

Von Hanns Malissa^[*]

Die lebensnotwendige Luft ist, so zeigt die Umweltanalytik, im allgemeinen ein Gemenge aus gasförmigen, flüssigen und festen Bestandteilen. Die in der Luft befindlichen Feststoffteilchen, deren Konzentration, Homogenität, chemische Zusammensetzung, Größe und Gestalt in weiten Bereichen variieren können, und die „natürlicher“ oder „künstlicher“ Herkunft sein mögen, bezeichnet man als „Staub“. Staubpartikeln können unter anderem als Kondensationskeime, Katalysatoren sowie direkt als Schadstoffe wirksam werden. Leider wissen wir über Staub noch viel zu wenig. Die Staubanalyse ist auch und gerade für die moderne Analytische Chemie eine Herausforderung und weit davon entfernt, Automaten übertragen zu werden. Die simultane Bestimmung möglichst vieler „Staubparameter“, vor allem aber die synoptische Betrachtung aller verfügbaren Daten vor dem Hintergrund physikalisch-chemischer und technologischer Kenntnisse von Staubentwicklung, -umwandlung und -wirkung werden als „integrierte Staubanalyse“ zusammengefaßt.

1. Einleitung

Mit dem Begriff „Integrierte Staubanalyse“ wird versucht auszudrücken, daß die Art und die Wirkungen von Staub nur verstanden werden können, wenn die Staubprobe *in situ* so vollständig wie möglich untersucht wird, und daß dafür eine analytische Methode nicht ausreichen wird.

Der vorliegende Fortschrittsbericht skizziert die Bedeutung und Durchführung der integrierten Staubanalyse und führt so zu einigen allgemeinen Betrachtungen der Problematik der Staubanalyse.

Die meisten Schwierigkeiten bei der Beurteilung analytischer Resultate stammen nicht nur von der Probe oder den verwendeten Methoden, sondern vielmehr von der erwarteten Aussage.

Bei der Staubanalyse stellt sich als primäre Frage: „Was ist Staub und wo sind die Grenzen seiner Analyse?“

Nach Bibbero und Young^[1] ist Staub definiert als Feststoffteilchen „jeder Größe“, also luftgetragene Teilchen im Bereich von $10^{-4} \mu\text{m}$ (kleine Moleküle, große Ionen) bis $10^3 \mu\text{m}$ (bereits mit bloßem Auge sichtbare Partikeln). In diesem, sich über sieben Dekaden erstreckenden Bereich der Teilchengröße, in den durch Adhäsion und Agglomeration hervorgerufenen Inhomogenitäten der chemischen Zusammensetzung und in der Teilchenform liegen die hauptsächlichen Probleme der Staubanalyse.

Abbildung 1 enthält Informationen über die Zusammenhänge zwischen Teilchengröße, physikalischem Verhalten und Homogenität. Das Verhalten der Teilchen (wie Bewegung, Ad- und Absorptionsverhalten oder chemische Reaktionen) wird durch die für fein verteilte Materie geltenden physikalischen und chemischen Gesetze bestimmt. Als Maß für die Homogenität^[2] dient der Logarithmus des reziproken Analysenvolumens ($\lg 1/V$), was – innerhalb einer bestimmten Standardabweichung – das gleiche Resultat bei Messungen an Proben, die an verschiedenen Stellen genommen wurden, wie bei wieder-

holter Messung an ein und derselben Probe ergibt. Die Frage nach der Homogenität steht mit dem Auflösungsvermögen der verwendeten Untersuchungsmethode in direktem Zusam-

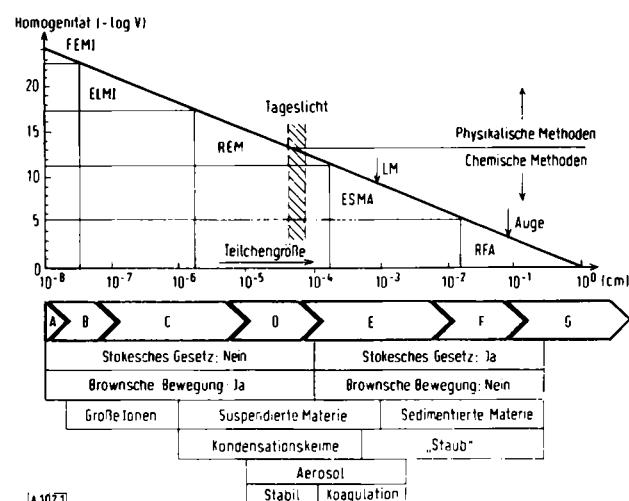


Abb. 1. Teilchengrößen in der Umweltanalytik. LM = Lichtmikroskop, RFA = Röntgenfluoreszenzanalyse, ESMA = Elektronenstrahlmikroanalyse, REM = Rasterelektronenmikroskopie, ELM = Elektronenmikroskopie, FEMI = Feldelektronenmikroskopie. A: Atome; B: Moleküle, Ionen; C: Aitken-Partikeln; D: große Partikeln; E: Riesenpartikeln; F: feinkörnige Feststoffe; G: grobkörnige Feststoffe.

menhang. Für die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) sind Teilchen unter $100 \mu\text{m}$ in jedem Fall homogen, wogegen sie bei Verwendung von Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) oder Rasterelektronenmikroskopie (REM) heterogen aufgebaut erscheinen können. Das bedeutet, daß die RFA-Methode bis zur Homogenitätsklasse 5, die REM-Methode aber bis 16 reicht. Die höchste Homogenität wäre gegeben, wenn jedes Atom in der Probe gleich den übrigen ist (Homogenitätsklasse 24).

Es ist bereits gut bekannt, daß die Schädlichkeit von Staub nicht allein von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von der Teilchengröße und -form abhängt. Eine neuere Arbeit von Natusch und Wallace^[3] zeigt auf, daß kleine Teil-

[*] Prof. Dr. H. Malissa
Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen Universität
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien (Österreich)

chen im allgemeinen schädlicher sind als große. Die Ursache dafür findet sich in Atmungs- und Ablagerungsvorgängen (vgl. Abb. 2). Gewöhnlich treten die gefährlichen Komponenten wie Blei, Cadmium, Selen etc. als kleine Teilchen auf. Es

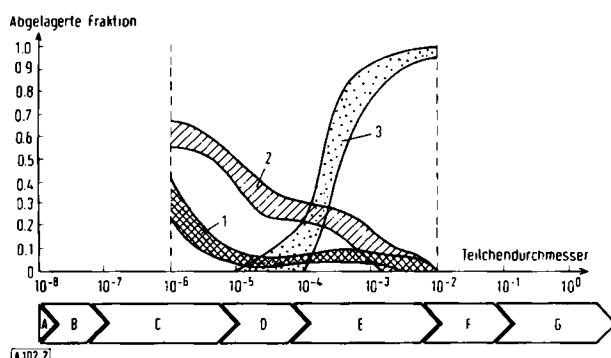


Abb. 2. Ablagerung von Staub in Abhängigkeit von der Korngröße. 1: Tracheobronchial; 2: pulmonal; 3: nasopharyngeal (vgl. auch Abb. 1).

wurde gefunden, daß beispielsweise grobkörniges MnO_2 bei langjähriger Einwirkung keine Gesundheitsschäden hervorruft, während ein feiner Staub derselben Substanz (80 % der Teilchendurchmesser $< 2 \mu\text{m}$) Pneumonitis verursacht. Der Einfluß der Teilchenform ist noch nicht sehr genau untersucht, doch kann man annehmen, daß scharfkantige Teilchen gefährlicher sind als abgerundete. Hier eröffnet sich wiederum ein weites Feld für die kooperative Forschung (Analytiker, Mediziner u. a.). Es ist darüber hinaus bekannt, daß Staub bei weitem kein einheitliches Produkt ist – weder hinsichtlich der Teilchengröße oder Teilchenform, noch hinsichtlich der Zusammensetzung – was bei der Analyse beträchtliche Schwierigkeiten mit sich bringt, die Untersuchung von Stäuben aber zu einer interessanten Aufgabe werden läßt. Im analytischen Sinn ist Staub ein Konglomerat, zu dessen Charakterisierung die Fragen der Homogenität besonders berücksichtigt werden müssen; zu ihrer Klärung werden die Methoden der stereometrischen Analyse herangezogen.

Die weitgehende Charakterisierung von Staub erfordert die folgenden Analysenschritte (möglichst simultan):

- 1. Durchschnittsanalyse aller oder einzelner Elemente;
- 2. Identifizierung und quantitative Analyse von einzelnen Staubpartikeln;
- 3. Bestimmung der Teilchenmasse (-konzentration), -größe und Teilchengrößeverteilung;
- 4. Ermittlung der Morphologie.

Sie bilden zusammen mit der stereometrischen Analyse^[21] die Basis der integrierten Staubanalyse. Dem Analytiker steht hierfür heute ein reichhaltiges Instrumentarium zur Verfügung, so daß die Erreichung des Ziels prinzipiell möglich ist.

2. Probenahme

Zur Probenahme werden bei luftgetragenem Staub, welcher eine Korngröße von ca. 0,01 bis 100 μm aufweist, vor allem Filter, Staubsammler, elektrostatische Abscheider, Zykloone oder Impaktoren benutzt.

Die weit verbreitete Staubsammlung mittels Filtern hat einen hohen Wirkungsgrad. Bei Verwendung von Millipore-Fil-

tern mit einer definierten Porengröße kann Staub bis hinunter zu einer Teilchengröße von 0,1 μm mit nahezu 100prozentigem Wirkungsgrad abgeschieden werden.

Staubsammler sind billig und einfach handhabbar, weisen aber den Nachteil auf, daß der Staub vor der Analyse vom Regenwasser getrennt werden muß. Als Nebeneffekt kann im Wasser gelöstes SO_2 mit dem Staub reagieren und so eine Änderung der Zusammensetzung bewirken. Weiterhin bedarf die Probenahme langer Zeit.

Elektrostatische Abscheider eignen sich am besten für die Sammlung kleiner Staubteilchen – bis hinunter zu einer Korngröße von 0,01 μm . Zykloone werden optimal zur Abscheidung großer Teilchen (bis hinunter zu 5 μm) eingesetzt. Impaktoren bieten den Vorteil einer Fraktionierung während der Staubsammlung (Arbeitsbereich bis 0,01 μm).

Neben der Entscheidung über die richtige Methode der Probenahme ist die Auswahl des Ortes der Probenahme von größter Bedeutung. Sie hängt in erster Linie vom Zweck der Untersuchung ab: Immissions- oder Emissionsmessung. In jedem Fall müssen die meteorologischen Gegebenheiten wie Windrichtung, Windstärke, Temperatur, Feuchtigkeit etc. berücksichtigt werden.

Ein weiterer wesentlicher Parameter ist die Dauer der Probenahme. Jede während einer bestimmten Zeit gesammelte Probe liefert eine über diese Zeit gemittelte Information (vgl. Abb. 3), z. B. die Tagesdurchschnittskonzentration von Blei in der Luft, wenn über 24 h gesammelt wird. Verkürzt man hingegen die Probenahmezeit auf 12 h, so erhält man nicht nur den Durchschnittswert eines Tages, sondern zusätzlich die im Halbtagesmittel auftretenden Schwankungen. Die Probenahme im Intervall von 3 h führt zu noch detaillierterer Information – beispielsweise, daß der Bleigehalt zu Zeiten der Verkehrsspitze besonders hoch ist.

Im allgemeinen gilt, daß der Informationsgehalt einer Probe um so höher ist, je kürzer die Dauer der Probenahme und je vollständiger die Analyse ist. Die kürzestmögliche Dauer

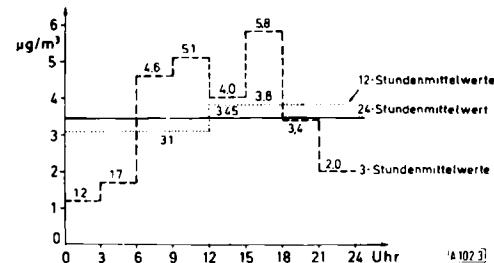


Abb. 3. Einfluß der Dauer der Probenahme auf die analytische Information – Beispiel: Bleigehalt der Luft an einer Straßenkreuzung in Wien (nach Hartl, Müllner, Resch u. Wagner).

der Probenahme ist durch die Abscheidung der für die Analyse benötigten Staubmenge begrenzt.

Da die durchschnittliche Staubkonzentration in Städten etwa 100 bis 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ beträgt und pro Stunde Staub aus ca. 20–100 m^3 Luft abgeschieden werden kann, liegen die für die Analyse verfügbaren Staubmengen im Milligrammbereich. Daraus folgt die erste, unumgängliche Anforderung an die einzusetzenden Analysenverfahren: Es kommen nur Mikromethoden in Frage. Berücksichtigt man nun, daß in diesen wenigen Milligramm einer Staubprobe eine Reihe physiologisch wichtiger Elemente in Nanogramm- oder Mikrogrammengen vorliegt, ergibt sich die zweite notwendige Eigenschaft der Analy-

sentechnik: Die Methoden müssen auch im Sinne der Spurenanalyse hochempfindlich sein. Das bedeutet zusammenfassend, daß für die Staubanalyse Mikro-Spuren-Methoden benötigt werden.

Charakteristisch für solche Proben ist auch, daß Stäube komplexe Vielelementsysteme sind und die zu bestimmenden Elemente in einem weiten Konzentrationsbereich (von % bis ppb) vorliegen können. Das gesamte analytische Problem besteht „einfach“ darin, daß der Analytiker über zerstörungsfreie Multielementmethoden für Mikroproben, welche einen Konzentrationsbereich von ungefähr 8 Dekaden und einen Teilchengrößenbereich von ungefähr 7 Dekaden einnehmen, verfügen muß.

Überprüft man das Arsenal der modernen analytischen Chemie in Hinblick auf die geforderten Eigenschaften, so findet man, daß physikalische Mikromethoden für die Staubanalyse am besten geeignet sind, da nur diese den durch die Probe und die Fragestellung vorgegebenen Anforderungen entsprechen. Das Problem kann aber anhand einer einzigen Methode nicht gelöst werden.

3. Ermittlung der Durchschnittszusammensetzung

Bei der integrierten Staubanalyse ist die Bestimmung der Durchschnittszusammensetzung nicht nur wichtig, sondern unverzichtbar – insbesondere auch, um die Einzelkornanalyse einer Bilanz zu unterwerfen. Die derzeit wichtigsten Methoden zur Durchschnittsanalyse eines Staubes sind die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).

Die RFA-Methode kann zur qualitativen und quantitativen Analyse aller Elemente mit Ordnungszahlen größer als 11 (Na)^[4-6] benutzt werden. Die praktische Durchführung ist unter Verwendung entsprechender Standards einfach – meistens wird das mit Staub beladene Filter direkt (ohne weitere Vorbereitung) analysiert (Abb. 4). Da die Signalerzeugungstiefe bei der Fluoreszenzanregung etwa 50 µm beträgt, wird neben der dünnen Staubschicht hauptsächlich Filtermaterial mitangeregt. Die charakteristische Intensität des gemessenen Elements ist direkt proportional der angeregten Menge des Elementes A in Staub und Filter. Die richtige Elementintensität des Staubes erhält man durch Subtraktion der Intensität von A in einem nicht beladenen Filter. Da die erfaßte Fläche

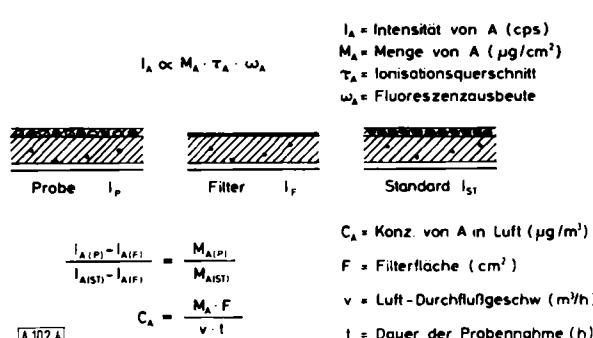


Abb. 4. Quantitative Analyse von Filterstäuben mit der RFA-Methode.

üblicherweise ca. 3 cm² beträgt, wird bei der Signalerzeugungstiefe von ca. 50 µm ein Volumen von ca. 0.02 cm³ angeregt.

Bei einer Dichte von 2 g/cm³ werden daher ungefähr 40 mg Probe bei einem kompakten Material analysiert; im Falle der Analyse von Staub auf Filterpapier ist der Wert jedoch wesentlich niedriger.

Die quantitative Analyse beruht auf Vergleichsmessungen gegen einen oder mehrere Standards; das sind in den meisten Fällen Filter, die mit einer bestimmten Menge des zu bestimmenden Elementes beladen sind^[7]. Die Herstellung der Standards erfolgt oft durch Aufsprühen einer Verbindung auf die Oberfläche des Filterpapiers. Gilfrich et al.^[4] haben auf die Fehler, die bei der Verwendung löslicher Salze als Standards anstatt unlöslicher Verbindungen entstehen, aufmerksam gemacht (für Mg und Al werden z. B. Korrekturen von 31 bzw. 20 Relativprozent notwendig).

Es wäre zu diskutieren, ob diese Art der Standardisierung wirklich die beste ist, zumal sehr oft das zu analysierende Element in verschiedenen Verbindungen vorliegt. So kann z. B. Pb an Sauerstoff, Halogenide oder Sulfate gebunden sein. Entsprechend der chemischen Verschiebung können die Bandenmaxima von Pb bei verschiedenen Wellenlängen liegen. Allerdings spielt dieser Effekt bei Verwendung der RFA nur eine untergeordnete Rolle, da das Auflösungsvermögen der Methode zumeist gering ist. Beim Einsatz der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) wird dieser Einfluß jedoch relevant.

Aus dem Impulshäufigkeitsquotienten (vgl. Abb. 4)

$$\frac{I_{A(P)} - I_{A(F)}}{I_{A(ST)} - I_{A(F)}}$$

erhält man die Menge des abgeschiedenen Elements. Das Ergebnis wird gewöhnlich in µg/cm² angegeben und in die übliche Konzentrationsangabe für feste Luftschadstoffe (µg/cm³) umgerechnet.

Besonders bewährt haben sich für die Analyse von Stäuben die in vielen Industriebetrieben vorhandenen Mehrkanalgeräte, die eine simultane Bestimmung von 20 Elementen in ca. 2 min (bei automatisiertem Betrieb) ermöglichen.

Aus der direkten Proportionalität der Intensität einer charakteristischen Röntgenlinie und der Fluoreszenzausbeute ergibt sich, daß die Elemente der 2. Periode nicht mehr mit ausreichender Empfindlichkeit durch die RFA-Methode erfaßt werden können, weil bei so niedrigen Ordnungszahlen ω_A unter 1 % absinkt.

Für die Durchschnittsanalyse dieser Elemente, besonders C und O, bietet sich die Anregung mit Elektronen in der Makrosonde an, da aufgrund des verschiedenen Mechanismus der Signalerzeugung der Abfall der Fluoreszenzausbeute durch einen entsprechenden Anstieg des Ionisationsquerschnittes kompensiert wird.

Als Beispiel sei hier die Bestimmung des C-Gehalts von Straßenstaub mit der Makrosonde angeführt^[8]. Bei der Ausarbeitung eines Staubkatasters von Wien (Abb. 5), der die örtliche und jahreszeitliche Änderung der Konzentration von neun Elementen behandelt, wurden Kohlenstoffgehalte von 2.7 bis 9.2 % routinemäßig erfaßt. Der im April gesammelte Staub zeigt mit 7.7 % (Durchschnittswert aller 26 Sammelstellen) den höchsten Kohlenstoffanteil, was auf die Haushaltsfeuerung zurückgeführt werden kann, die eine beträchtliche Rußemission verursacht. Im Sommer sind die C-Werte um rund 25 % rel. niedriger.

Ein weiterer Nachteil der RFA (es handelt sich aber im Vergleich zu den großen Vorteilen um ziemlich geringe Nachteile) ist die Abhängigkeit der Signal-Intensität eines Elements von der Korngröße des Staubes. Bei Korndurchmessern von mehr als 5 μm treten Intensitätsverluste von 50 bis 90 % auf. Der Grund dafür ist, daß die Absorption der charakteristischen Strahlung in größeren Körnern stärker ist als in kleineren.

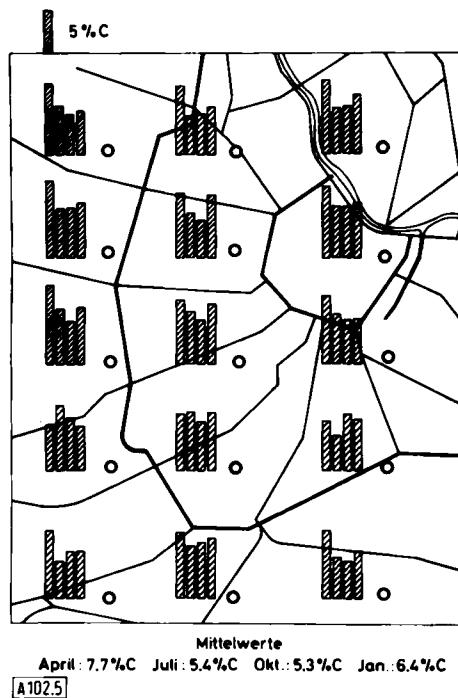


Abb. 5. Staubkataster von Wien: Kohlenstoffgehalt von Straßenstaub [8].

Da die Korngrößenverteilung zumeist nicht bekannt ist, kann der Effekt kaum korrigiert werden. Die Genauigkeit der Staubanalyse mit der RFA-Methode liegt daher im Bereich von ca. $\pm 20\%$. Obwohl dies für die Mehrheit der Fragestellungen genügt, wird doch in Einzelfällen eine höhere Genauigkeit – bei möglichst gleicher Empfindlichkeit – verlangt. Für solche Analysen bietet sich die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) an^[9, 10].

Beim gegenwärtigen Entwicklungsstand liefert die AAS-Methode nur für flüssige Proben gute Ergebnisse. Das bedeutet, daß der Staub gelöst werden muß – wahlweise entweder nur partiell (z. B. mit HNO_3/HCl) oder auch vollständig (z. B. mit HF/HNO_3 unter Druck in einer Teflon-Bombe oder mit LiBO_2)^[11]. Für die Bestimmung eines Elements werden etwa 0.5 bis 1 mg Probe benötigt. Die einzelnen Elemente können bisher nur sequentiell, doch mit sehr großer Genauigkeit analysiert werden.

Jede chemische Aufbereitung des Staubes hat den Nachteil, daß zum einen Verunreinigungen eingeschleppt werden können, zum anderen sich die Bindungsverhältnisse der Elemente zueinander nicht mehr erfassen lassen und außerdem eine Verdünnung des Systems stattfindet. Wegen der Verdünnung – 100 mg Staub werden beispielsweise zu 100 ml Lösung – in der Größenordnung von 10^3 , kommt der an sich sehr empfindlichen AAS bei Verdampfung in einer Flamme gewöhnlich keine höhere Empfindlichkeit als der RFA zu.

Tabelle 1 zeigt die Empfindlichkeit der Bestimmung von Cu, Zn und Pb nach verschiedenen Methoden. Die Erfassungs-

grenzen sind auf den Gehalt des Elementes im Staub bezogen. Man erkennt, daß die üblicherweise eingesetzte AAS mit Flammenverdampfung eine schlechtere Erfassungsgrenze als die RFA, dafür aber eine bessere Richtigkeit mit sich bringt.

Tabelle 1. Empfindlichkeit der Bestimmung von Cu, Zn und Pb in Staub (berechnet nach [4, 6, 12]).

Methode	Probenmenge	Erfassungsgrenze [a]			Richtigkeit und Reproduzierbarkeit [% rel.]
		Cu	Zn	Pb	
RFA	1 mg/cm ²	10	10	50	≈ 20
AAS (Flamme)	1 mg/ml	50	10	200	$\approx 1-5$
AAS (Graphitrohrküvette)	1 mg/ml	0.05	0.01	0.1	$\approx 10-30$
opt. Emissionspektralanalyse	20 mg	10	10	1	$\approx 10-100$

[a] Bezogen auf Konzentration im Staub.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit der AAS stehen entweder die chemische Anreicherung der Metallspuren in der Lösung oder die Verwendung der Graphitrohrküvette zur Verfügung. Bei den angegebenen Elementen ist mit der Graphitrohrküvette eine Erhöhung der Empfindlichkeit um den Faktor 10^3 möglich, jedoch verringert sich die Genauigkeit der Bestimmung auf ca. $\pm 30\%$ rel. (nach Colemann^[12]). Die aktuelle Entwicklung zum Einsatz sogenannter Plasmabrenner sowie auf einem Rowland-Kreis angebrachter Gitter verdient große Beachtung, da sie wahrscheinlich die gleichzeitige flammenphotometrische Bestimmung vieler Elemente in geringsten Konzentrationen ermöglichen wird.

Tabelle 2. Quantitative Untersuchung einer Flugasche durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) [4].

Element	RFA [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	AAS [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
S	3.2	
K	3.5	
Ca	0.30	
Fe	0.30	0.28
Ni	0.40	0.008
Cu	0.80	0.11
Zn	13	11
Cd		0.097
Pb	4.4	4.8

Mit der optischen Emissionsspektralanalyse sind zum Teil bessere Erfassungsgrenzen erreichbar (z. B. Pb), da auch bei dieser Methode die Probe direkt ohne Verdünnung angeregt wird. Allerdings können die Ergebnisse oft nur als halbquantitativ angesehen werden.

Als Beispiel der Leistungsfähigkeit von RFA und AAS bei der Staubanalyse sind in Tabelle 2 die Analysendaten einer Flugasche zusammengestellt. Die wesentlichen Elemente, die im ng- oder μg -Bereich vorliegen, können mit RFA und/oder mit AAS erfaßt werden. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist im allgemeinen als gut zu bezeichnen. Größere Differenzen lassen sich auf mangelnde Probenhomogenität zurückführen. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit bei der Analyse von Stäuben auch zu einem nicht unwesentlichen Teil durch den statistischen Fehler – also durch die geringe Anzahl der analysierten

Staubteilchen – beeinflußt werden. Für die Berechnung dieses statistischen Fehlers eignet sich eine von Wilson^[13] angegebene Formel, die in erster Näherung aussagt, daß der statistische Fehler $100/\sqrt{N_A}$ entspricht, d. h. der Wurzel aus der erfaßten Teilchenzahl eines Elementes umgekehrt proportional ist. So mit hat man z. B. bei der Analyse von Cu für einen Gehalt von 10 ppm unter der Annahme einer Korngröße von 5 μm mit einem statistischen Fehler von $\pm 30\%$ rel. zu rechnen (RFA). Unter den zahlreichen neuen Entwicklungen der AAS-Technik kommt besonderes Interesse den Varianten mit Mikrowellen-Plasmabrenner und Vielkanalgitterspektrometer zu, da hierbei die erforderliche Probenmenge geringer ist und eine automatische simultane Bestimmung von bis zu 64 Elementen möglich wird.

Andere Methoden für die Ausführung von Durchschnittsanalysen höchster Empfindlichkeit sind die Funkenanregungs-Massenspektrometrie und die Neutronenaktivierungsanalyse. Sie haben im Vergleich mit den zuvor beschriebenen Methoden wesentliche Nachteile – wie hohe Gerätekosten, lange Analysenzeiten, geringere Genauigkeit etc. – und finden deshalb weniger Verwendung.

4. Analyse von einzelnen Staubteilchen

Zur Identifizierung von Staubbestandteilen eignet sich in erster Linie die Elementaranalyse einzelner Staubpartikeln. Da der luftgetragene Staub den Korngrößenbereich von ca. 100 bis 0.01 μm einnimmt, kann für die Analyse der Einzelteilchen die Elektronenstrahlmikroskopie benutzt werden. Das vom feinfokussierten Elektronenstrahl bei Punktmeßung angeregte Volumen beträgt nur wenige μm^3 , was eine selektive

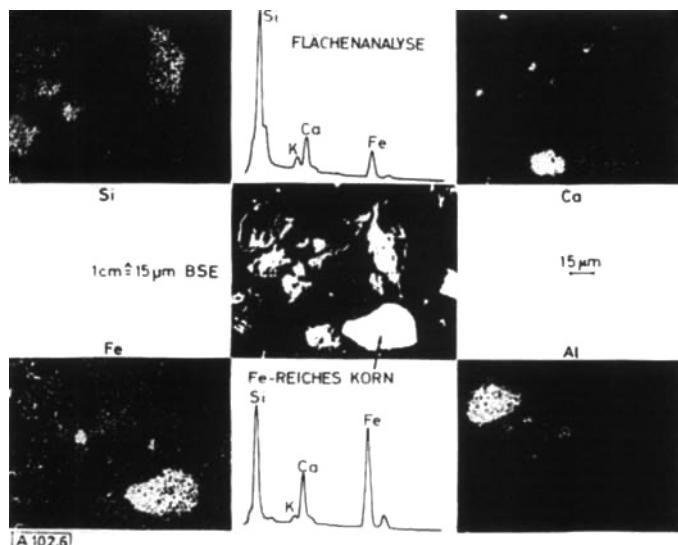


Abb. 6. Elektronenstrahlmikroanalyse von luftgetragenem Staub.

Analyse von einzelnen Staubteilchen möglich macht. Die Probenvorbereitung ist einfach: Die bei der RFA-Messung verwendeten Filterstäube können nach Aufdampfen einer dünnen, elektrisch leitenden Kohlenstoffschicht direkt analysiert werden; lose Stäube, wie sie bei anderen Staubsammelverfahren erhalten werden, bringt man auf ein mit klebriger Kohlenstoffleitfähigkeitspaste bestrichenes Teflonplättchen auf.

Abbildung 6 zeigt ein typisches Beispiel für die Staubanalyse mit der Mikrosonde. Das RückstreuElektronenbild (Mitte) gibt nicht nur Aufschluß über die mittlere Ordnungszahl, sondern auch über die Form der einzelnen Teilchen. Das energiedispersive Röntgenspektrum (obere Reihe, Mitte) liefert eine halbquantitative Information über die Konzentration der in der abgetasteten Fläche vorhandenen Elemente mit Ordnungszahl-

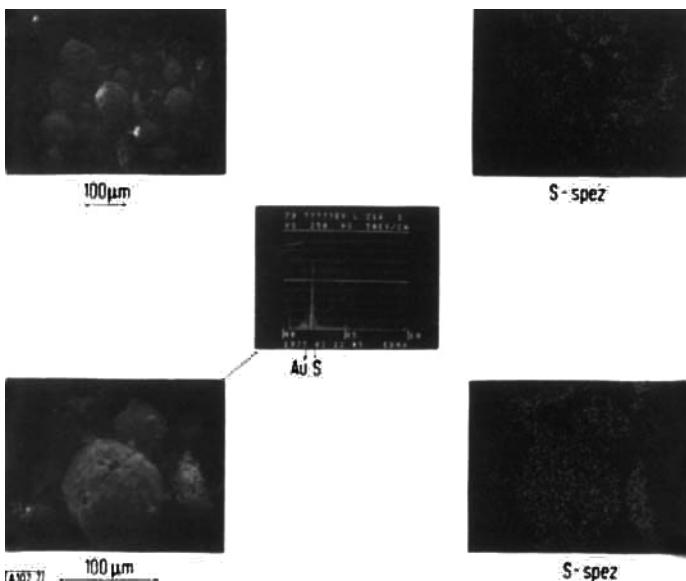


Abb. 7. Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse eines in der Nähe eines Fernheizwerkes gesammelten Staubteilchens.

len größer als 11 (Na). Dieses Ergebnis mag auch als Richtwert für eine eventuell nachfolgende AAS-Untersuchung dienen, wonach geeignete Lampen sowie die erforderlichen Aufbereitungsschritte ausgewählt werden können. Die Verteilung der Elemente läßt sich mit den elementspezifischen Röntgensignalen darstellen; die Verteilungsbilder ermöglichen bereits eine halbquantitative Aussage darüber, aus welchen Elementen die Einzelteilchen zusammengesetzt sind – so z. B., daß das Teilchen links oben ein Al-Silikat ist. Die nächste Aufgabe besteht nun darin, durch Punktmeßung die Einzelkörner quantitativ zu analysieren. Für die Untersuchung rauher Oberflächen ist das energiedispersive Röntgenspektrometer gut geeignet, da alle Elemente unter gleichem Winkel gemessen werden. Zur Bestimmung der Elemente der 2. Periode müssen allerdings Kristallspektrometer hinzugezogen werden.

Die quantitative Analyse erfolgt im Zweistoffsystem durch Auswertung der Impulshäufigkeitsverhältnisse und Vergleich mit den entsprechenden Daten der betrachteten Elemente in Standardproben, da diese Größe weitgehend unabhängig von der Oberflächenrauhigkeit und der Teilchengröße ist – also auch bei Teilchen gültig bleibt, welche kleiner sind als das angeregte Volumen. Aufgrund der Rauigkeit der Teilchenoberfläche ist die erzielbare Analysengenauigkeit geringer als bei polierten Proben, sie liegt in günstigen Fällen bei etwa 5–20 % rel. Dies reicht aber für die meisten Fragestellungen aus.

Die Anwendung dieser Technik und der wellenlängendiffusiven Analyse kann zu vielfältigen Informationen führen. Abbildung 7 zeigt RückstreuElektronenbilder (links) einzelner Staubkörner. Durch Aufnahme eines energiedispersiven Röntgenspektrums (Mitte) wurde die Anwesenheit des Elementes Schwefel ermittelt und dessen Verteilung mit dem wellenlängen-

gendispersiven Spektrometer dargestellt (rechts). Um mehr Information über die vorliegenden Schwefelverbindungen zu erhalten, wurde eine temperaturdifferenzierte relativkonduktometrische S- und C-Analyse durchgeführt (vgl. Abb. 8a)^[14]. Diese Methode liefert spezifische und typische Entgasungskurven für Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen.

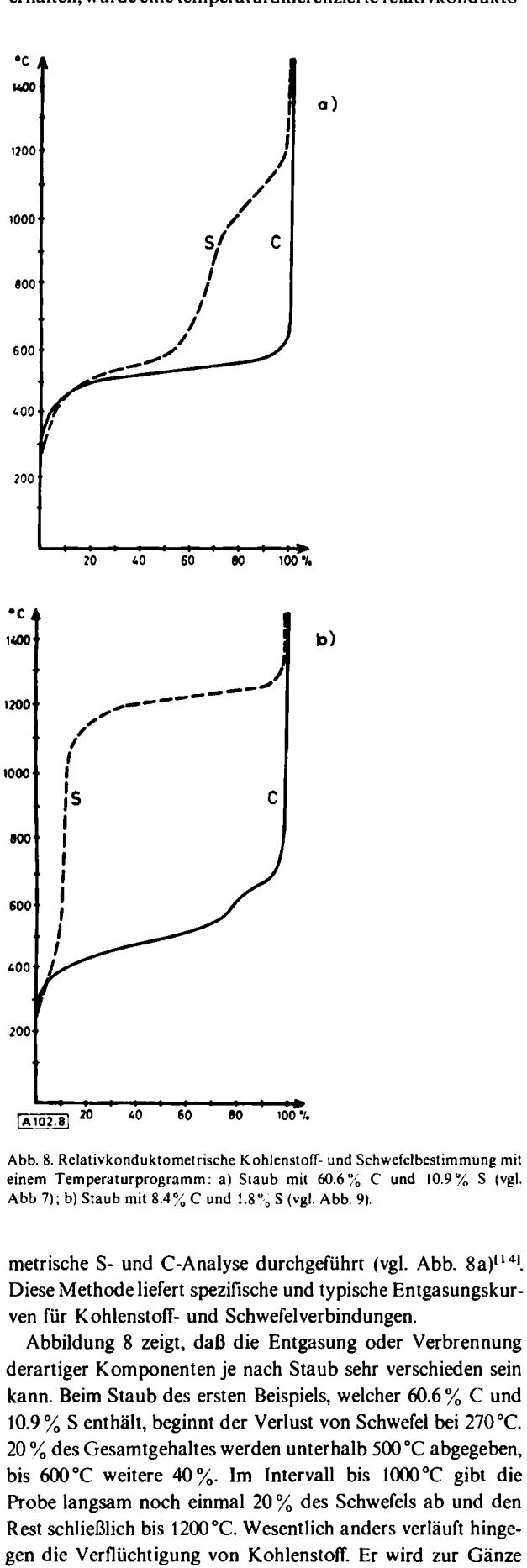


Abb. 8. Relativkonduktometrische Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung mit einem Temperaturprogramm: a) Staub mit 60.6 % C und 10.9 % S (vgl. Abb. 7); b) Staub mit 8.4 % C und 1.8 % S (vgl. Abb. 9).

metrische S- und C-Analyse durchgeführt (vgl. Abb. 8a)^[14]. Diese Methode liefert spezifische und typische Entgasungskurven für Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen.

Abbildung 8 zeigt, daß die Entgasung oder Verbrennung derartiger Komponenten je nach Staub sehr verschieden sein kann. Beim Staub des ersten Beispiels, welcher 60.6 % C und 10.9 % S enthält, beginnt der Verlust von Schwefel bei 270 °C. 20 % des Gesamtgehaltes werden unterhalb 500 °C abgegeben, bis 600 °C weitere 40 %. Im Intervall bis 1000 °C gibt die Probe langsam noch einmal 20 % des Schwefels ab und den Rest schließlich bis 1200 °C. Wesentlich anders verläuft hingegen die Verflüchtigung von Kohlenstoff. Er wird zur Gänze

innerhalb von 200 Grad bei relativ niedriger Temperatur abgegeben.

Die Untersuchung eines zur selben Zeit an anderer Stelle nach der Bergerhoff-Methode gesammelten Staubes, welcher ebenfalls ähnliche Sphärulen – aber in geringerem Anteil – aufweist (Abb. 9), ergab einen Gesamtkohlenstoff- und Gesamtschwefelgehalt von 8.4 % bzw. 1.8 %. Die Entgasungskurven (Abb. 8b) sind deutlich verschieden. 80 % des Schwefels werden bei diesem zweiten Beispiel erst oberhalb 1100 °C flüchtig. Die Kohlenstoffabgabe ist hier verzögert und zeigt eine signifikante Stufe bei 600 °C für einen Rest von ca. 20 %.

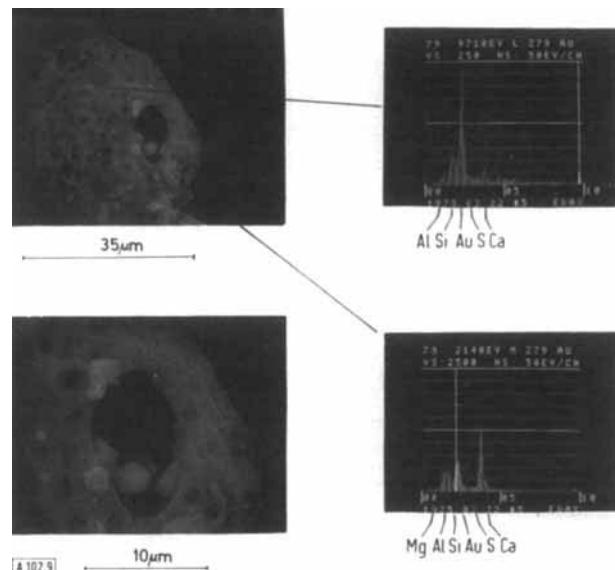


Abb. 9. REM-Bild und energiedispersive Röntgenanalyse eines in der Stadt gesammelten Staubteilchens.

Aufgrund der Verflüchtigungskurven kann auf die Existenz von „organischem“ und „anorganischem“ Kohlenstoff sowie auch Schwefel geschlossen werden. Die thermische Zersetzung von CaSO_4 findet zwischen 1100 und 1300 °C statt. Die Zersetzung von CaCO_3 beginnt bei 825 °C, die von MgCO_3 bei 325 °C.

Im IR-Spektrum einer anderen Fraktion dieser Probe finden sich zwei Banden, die dem Carbonat zugeordnet werden kön-

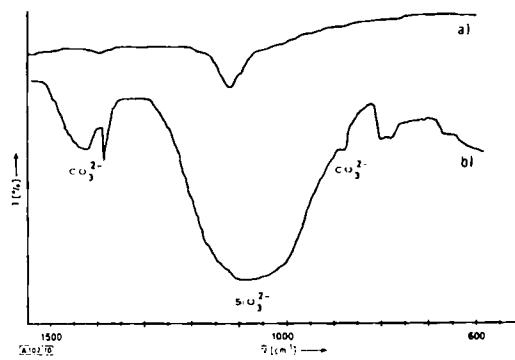


Abb. 10. IR-Spektren von a) Ruß (vgl. Abb. 7) und b) Straßenstaub (vgl. Abb. 9).

nen (Abb. 10b). Für weitere Untersuchungen zeichnet sich hier offensichtlich ein ergiebiges Arbeitsgebiet ab.

Aus der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) der Staubkörner von Abbildung 9 geht auch hervor, daß in diesem

Fall relativ große Kohlenstoffteilchen mit vielen kleineren (1–5 µm) Teilchen anderer Zusammensetzung vergesellschaftet sind. Das Spektrum der kleinen Teilchen zeigt, daß sie mehr Mg und Ca und weniger Al und Si enthalten. Derartige Teilchen befinden sich sogar im Inneren der Kohlenstoffpartikeln. Es ist anzunehmen, daß von allen Teilchen in vielfältiger Weise Wirkung ausgehen kann.

Bei einem modifizierten Analysenverfahren werden die Staubteilchen in Kunstharz eingebettet; durch Anschliff wird die Genauigkeit der quantitativen Elementaranalyse für Teilchengrößen oberhalb 10 µm auf 1–2 % rel. verbessert. Anhand dieses Verfahrens konnten Pietzner und Schiffers^[15] die im Abgas von Kohlefeuerungen auftretenden Teilchen identifizieren. Von großem Nutzen ist hierbei der Teilchenatlas von McCrone und Mitarbeitern^[16].

Die von Siegbahn et al.^[17] eingeführte ESCA-Methode, deren Anwendung zur Staubanalyse besonders von Novakov^[18] demonstriert wurde, liefert zusätzliche Informationen. So konnte beispielsweise experimentell nachgewiesen werden, daß Ruß eine wichtige Rolle bei der katalytischen Oxidation von SO₂ zu SO₃ in der Atmosphäre spielt. Ebenso gibt die Auger-Spektroskopie weitere Auskunft über die chemische Bindung. Sie sollte mehr als bisher dazu verwendet werden, die Reaktionen zwischen gasförmigen und festen Luftschadstoffen zu erforschen. Auger-Übergänge sowie Autoionisationen können durch Röntgenstrahlung und durch Elektronenbeschluß angeregt werden. Grundkenntnisse wurden bereits an CO gewonnen^[17].

In manchen Fällen ermöglicht die Elementaranalyse aber keine eindeutige Klärung, insbesondere wenn sich mehrere Verbindungen in ihrer Zusammensetzung nur geringfügig unterscheiden (z. B. PbO, PbO₂ und Pb₃O₄ oder auch einige Silicate). Dann muß die mit der Mikrosonde erhältliche Elementarinformation um verbindungspezifische Information erweitert werden – etwa anhand der Valenzbandspektrosko-

Bei Blei-Sauerstoff-Verbindungen (Abb. 12) sind das Intensitätsverhältnis zwischen Satelliten- und Hauptbande im Sauerstoffspektrum, deren Halbwertsbreite und Asymmetriezahl typisch für eine bestimmte Verbindung. Dies gestattet die Charakterisierung des in Abbildung 13 dargestellten bleihaltigen Staubteilchens.

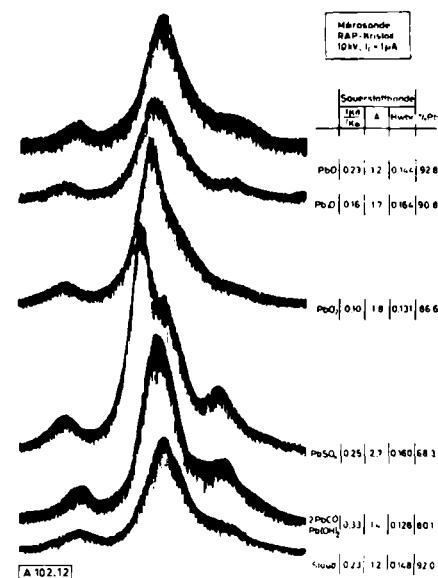


Abb. 12. Sauerstoff-Valenzbandspektrum einiger Bleiverbindungen [19].



Abb. 13. a) RückstreuElektronenbild und b) Bleiverteilung von Staub (1 cm ≈ 60 µm).

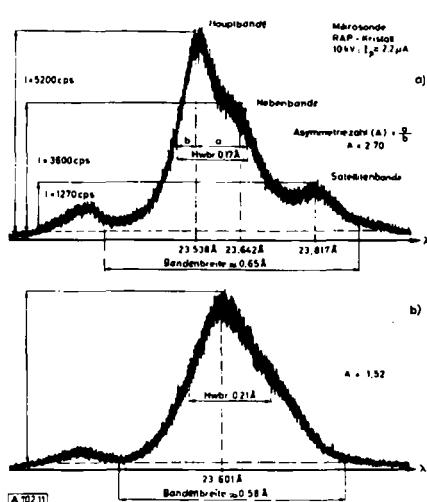


Abb. 11. Sauerstoff-Valenzbandspektrum von a) Fe₂(SO₄)₃ und b) Fe₂O₃ [19].

pie^[19]. Wie in Abbildung 11 am Beispiel der Sauerstoff-K-Bande von Fe₂O₃ und Fe₂(SO₄)₃ zu erkennen ist, zeigen Valenzbandspektren eines Elements in verschiedenen Verbindungen deutliche Unterschiede in Bandenlage, -breite, -form und Intensitätsverhältnissen. Diese Unterschiede können zur Identifizierung von Verbindungen dienen.

Zur Identifizierung der in einer Staubprobe vorkommenden Verbindungen eignet sich auch die Röntgendiffraktion, vor allem dann, wenn schon Vorinformationen – etwa die durchschnittliche Elementaranalyse und die Zusammensetzung einzelner Staubkomponenten – zur Verfügung stehen. Diese Methode wurde z. B. von Rickards^[20] zur Erfassung von Asbest in Staub und zur Unterscheidung der verschiedenen Asbestarten benutzt. Die Anwendung der Röntgenbeugung zur Verbindungsidentifizierung hat jedoch den Nachteil, daß die Auswertung für Vielelementssysteme mühsam und die Methode unempfindlich ist. Die Erfassungsgrenze liegt bei 1–10 Gew.-% der Verbindung in der Probe. Besonders nachteilig wirkt sich das aus, wenn der gesuchte Staubbestandteil in Korngrößen unterhalb 1 µm vorliegt, da dann eine Identifizierung aufgrund der Elementaranalyse mit der Mikrosonde ebenfalls nicht mehr möglich ist.

Bei Korngrößen unterhalb 1 µm besteht noch die Möglichkeit zur Verbindungsidentifizierung von Einzelteilchen im Elektronenmikroskop durch Aufnahme eines Elektronenbeugungsdiagramms^[21]. Auf diese Weise lassen sich Teilchen bis zu 100 Å Durchmesser identifizieren – vorausgesetzt, man kann sich auf eine Vorinformation stützen, z. B. auf die qualitative

Elementaranalyse, die bei einem modernen Raster-Transmissionselektronenmikroskop in einem Arbeitsgang erhältlich ist (Abb. 14).

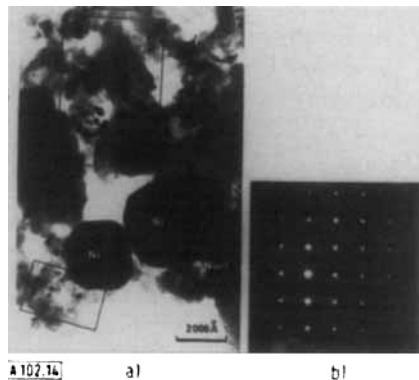


Abb. 14. a) TEM-Bild eines Ni-Erzes, geröstet mit NaCl; b) Elektronenbeugungsdiagramm eines NaCl-Teilchens.

So ist es Radczewski^[22] bei fluorhaltigen luftgetragenen Teilchen gelungen, zwischen dem natürlich vorkommenden kubischen K_2SiF_6 und dem bei technischen Prozessen auftretenden hexagonalen K_2SiF_6 zu unterscheiden. Der Befund gibt einen wichtigen Hinweis auf die Ursache der Fluoridkontamination.

Eine andere Technik der Identifizierung kleiner Teilchen ist die Auswertung von Energieverlustspektren der transmittierten Elektronen in einem Raster-Transmissionselektronenmikroskop. Abbildung 15 zeigt MgO-Teilchen und deren Energieverlustspektren. Diskrete Banden im Kontinuum entsprechen einem diskreten Energieverlust der Elektronen bei der Ionisation eines Atoms. Die $MgL_{2,3}$ -Bande stammt von der Ionisation der $2p_{1,2}$ - und $2p_{3/2}$ -Orbitale des Magnesiums. Durch Bestimmung der Ionisierungsenergien erscheint eine qualitative Analyse möglich. Das laterale Auflösungsvermögen dieser Methode beträgt ca. 100 Å.

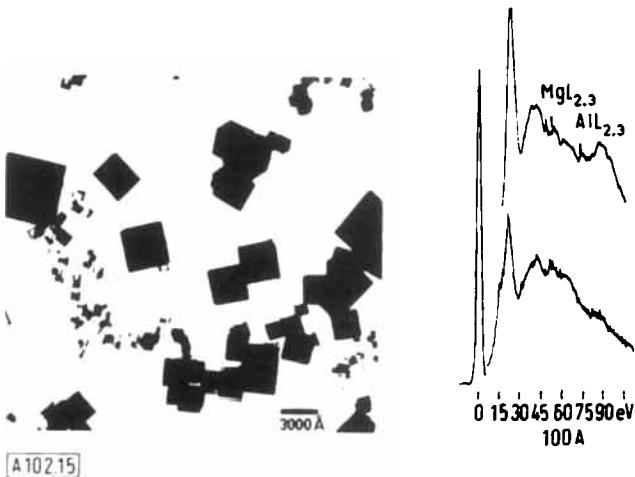


Abb. 15. Energieverlustspektrum von MgO-Teilchen auf einer aufgedampften Al-Schicht.

Eine weitere Begrenzung des Einsatzbereichs der Mikrosonde ergibt sich aus der relativen Unempfindlichkeit der ESMA-Methode: Die Erfassungsgrenze liegt bei einer Konzentration von ca. 0.1 % im angeregten Volumen von einigen μm^3 ; das bedeutet, daß Spurenbestandteile einzelner Staubteilchen nicht mehr erfaßt werden können, obwohl die Mikrosonde sehr niedrige absolute Erfassungsgrenzen zuläßt (ca. 10^{-15} g). In Erweiterung der Elektronenstrahlmikroanalyse bietet sich als Ausweg die Ionenstrahlmikroanalyse an, der wegen des höhe-

ren Wirkungsquerschnittes der Signalerzeugung und des Fehlens eines störenden Untergrundes eine um den Faktor 10^2 bis 10^5 höhere Empfindlichkeit zukommt.

Wie mit der Elektronenmikrosonde kann mit der Ionenmikrosonde unter Verwendung der Rastertechnik die – hier isotopenspezifische – Verteilung der in Staubkörnern vorkommenden Elemente registriert werden, was in Abbildung 16 am Beispiel eines ca. 8 μm großen Ölrußteilchens demonstriert wird. Der wesentliche Vorteil dabei ist, daß auch Elemente, deren lokale Konzentration im Tausendstel-Prozent-Bereich liegt – wie im hier erörterten Fall Bor – sowie Elemente ganz niedriger Ordnungszahl noch gut erfaßbar sind. Bei der Lokalanalyse des Staubteilchens in Abbildung 16 konnten *McHugh* und *Stevens*^[23] 21 Elemente im Konzentrationsbereich von 10 ppm bis mehr als 10 % halbquantitativ bestimmen.

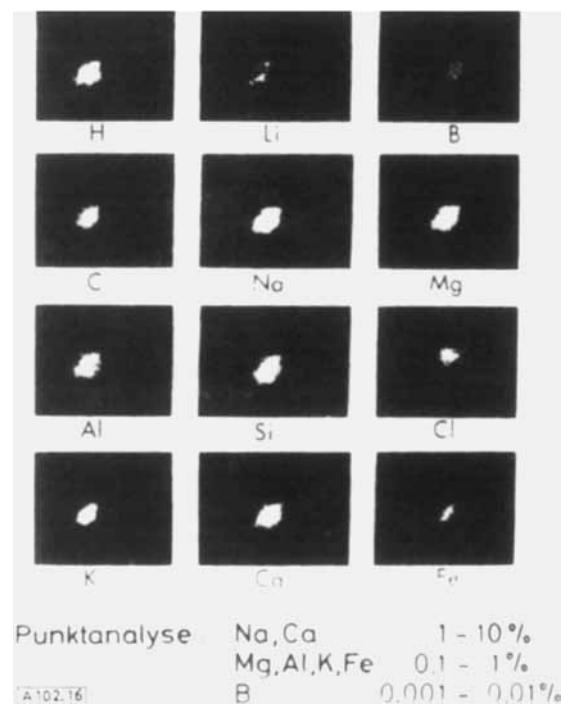


Abb. 16. Ionenstrahlmikroanalyse eines Ölrußteilchens [23].

Die große Bedeutung der lokalen Spurenanalyse besteht nun darin, daß der Gehalt eines Teilchens an Spurenelementen oft in charakteristischer Weise vom Emittenten abhängt. So gelang es Andersen^[24] durch die Bestimmung des Be-Gehalts von Asbestfasern (ppm) im Staub, den Emittenten eindeutig zu identifizieren.

5. Morphologie

Neben der Durchschnittsanalyse und der Einzelkornanalyse eines Staubes ist die Ermittlung der Morphologie der Partikeln häufig sehr informativ.

Die Morphologie der Staubteilchen – also Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit – ist wesentlich für die physiologische Wirkung. So hängt die Möglichkeit des Eindringens von Staub in die Lunge von der Teilchengröße ab (vgl. Abschnitt 1). Über den physiologischen Einfluß der Form ist bekannt, daß spitze oder starre, fasrige Teilchen (z. B. Asbestfasern) besonders gefährlich sind. Die Oberflächenbeschaffenheit ist ausschlaggebend für die Fähigkeit des Staubes, flüchtige Schadstoffe zu adsorbieren und so möglicherweise synergistische Effekte hervorzurufen.

Für die Untersuchung der Staubmorphologie kommen das Lichtmikroskop (untere Grenze ca. 1 μm Teilchendurchmesser^[16]) und das Rasterelektronenmikroskop (untere Grenze ca. 100 \AA Teilchendurchmesser) infrage. Aufgrund des höheren Auflösungsvermögens sowie der wesentlich größeren Tiefenschärfe sind REM-Bilder (vgl. Abb. 17) bei weitem aufschlußreicher^[11].

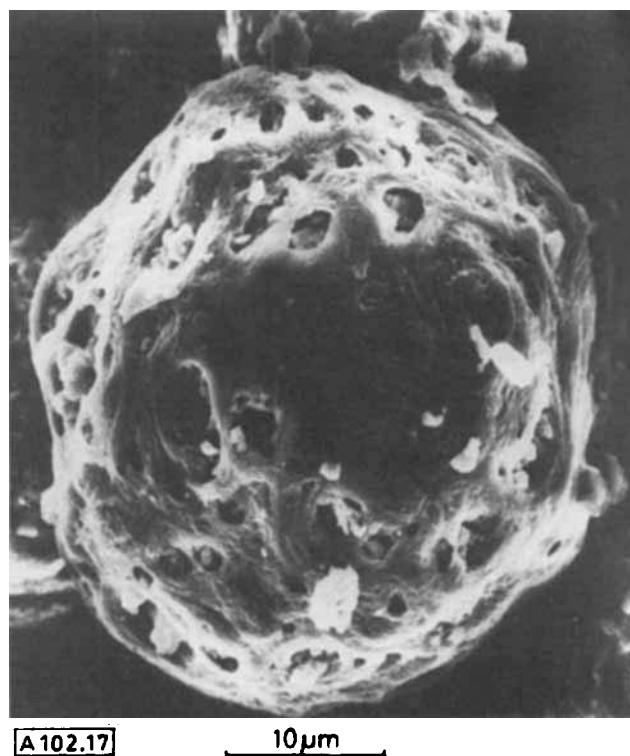


Abb. 17. REM-Bild eines Ölrußteilchens (Vergrößerung 2000fach).

Besondere Vorteile bieten mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer ausgestattete Rastertransmissionselektronenmikroskope, da solche Geräte in einem Arbeitsgang die Analyse der Einzelteilchen, die Bestimmung der Kristallstruktur durch Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen und die morphologische Untersuchung ermöglichen.

6. Schlußfolgerungen

Die integrierte Staubanalyse, eine neue Analysenstrategie, bei der physikalische, chemische, geometrische und mathematische Operationen kombiniert werden, erschließt weitreichende

und auch sehr detaillierte Informationen. Sie befindet sich noch am Anfang ihrer Entwicklung, die rasch Fortschritte machen wird. Das gesamte Gebiet der Staubanalyse muß revidiert werden, wobei die Methoden der Probenahme sowie die Möglichkeiten der stereometrischen Untersuchung einer Probe durch Punkt-, Linear- und Flächenanalyse mit neuen Geräten (z. B. Phasenintegrator) mit neuen Konzepten und Interpretationsansforderungen in Einklang zu bringen sind. Analysenschwerpunkte sind:

- die chemische Zusammensetzung des betrachteten Probenbereiches;
- die qualitative und quantitative Zusammensetzung einzelner Teilchen;
- die Gesamtzahl aller ausgewählten Teilchen;
- die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung;
- die Morphologie.

Die synoptische Betrachtung der Resultate sowie die chemische und mathematische Auswertung der Daten wird zur ange strebten Information führen.

Eingegangen am 14. Juli,
in veränderter Form am 1. Dezember 1975 [A 102]

- [1] R. J. Bibbero u. I. G. Young: *Systems Approach to Air Pollution Control*. Wiley-Interscience, New York 1974, S. 31.
- [2] H. Malissa, *Z. Anal. Chem.* 273, 449 (1975).
- [3] D. F. S. Natusch u. J. R. Wallace, *Science* 186, 695 (1974).
- [4] J. V. Gilfrich, P. G. Burkhalter u. L. S. Birks, *Anal. Chem.* 45, 2002 (1973).
- [5] L. S. Birks u. J. V. Gilfrich, *Anal. Chem.* 46, 360 R (1974).
- [6] J. R. Rhodes et al., *Environ. Sci. Technol.* 6, 922 (1972).
- [7] B. E. Artz u. H. Chessin, *Adv. X-Ray Anal.* 18, 225 (1974).
- [8] E. Waldmann, Dissertation, Technische Hochschule Wien 1973.
- [9] P. W. West in A. C. Stern: *Air Pollution: A Comprehensive Treatise*, Vol. 2, S. 147. Academic Press, New York 1968.
- [10] B. Welz: *Atom-Absorptions-Spektroskopie*. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 159.
- [11] O. Weiss, Diplomarbeit, Technische Universität Wien 1975.
- [12] R. F. Colemann, *Anal. Chem.* 46, 989 A (1974).
- [13] D. Wilson, *Analyst (London)* 89, 53 (1964).
- [14] H. Malissa, E. Pell u. H. Puxbaum, *Z. Anal. Chem.*, im Druck.
- [15] H. Pietzner u. A. Schiffers, Sonderheft der VGB Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber: *VGB-Speisewassertagung 1972 VGB-Konferenz „Chemie im Kraftwerk“ – Vorträge*, Essen 1972.
- [16] H. McCrone et al. in A. C. Stern: *Air Pollution: A Comprehensive Treatise*, Vol. 2. Academic Press, New York 1968.
- [17] K. Siegbahn et al.: *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almqvist and Wiksell, Stockholm 1965; C. Nordling, *Angew. Chem.* 84, 144 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 83 (1972).
- [18] T. Norakor, S. G. Chang u. A. B. Harker, *Science* 186, 259 (1974).
- [19] M. Grasserbauer, *Z. Anal. Chem.* 273, 401 (1975).
- [20] A. L. Rickards, *Anal. Chem.* 44, 1872 (1972).
- [21] M. Bayard in C. A. Andersen: *Microprobe Analysis*. Wiley-Interscience, New York 1973.
- [22] D. E. Radczewski, *Siemens-Z.* 48, Nr. 3 (1974).
- [23] J. A. McHugh u. J. F. Stevens, *Anal. Chem.* 44, 2187 (1972).
- [24] C. A. Andersen, Vortrag, 7. Koll. Metallkundl. Analyse, Wien 1974.