) und Sulfat, bei dem 56 % der $PM\ 10$ -Masse bereits in der $PM\ 1$ -Fraktion vorhanden sind bzw. 71 % in der $PM\ 2.5$ -Fraktion. Partikel, die sich im Grobstaub befinden, entstehen eher bei mechanischen Prozessen und durch Windaufwirbelung. So liegt beispielsweise für Eisen das $PM\ 2.5/PM\ 10$ -Verhältnis bei 0,24 und $PM\ 1/PM\ 10 = 0,12$. Calcium, das in $PM\ 10$ gefunden wird, ist nur zu 13 % bereits im $PM\ 2.5$ -Staub und zu 6 % in der $PM\ 1$ -Fraktion enthalten, bei Magnesium sind es lediglich 8 % bzw. 2 %. Dies bedeutet, daß die genannten Elemente fast ausschließlich Partikeln der Grobstaubfraktion zuzuordnen sind und damit hauptsächlich durch mechanische Prozesse in die Atmosphäre gelangen.

Verglichen mit den anderen Stationen im Raum Duisburg, an denen die $PM\ 2.5$ - und $PM\ 10$ -Immissionskonzentrationen gemessen wurden [96], nimmt der Feinstaubanteil von der ländlichen Meßstation ($PM\ 2.5/PM\ 10$ ca. 62 %) zu den städtischen Stationen (Oberhausen 74 %, Düsseldorf 75 %) hin zu. Der städtisch-industriell geprägte Standort Duisburg (65 %) fällt aus dieser Betrachtung aufgrund der während der Meßkampagne herrschenden extremen Witterungsbedingungen (Regen, starker Wind) heraus.

Vergleicht man die $PM\ 2.5/PM\ 10$ -Verhältnisse der Inhaltsstoffe - soweit sie für die einzelnen Stationen verfügbar sind - miteinander, so ergibt sich für die meisten Stoffe ein recht ähnliches Bild (siehe Tabelle 10-9).

Tabelle 10-9: Übersicht über die $PM\ 2.5/PM\ 10$ -Verhältnisse der chemischen Inhaltsstoffe (soweit jeweils gemessen)

PM 2.5/10	Pb	Cd	Ni	As	Zn	Fe	EC	OC	BAP	BEP	BAA	DBA	BPER	COR
MK 1									0.89	0.83	0.84	1.04	1.03	1.00
MK 2														
MK 3	0.60	0.63	0.58	0.76	0.35	0.47	0.42		1.17	0.63	1.14	0.61	1.13	1.13
MK 4	0.65	0.41	0.30	0.69	0.51	0.29	0.67	0.74						
MK 5	0.73	0.88	0.47	0.87	0.44	0.24	0.94	0.79	0.73	0.67	0.81	0.28	0.69	0.66
	Cl	NO3	SO4	Na	NH4	K	Ca	Mg						
MK 1														
MK 2														
MK 3	0.23	0.39	0.78	0.35	0.85	0.28	0.13	0.08						
MK 4	0.21	0.56	0.72	0.33	0.78	0.56	0.14	0.15						
MK 5	0.09	0.43	0.71	0.28	0.61	0.60	0.13	0.08						

MK 1: ländliche Station (Voerde-Spellen; 01/09-17/10/97), MK 2: städtische Hintergrundstation (Oberhausen; 11/02-09/03/98), MK 3: ländliche Station (Voerde-Spellen, 08/07-05/08/98), MK 4: städtisch-industriell geprägte Station (Duisburg; 05/10-05/11/98), MK 5: Verkehrsmeßstation (Düsseldorf; 04/11-29/11/99)

Auffällig dagegen ist die Verteilung des elementaren Kohlenstoffes. Während bei der 3. Meßkampagne an der ländlichen Station ein PM 2.5/PM 10-Verhältnis von 42 % gefunden wurde, steigt das Verhältnis für die 4. Meßkampagne an der städtischen Station in Duisburg auf 62 % an. Am Standort Düsseldorf schließlich mit dem frischen Verbrennungsaerosol aus der Quelle "Verkehr" liegt der Rußanteil im Feinstaub sogar bei 94 %, bezogen auf die PM 10-Fraktion.

10.8.2 Tag-/Nacht-Variationen (Filterproben)

Die Bestimmung der Tag/Nacht-Unterschiede wurde auch für die Filterproben durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 10-8 nach den Inhaltsstoffgruppen geordnet dargestellt sind. Zu beachten ist hierbei, daß die Datensätze mit denjenigen von ISP/TXRF nicht direkt vergleichbar sind, da sie auf unterschiedlichen Zeiträumen beruhen.

Auch hier finden sich die größten Unterschiede zwischen den Konzentrationen tagsüber und nachts bei den Elementen, die wie Chlorid, Natrium, Calcium und Eisen hauptsächlich im Grobstaub vertreten sind. Zusätzlich ergeben sich jedoch noch deutliche Schwankungen beim elementaren Kohlenstoff, einer Substanz, die fast ausschließlich im Feinstaub auftritt. Hier wird der Einfluß der Quelle "Verkehr" mit dem starken Tagesgang der Emissionen in der unmittelbaren Nähe zur Meßstation deutlich.

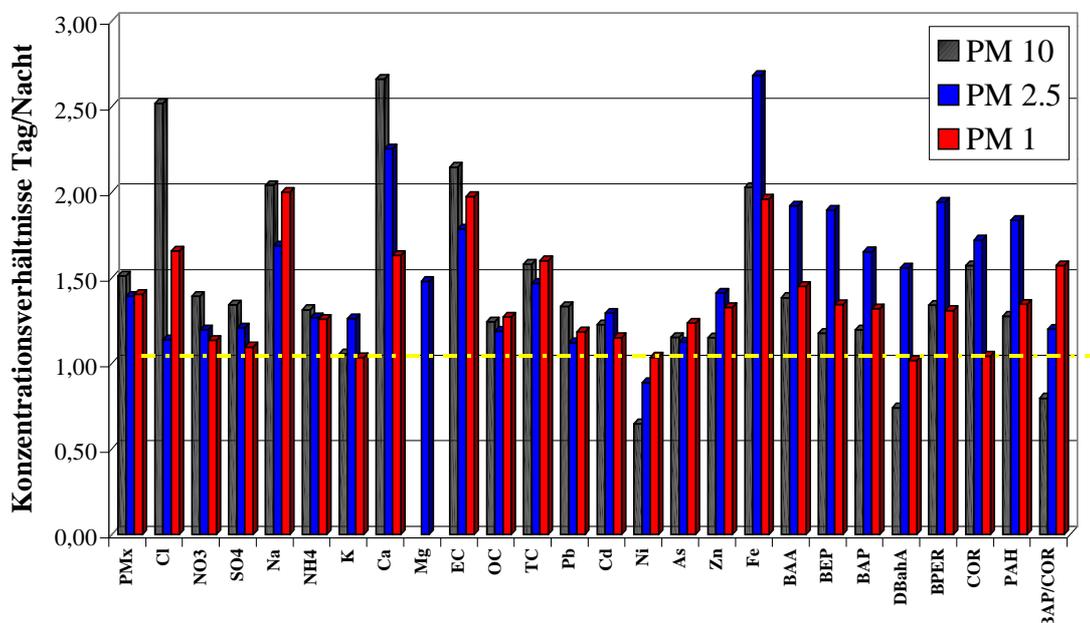


Abbildung 10-8: Konzentrationsverhältnisse Tag/Nacht der Filterwerte (13/11-22/11/99)

10.8.3 Quellenzuordnung über Emissionskataster

Um als erste Abschätzung eine grobe Quellenzuordnung für die Meßstation Düsseldorf vornehmen zu können, wurden die Daten aus dem Emissionskataster des Landes Nordrhein-Westfalen [116] zur Bestimmung der Beiträge zur Schwebstaubbelastung herangezogen. Dabei wurde zunächst angenommen, daß die gasförmigen Vorläufersubstanzen Schwefeldioxid, Stickoxide und Ammoniak für die Masse des partikelförmigen Sulfats, Nitrats und Ammoniums verantwortlich sind. Bei diesen sogenannten sekundären Partikelbestandteilen ist zu beachten, daß der Emissionsort der Vorläufersubstanzen über mehrere Hunderte von Kilometern entfernt vom Meßort liegen kann.

Der Hauptanteil des Sulfates stammt in Deutschland aus anthropogenen Schwefeldioxid-Emissionen mit nachfolgender Gas-zu-Partikel-Umwandlung. Nitrate werden ebenfalls als sekundäre Partikel gebildet und entstehen aus den Vorläufersubstanzen Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, die in Verbrennungsprozessen sowohl aus dem Luftstickstoff als auch aus dem im Treibstoff enthaltenen Stickstoff gebildet werden. Partikelförmiges Ammonium wird aus Ammoniak gebildet, das zum überwiegenden Teil aus der Viehzucht und dem Düngereinsatz in der Landwirtschaft und damit ebenfalls aus anthropogenen Quellen stammt. Kraftfahrzeugen und fossilen Brennstoffen kommt hier nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß neuere Untersuchungen an Fahrzeugen mit Drei-Wege-Katalysatoren erheblich höhere Ammoniak-Emissionen zeigten als bei älteren Fahrzeugen ohne Katalysator. In einer Untersuchung von Fraser und Cass [155] ergab sich ein Anteil des Straßenverkehrs an den Gesamtammoniakemissionen von etwa 15 % im Vergleich zu 2 %, bevor 3-Wege-Katalysatoren in Fahrzeugen eingesetzt wurden.

Nach verschiedenen Studien [156] - [160] liegt der Anteil von Verkehr bei den EC-Emissionen bei etwa 90%. Die zur Zeit im Kataster NRW erfaßten Rußemissionen beschränken sich jedoch auf den Verkehr als einzige Quelle.

Neben dem elementaren wird bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe auch das etwa 1,5-fache an organischem Kohlenstoff emittiert [161].

Tabelle 10-10 zeigt für Schwefeldioxid, Stickoxide, Ammoniak und elementaren Kohlenstoff die im Emissionskataster NRW aufgeführten Beiträge der einzelnen Emittenten.

Tabelle 10-10: Anteile an einzelnen Emissionen für Nordrhein-Westfalen (nach Emissionskataster LUA NRW [116])

	Wärme, Energie	sonstige Industrie	Kleinfeuerungsanlagen	Straßenverkehr	sonstiger Verkehr	Viehwirtschaft	Landwirtschaft
SO ₂	51,2 %	30,6 %	14,1 %	3,1 %	0,9 %		
NO _x	30,5 %	16,1 %	6,5 %	39,1 %	7,8 %		
NH ₃	0,2 %	1,4 %		6,3 %		35,9 %	56,2 %
EC				77,6 %	22,4 %		
OC = 1,5*EC							

Berechnet man aus den Werten der chemischen Zusammensetzung der Schwebstaubmasse (siehe Abbildung 4-10) und den Daten des Emissionskatasters den Beitrag der unterschiedlichen Verursacher, so läßt sich eine erste ansatzweise Zuordnung der Partikelmassenkonzentrationen zu verschiedenen Quellen durchführen. Für die Station Düsseldorf ergibt sich damit folgendes Bild:

Tabelle 10-11: Beiträge verschiedener Quellen zu den Massenkonzentrationen (nach [116])

PM 10	Wärme, Energie	sonstige Industrie	Kleinfeuerungsanlagen	Straßenverkehr	sonstiger Verkehr	Viehwirtschaft	Landwirtschaft	Gesamt
Düsseldorf	11,0 %	6,3 %	2,7 %	35,6 %	9,6 %	2,8 %	4,4 %	72,4 %

(Berechnung der prozentualen Anteile nur unter Berücksichtigung der Inhaltsstoffe Nitrat, Sulfat, Ammonium, EC und OC)

Als wichtigste der betrachteten Quellen trägt der Straßenverkehr zu mehr als einem Drittel der PM 10-Massenkonzentrationen bei, wobei hier noch keine Massenanteile berücksichtigt sind, die durch Aufwirbelungen durch die Fahrzeuge entstehen und somit ebenfalls dem Verkehr zuzurechnen sind. Die berechneten Anteile am Verkehrsstandort Düsseldorf liegen vergleichbar mit bzw. etwas höher als Werte aus der Literatur:

Für 17 britische "urban background"-Meßstellen lag der verkehrsbezogene Anteil an der PM 10 Masse in einem Bereich von 17-52 % [162]. Harrison et al. [163] identifizierten den Verkehrsbeitrag zu 23 % an der PM 10 Masse. Eine Studie zum Source Apportionment von Hueglin et al. [106] ergab für einen städtischen Standort, bezogen auf primäre Partikel, etwa 30 % Verkehrsbeitrag zu PM 10.

An dem untersuchten Meßstandort werden den Abschätzungen zufolge durch die Strom- und Wärmeerzeugung sowie durch industrielle Verbrennung und industrielle Prozesse etwa 17 %

der bestimmten Partikelmasse verursacht. Durch Kleinf Feuerungsanlagen, d.h. unter anderem Hausbrand, entstehen etwa weitere 3 % Massenanteil, und durch Landwirtschaft, insbesondere die Viehzucht, ergeben sich nochmals ca. 7 %.

Während bei dieser Betrachtung für die anderen Quellen hauptsächlich Gas-zu-Partikel-Umwandlungen eine Rolle spielen, entstehen durch den Verkehr sowohl primäre als auch sekundäre Partikel. Das bedeutet, daß durch diese Quelle die Schwebstaubkonzentrationen einerseits lokal über die direkte Partikelemission erhöht wird. Zusätzlich erfolgt durch Partikelbildungsprozesse und Transportvorgänge ein Einfluß auf die Massenkonzentrationen im überregionalen Maßstab. Damit sind an einer Meßstation die sekundären, verkehrsbedingten Immissionen nicht unbedingt auf den gleichen Quellort wie die primären Emissionen zurückzuführen.

Die hier genannten Resultate sind nur als erster Anhaltspunkt zu verstehen, da das verwendete Verfahren lediglich eine sehr grobe Zuordnung zu einzelnen Quellen ermöglicht. Für genauere Ergebnisse ist die Identifizierung von Emittenten über Modellierungen notwendig.

10.8.4 Untersuchungen standortspezifischer Emissionen

VERKEHR

Bei der Station in Düsseldorf handelte es sich um einen Meßstandort, der auf einer Kreuzung zwischen mehreren stark befahrenen Straßen lag. Das Immissionsaerosol war somit stark von den Emissionen des Straßenverkehrs beeinflusst. Direkte Messungen der Kfz-Abgase konnten zwar nicht selbst durchgeführt werden, sind aber aus der Literatur erhältlich.

Tabelle 10-12 zeigt die Ergebnisse von Untersuchungen von Abgasmessungen im Testzentrum in Phönix, Arizona. Das Abgasprofil "PHAUTO" stellt die durchschnittliche Zusammensetzung der PM 2.5-Emissionen von ca. 600 Benzinfahrzeugen dar. "PHDIES" ist das durchschnittliche Emissionsprofil berechnet aus 80 schweren Dieselfahrzeugen.

Die Studien zeigten, daß hinsichtlich der Elemente hauptsächlich Schwefel, Calcium, Eisen und Zink in der Größenordnung von etwa 0,3-1 % in der emittierten PM 2.5-Partikelmasse eines Ottomotor-Fahrzeugs enthalten sind, sowie zu einem geringeren Anteil eine ganze Reihe weiterer Metalle. Mit Ausnahme von Schwefel (1,2 % an PM 2.5) liegen die Elementgehalte des Abgasaerosols bei Dieselfahrzeugen grundsätzlich unter denjenigen der Benzin-Motoren. Deutlich höher sind dagegen die EC- und OC-Gehalte der Diesel- im Gegensatz zu den Benzin-Motoren.

Tabelle 10-12: Prozentuale Zusammensetzung der PM 2.5 Fahrzeug-Emissionsprofile (nach [164])

	PHAUTO	PHDIES
Organischer Kohlenstoff	30,08 ± 12,30	40,10 ± 6,60
Elementarer Kohlenstoff	13,50 ± 8,02	32,92 ± 7,97
Sulfat	2,29 ± 1,32	2,44 ± 1,00
Ammonium	1,67 ± 1,02	0,87 ± 0,13
Nitrat	3,89 ± 2,87	0,31 ± 0,40
Chlorid	1,01 ± 0,48	1,24 ± 0,28
Calcium	0,71 ± 0,41	0,16 ± 0,06
Kalium	0,39 ± 0,96	0,39 ± 0,96
Aluminium	0,41 ± 0,20	0,17 ± 0,12
Kupfer	0,07 ± 0,06	0,01 ± 0,01
Zink	0,27 ± 0,22	0,07 ± 0,02
Blei	0,16 ± 0,07	0,01 ± 0,03
Mangan	0,10 ± 0,04	0,01 ± 0,01
Brom	0,03 ± 0,02	0,00 ± 0,01
Barium	0,06 ± 0,40	0,14 ± 0,47
Vanadium	0,00 ± 0,05	0,00 ± 0,06
Nickel	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,01
Cadmium	0,01 ± 0,07	0,01 ± 0,08

BREMSSCHEIBENABRIEB

Während der Immisionsmessungen am Verkehrsstandort fiel auf, daß das Element Zirkonium mit relativ hohen Konzentrationen analysiert wurde, wohingegen es bei Testmessungen mit dem ISP und anschließender TXRF-Bestimmung an den städtischen Standorten Oberhausen und Duisburg nicht nachgewiesen wurde. Eine Möglichkeit der Herkunft dieses Elementes war somit die Quelle "Verkehr". Bei Theisen [165] wurden Messungen gefunden, die Zirkonium im Bremsscheibenabrieb nachwies. Daher wurden von einem Motorrad, einem PKW und einem LKW mit Hilfe eines Q-Tips Proben von den Bremsscheiben abgerieben. Diese Art der Probenahme ist eine häufiger eingesetzte Methode im Anwendungsbereich der TXRF-Analytik und ist beispielsweise bei Klockenkämper und von Bohlen [142] beschrieben. Die Feststoffproben wurden mit dem Q-Tip direkt auf die Glaskohlenstoffträger aufgebracht und nach Zugabe der Lösung des internen Standards (siehe Kapitel 3.3.3) mit der TXRF analysiert.

Da bei dieser Methode der Probenahme bzw. des Probenauftrags auf den Träger so geringe Mengen analysiert werden, daß eine Wägung nicht möglich ist, können die Elemente nicht als absolute Gehalte in der Probe angegeben werden. Im vorliegenden Fall wurde deshalb die Gesamtmasse der in den Proben analysierten Elemente zu 100 % normiert und die einzelnen Elemente jeweils als Gehalte davon angegeben.

Tabelle 10-13: Prozentanteile der einzelnen Elemente an der jeweils analysierten Gesamtmasse der Elemente im Bremsscheibenstaub

	Fe	Cu	Si	Ca	Cr	K	S	Cl	Mn	Zn	Ti	weitere
PKW	59,8	0,6	21,1	8,1	0,2	3,6	2,2	1,8	0,5	0,4	1,4	0,3
LKW	93,7	3,0		0,4	0,5				0,9	0,9	0,3	0,3
Motorrad	53,4	30,4		2,6	6,6		4,1	1,0	0,4	0,2	0,2	1,1

In Tabelle 10-13 sind die bei der Analyse des Bremsscheibenstaubes bestimmten Gehalte zusammengefaßt. Die Ergebnisse der TXRF-Messungen zeigten bei der LKW-Probe fast ausschließlich Eisen als nachgewiesenes Element. Die Abriebprobe der PKW-Bremsscheibe enthielt neben dem Hauptelement Eisen noch Silizium und Calcium, die wahrscheinlich von Aufwirbelungen des Straßenstaubes herrührten, und bei der Motorradprobe wurden neben Eisen noch Kupfer und Chrom analysiert. Bei allen 3 Proben konnte Zirkonium jedoch nicht nachgewiesen werden.

Weitere Recherchen ergaben dann, daß in den USA mit den 7 gebräuchlichsten Bremsbelagtypen eine Studie über Bremsbelagabriebe durchgeführt wurde [166]. Untersuchungen auf dem Dynamometer zeigten, daß die bei den Bremstests erzeugten Aerosole zu 86 % aus Partikeln < 10 µm und zu 63 % aus Teilchen < 2.5 µm bestanden.

Tabelle 10-14: Prozentuale Elementzusammensetzung (Σ der gemessenen Elementgehalte zu 100 % normiert) der bei den Bremstests freigesetzten Aerosole (nach [166])

Brems- belag Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Al		1,0	2,0				
Si		2,4	0,6				1,6
P		0,2		10,3	0,9		0,5
S	1,1	3,0	8,8	3,2	0,3	3,3	2,6
Cl	0,2	1,2				15,6	1,8
K		2,0			0,4		2,1
Ca	0,5	3,3	4,1	6,8			1,4
Ti		10,2					16,4
V							0,6
Mn	1,0				0,8	0,3	
Fe	91,9	38,8	41,3	21,4	94,6	53,7	58,3
Cu	0,1	15,1	15,8	0,8			9,5
Zn	0,4	0,7		0,2	0,1	13,6	0,8
Sr		0,4	1,9	0,6			0,2
Zr		2,2	1,0	42,3			3,8
Mo			1,6				
Sb		6,5					
Ba	4,9	13,1	22,8	14,6	2,9	13,4	

Bei Elementanalysen mit PIXE wurden die in Tabelle 10-14 zusammengefaßten Zusammensetzungen gefunden. Die Prozentgehalte beziehen sich dabei auf den Anteil eines Elementes an der Masse aller angegebenen Elemente. Die Tabelle verdeutlicht die stark unterschiedliche Zusammensetzung der freigesetzten Aerosole. Während beispielsweise bei 3 der 7 Proben Zirkonium nicht nachgewiesen wurde, war es bei 3 weiteren als Nebenbestandteil vertreten, und in Probe Nr. 4 war Zirkonium mit 42,3 % zu fast der Hälfte an der Masse der emittierten Elemente beteiligt.

Weitere Untersuchungen müssen daher zeigen, ob der Verkehr doch als Hauptquelle für die im Immissionsaerosol gemessenen Zirkonium-Gehalte anzusehen ist, oder ob andere Verursacher eine entscheidende Rolle hinsichtlich der atmosphärischen Konzentrationen dieses speziellen Elementes spielen.

BAUSTELLENPROBEN

Eine Besonderheit während der Meßkampagne in Düsseldorf war weiterhin die Anwesenheit einer Großbaustelle, nur wenige Meter von der Meßstation entfernt. Hauptsächlich während dieser Zeit war das Hochziehen weiterer Stockwerke einschließlich der dazu durchgeführten Schweiß- und Betonierarbeiten. Deshalb wurden – nach Gesprächen mit der Bauleitung – einige Proben von der Baustelle genommen und ebenfalls mit TXRF analysiert.

Darunter befand sich eine Eisenkralle, die bei den Stahlbetonarbeiten eingesetzt wurde. Von dieser wurden, wiederum mit Hilfe eines Q-Tip, Proben von der Oberfläche abgerieben.

Weiterhin wurden Proben vom aufgeschütteten Sandhaufen und vom Schlamm des Baustellenareals gesammelt sowie von dem per LKW frisch angelieferten Beton. Diese Proben wurden in einem Mörser feinst zerrieben, eine kleine Menge davon wurde mit Hilfe eines Q-Tip direkt auf den Probenträger aufgebracht und nach Zugabe des internen Standards mit der TXRF analysiert.

Tabelle 10-15: Prozentanteile der einzelnen Elemente an der analysierten Gesamtmasse der Elemente in der Abriebprobe eines Eisenträgers bzw. in den Feststoffproben (Baustelle nahe der Meßstation Düsseldorf, November 1999)

	Fe	Si	Ca	K	S	Ti	weitere
Eisenträger	67,0	7,9	15,5	2,2	1,8	1,2	4,4
Schlamm	8,6	72,7	9,6	6,4	0,7	1,3	0,7
Sand	5,8	84,4	3,1	5,8		0,7	0,2
Beton	0,1	73,5	16,8	2,8	1,9	0,9	4,0

Tabelle 10-15 zeigt die Prozentanteile der einzelnen Elemente, die bei der Untersuchung des Eisenträgers analysiert wurden. Neben Eisen als wichtigstem Element wurden noch geringere Mengen an beispielsweise Calcium und Silizium gefunden, die vermutlich vom übrigen Baumaterial stammen und die sich aufgrund der offenen Lagerung auf dem Gelände auf der Oberfläche des Eisenträgers abgeschieden hatten. Neben weiteren Metallen wie beispielsweise Titan wird von diesem Baustoff bei der Verarbeitung, d.h. insbesondere dem Schweißen, somit hauptsächlich Eisen freigesetzt. Die Analysenwerte der übrigen Baustellenproben verdeutlichen, daß sich diese Materialien nicht wesentlich in der Zusammensetzung unterscheiden. Sowohl die Schlammprobe als auch der zur Konstruktion des Gebäudes eingesetzte Sand und Beton bestanden hauptsächlich aus Silizium mit Anteilen an Calcium und Kalium. Als metallische Elemente wurden wiederum Eisen sowie Titan gefunden. Bei der Weiterverarbeitung von Sand bzw. Transportbeton wurden somit verstärkt die genannten Elemente freigesetzt.

BEZUG ZU DEN IMMISSIONSPROBEN

Die Ergebnisse dieser Messungen und der Literaturdaten zeigen ein großes Emissionspotential für Eisen, Silizium und Calcium sowie elementaren und organischen Kohlenstoff. Die Quellen "Verkehr" und "Baustelle" waren während der Feldkampagne in Düsseldorf (siehe Kapitel 4) in unmittelbarer Nähe der Meßstation aktiv.

Die Tag/Nacht-Messungen an der Verkehrsstation (siehe Kapitel 4.4.4) hatten über deutliche Konzentrationsänderungen der Masse und gewisser chemischer Inhaltsstoffe bereits Hinweise auf lokale Quellen gegeben. Vergleicht man nun die Daten miteinander, so stellt man fest, daß sich bei den größten Variationen der Inhaltsstoffkonzentrationen der Immissionsmessungen und den quellbezogenen Analysen die gleichen Elementmuster finden. Das bedeutet, daß die gemessenen Immissionswerte zusammen mit weiteren Daten genutzt werden konnten, um eine erste qualitative Quellenzuordnung vorzunehmen. Für eine genauere Identifizierung und Quantifizierung der Quellbeiträge zur lokalen Immissionssituation müssen jedoch komplexe Verfahren wie beispielsweise die in Kapitel 5 beschriebene Fingerprint-Modellierung eingesetzt werden.

10.8.5 PAH-Verhältnisse

Auch aus dem Verhältnis einzelner PAHs zueinander lassen sich erste Hinweise auf mögliche Quellen der Schwebstaubbelastung erhalten.

Während ein Verhältnis BAP/COR von 1/1 auf Verkehr als Quelle schließen läßt, sind Verhältnisse > 3 ein Hinweis auf Kohleverbrennung wie z.B. durch Hausbrand, Kokerei oder Kraftwerke [109]. Betrachtet man das Verhältnis der beiden PAHs für die Meßkampagne am Verkehrsstandort (siehe Tabelle 10-16), so findet man BAP/COR-Verhältnisse ≈ 2 . Dies bedeutet, daß neben dem Verkehr auch noch andere Verursacher zur PAH-Belastung beitragen. Neben den industriellen Quellen wird während der Meßkampagne in Düsseldorf wegen der niedrigen Temperaturen auch Hausbrand zu den PAH-Emissionen beigetragen haben. Aus der Zunahme des BAP/COR-Verhältnisses von PM 10 über PM 2.5 zu PM 1 kann man schließen, daß andere Quellen als Verkehr für die Feinstaubfraktion wichtiger werden. Dies hört sich zwar zunächst etwas widersprüchlich an, läßt sich jedoch mit der größeren lokalen Bedeutung der PM 10-Fraktion gegenüber der PM 1-Fraktion erklären, die beim Ferntransport eine größere Rolle spielt und dem Verkehrsstandort verhältnismäßig mehr PAHs aus beispielsweise der Kohleverbrennung zumischt.

Tabelle 10-16: Durchschnittliche Benzo[a]pyren- und Coronen-Konzentrationen bzw. mittleres BAP/COR-Verhältnis für die PM_x-Fraktionen (Düsseldorf, 08/11-30/11/99)

	PM 10	PM 2.5	PM 1
BAP	1,91 ng/m ³	1,36 ng/m ³	1,29 ng/m ³
COR	1,10 ng/m ³	0,71 ng/m ³	0,59 ng/m ³
BAP / COR	1,76	2,04	2,21

Lebenslauf

Name: **Astrid Christiane John**

geboren am: 31/12/1969

in: Lichtenfels / Oberfranken

seit 06 / 2001 **Beraterin für Luftreinhaltung** am "Departamento Administrativo Distrital del Medio Ambiente", der "Corporación Autónoma Régional del Atlántico" und der "Corporación Universitaria de la Costa" in Barranquilla, Kolumbien (im Auftrag der Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit, GTZ bzw. des Bundesministeriums für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung, BMZ)

12 / 1996-
05 / 2001 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin** im Fachgebiet Prozeß- und Aerosolmeßtechnik der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg

Forschungsprojekte:

"Studie zur Ermittlung des Partikelemissionspotentials geführter Quellen und dessen meßtechnischer Überprüfung"

"Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen"

"Entwicklung eines PM 10 / PM 2.5-Kaskadenimpaktors zur Messung der Emissionen von Feinstäuben"

"Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Elementkonzentrationen von PM 10 / PM 2.5-Emissionsstäuben mittels TXRF"

02 – 04 / 2001 **Forschungsaufenthalt** am "Centro de Ciencias de la Atmósfera", Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico

Durchführung von Feldmeßkampagnen zur Charakterisierung von physikalischen und chemischen Partikeleigenschaften, Spurengasen und Strahlungshaushalt

09 - 11 / 1996 **Forschungsprojekt** am "Laboratoire de Physico-ToxicoChimie des Systèmes Naturels", Université Bordeaux I, France

"Bacterial and Photochemical Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"

02 - 05 / 1996 **Forschungsprojekt** am "Institute of Applied Environmental Research", Stockholm University, Sweden:

"PCB in buildings, soils and ambient air"

01 / 1996 **2. Staatsexamen Lebensmittelchemie**

02 / 1995 -
01 / 1996 **Ausbildung** am Landesuntersuchungsamt für das Gesundheitswesen Nordbayern (Erlangen, Würzburg und Nürnberg)

11 / 1994 **1. Staatsexamen Lebensmittelchemie**

1989 - 1994 **Studium** der Lebensmittelchemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

1976 - 1989 **Grundschule** und Meranier-**Gymnasium** Lichtenfels