



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Zeitaufgelöste Bestimmung von Spurenelementen in Feinstaub mit Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Mag. rer. nat.

unter der Anleitung von

**Ao.Univ.Prof. Univ.Prof. DI Dr. Christina Strelj &
Univ.-Ass. DI Josef Probst als verantwortlich mitwirkendem
Universitätsassistenten**

(E141 Atominstitut)

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Physik

von

Anna Zinkl

1127274

Stolberggasse 31-33/3/23

1050 Wien

.....
Ort, Datum

.....
Anna Zinkl

.....
Ao.Univ.Prof.DI.Dr.techn. Christina Strelj

„In unserer verschmutzten Umwelt wird die Luft langsam sichtbar.“
- Norman Mailer

Danksagung

Zuallererst möchte ich der Röntgenarbeitsgruppe des Atominstitutes der TU Wien von ganzem Herzen danken:

Allen voran Frau Ao.Univ.-Prof. DI Dr. Christina Strelj, unter deren Leitung dieses wunderbare und herzliche Team funktioniert.

Dann natürlich Univ.-Ass. DI Josef Prost, der stets ein offenes Ohr hatte für die vielen Fragen und der diese Arbeit umfassend betreut und großartig unterstützt hat. Ihm ist auch zu verdanken, dass ich überhaupt auf dieses spannende Thema gekommen bin und darüber meine Arbeit schreiben konnte.

Weiters sei auch Ao.Univ.-Prof.i.R. DI Dr.tech. Wobrauschek für seine motivierende Begeisterung und das Teilen seiner reichen Erfahrung gedankt.

Ich möchte mich auch für all die tollen Erfahrungen und Reisen bedanken, die mir die Augen weit geöffnet haben.

Zusätzlich möchte ich meiner ganzen Familie, besonders meinen Eltern, für die Unterstützung in jeder Lebenslage danken, nicht nur für die finanzielle Ermöglichung dieses Studiums, sondern auch für das stete Wecken meiner Neugier und die Begeisterung für die unterschiedlichsten Dinge.

Ich möchte auch all meinen Freunden und ganz besonders meiner Studienkollegin, Angela Stanitznig, und meinem Studienkollegen, Markus Obczovsky, danken, ohne die dieses Studium nicht in der Form möglich gewesen wäre und weitaus weniger Spaß gemacht hätte.

Kurzfassung

Feinstaub ist ein weit gefächertes und stets präsent Thema mit immensen Langzeitfolgen. Um diese Folgen abschätzen zu können, spielt nicht nur die Größe der Partikel eine Rolle (Partikel die kleiner als $10\ \mu\text{m}$ sind, können über die Atemwege in den menschlichen Körper eindringen und dort gesundheitliche Schäden anrichten), sondern auch die chemische Zusammensetzung (Toxizität).

Ziel dieser Arbeit war es eine zeitaufgelöste Quantifizierung mit Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) der in der Luft enthaltenen Partikel zu verbessern und durchzuführen. Die Partikel wurden stündlich tagsüber mit einer Sammelzeit von 45 Minuten am Dach des Atomintitutes der Technischen Universität Wien mit einem dreistufigen Kaskadenimpaktor (DekatiTM PM10) gesammelt. Unterschiedliche Probenvorbereitungen in Hinblick auf die Beschichtung der Reflektoren und der Quantifizierung wurden durchgeführt. Abschließend kam die Methode in einer Sammelkampagne im Jänner 2017 mit 59 Sammlungen zur Anwendung.

Der Kaskadenimpaktor (mit den Größenfraktionen: $>10\ \mu\text{m}$, $2.5\text{-}10\ \mu\text{m}$ und $1\text{-}2.5\ \mu\text{m}$) ist so modifiziert, dass dieser Partikel auf beschichteten Quarz-Reflektoren, die zur direkten Analyse mit TXRF geeignet sind, sammeln kann. Beschichtet werden die Reflektoren, um den Bounce-off-Effekt zu minimieren.

Der DekatiTM PM10 Impaktor erstellt in den zwei kleineren Stufen zwei komplizierte Punktmuster, diese können nicht vollständig vom Detektor erfasst werden, weshalb diese einerseits mit einer Kalibrierung quantifiziert wurden und andererseits durch eine mechanische Methode (Entfernung des äußeren Ringes um eine annähernd punktförmige Probe zu bekommen) verändert wurden, um diese anschließend zu quantifizieren.

Die TXRF-Analyse wurde auf dem kommerziellen Spektrometer „Atomika 8030C“ mit einer $2.5\ \text{kW}$ Röntgenröhre (MoK α Anode) durchgeführt. Das Fluoreszenzsignal der Probe wurde von einem $50\ \text{mm}^2$ Si(Li) Detektor, mit einem Detection limit von wenigen pg/m^3 für mittlere Z-Elemente, aufgezeichnet.

Zusammenfassend wurde die Methode der mechanischen Entfernung des äußeren Ringes und die Beschichtung mit in Petrol-Ether aufgelöster Vaseline als geeignet empfunden. In der Sammelkampagne zeigte sich eine starke Variabilität der Elementkonzentrationen mit deutlich dominanten Elementen.

Abstract

Airborne particulate matter is a widely diversified and omnipresent topic with significant long-term effects. In order to determine the range of these effects, not only the size of the particles (particles smaller than $10\ \mu\text{m}$ are able to enter the human body through the respiratory system and cause diseases) is relevant but also their chemical composition (toxicity).

The main aim of this study was to improve and carry out a reliable method for time-resolved quantification of trace elements in particulate matter based on the total-reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). The particles were collected hourly during daytime with a three-stage cascade impactor (DekatiTM PM10) over a period of 45 minutes on the roof of the Atominstitut building, Technischen Universität Wien.

Moreover, different sample preparation methods were compared with respect to both the coating of the sample carriers and the quantification. In conclusion, a short sampling campaign was carried out in January 2017 (59 samplings).

The cascade impactor (size fractions: $>10\ \mu\text{m}$, $2.5\text{-}10\ \mu\text{m}$ and $1\text{-}2.5\ \mu\text{m}$) was modified for the use of coated quartz reflectors that can be directly analysed by TXRF. The reflectors were coated to minimize particle bounce-off.

At the two lower levels, the DekatiTM PM10 impactor yields a complicated point pattern exceeding the area that can be seen by the detector. Therefore, they were quantified based on a calibration on the one hand and a mechanical solution on the other (removal the outer circle of the point pattern to get a nearly centred sample).

TXRF analysis was performed using a commercial “Atomika 8030C” spectrometer with a $2.5\ \text{kW}$ X-ray tube (MoK α anode). The fluorescence signal was detected using a $50\ \text{mm}^2$ Si(Li) detector, with a detection limit for medium Z elements in the low pg/m^3 range.

In a nutshell, the mechanical removal of the outer circle as well as the coating with a thin film of petroleum jelly turned out to be the most efficient method.

The collection campaign showed a strong variability of elemental concentrations with clearly dominant elements.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen der Messmethode	3
2.1	Elektromagnetische Strahlung	3
2.2	Atommodelle	5
2.3	Röntgenstrahlung	6
2.3.1	Entstehung von Röntgenstrahlung	7
2.3.2	Funktionsweise einer Röntgenröhre	12
2.3.3	Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie	13
2.4	Röntgenfluoreszenzanalyse [RFA; engl.:XRF]	16
2.4.1	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse [TXRF]	17
2.4.2	Detektion von Röntgenstrahlung	19
2.4.3	Quantitative Analyse	21
2.4.4	Artefakte im Spektrum	23
3	Aerosole und Feinstaub	26
3.1	Klassifizierung von Aerosolen	26
3.2	Zusammensetzung von Aerosolen	28
3.3	Quellen und Senken von Aerosolen	29
3.3.1	Einige Beispiele	30
3.4	Auswirkungen von Aerosolen auf die Umwelt	32
3.5	Aerosolanalyse mit TXRF	35
4	Versuchskomponenten	37
4.1	Verwendete Geräte	37
4.1.1	Dekati TM PM10 Impaktor	37
4.1.2	Pumpe	39
4.1.3	Atomika 8030C	41
4.1.4	Multilayer-Monochromator	42
4.1.5	Nanoliter-Applikationseinheit	43
4.1.6	Plasmaäischer	44
4.2	Wahl der Reflektoren	45
4.2.1	Quarz-Reflektoren	45
4.2.2	Glassy-Carbon	45
4.3	Bounce-Off Effekt	46
5	Aerosolsammlungen	48
5.1	Aufstellungsort	48
5.2	Zeitlicher Rahmen der Sammelkampagne	50

5.3	Ablauf der Messkampagne	51
5.3.1	Vorbereitung der Probenträger zur Sammlung	51
5.3.2	Vorbereitung der Probenträger zur Messung via Plasmaveraschung	53
5.3.3	Messung via TXRF	55
5.3.4	Konklusion zur Wahl der Reflektoren	55
5.4	Besondere Betrachtung des Punktmusters des Dekati TM PM10 Impaktors	56
5.4.1	Kalibrierung des Punktmusters	57
5.4.2	mechanische Abdeckung des äußeren Ringes	72
5.4.3	Geometriefaktor zur Quantifizierung	74
5.5	Ergebnisse der Aerosolsammlungen	75
5.5.1	Spektrale Analyse einer Aerosolprobe	75
5.5.2	Vergleich der Quantifizierung der Sammlung mit einem Ring und der Quantifizierung mittels einer Kalibrierung des Punktmusters .	76
5.5.3	Vergleich Beschichtung	83
5.5.4	Korrelation von Elementen mit der Windrichtung	90
5.5.5	Allgemeine Ergebnisse	96

6 Konklusio und Ausblick

1 Einleitung

Luft zum Atmen ist für fast alle Lebewesen überlebensnotwendig, vor allem der Sauerstoff, der in der Luft enthalten ist. Aber Luft besteht nicht nur aus Sauerstoff und zum größten Teil aus Stickstoff und anderen Gasen, sie enthält außer Gasbestandteilen auch jede Menge an flüssigen und festen Partikeln und diese Partikel sind nicht irrelevant. In Sachen Niederschlag, Pflanzenfortpflanzung, Sichtweite und Luftqualität spielen sie eine große Rolle. Auch auf den Menschen haben sie einen direkten Einfluss in Bezug auf die Gesundheit. Der Großteil dieser enthaltenen Partikel ist unsichtbar und kleiner als ein paar Mikrometer ($10^{-6} m$) und kann somit über die Atemwege tief in den menschlichen Organismus eindringen und dort erheblichen Schaden anrichten.

Dabei spielt nicht nur die Größe eine wichtige Rolle, sondern auch die chemische Zusammensetzung. Es gibt einige Studien welche Elemente im menschlichen Körper am ehesten mit einzelnen Krankheiten zusammenhängen.

Um diese chemische Zusammensetzung zu analysieren eignet sich Totalreflexionsröntgenfluoreszenz - Analyse auf Grund ihrer niedrigen Nachweisgrenze (im Pikogramm-Bereich) und effektiven Einsatzweise hervorragend.

Die meisten Arbeiten, die über feine Partikel existieren, verwenden Filter um auf diesen zu sammeln. Um aber Partikel die in Filtern gesammelt wurden mit TXRF zu analysieren, müssen diese aufgeschlossen werden, da die Filteroberfläche nicht für Totalreflexion geeignet ist. Meist werden diese Filter mit Säuren warm oder kalt aufgeschlossen. Das birgt aber eine große Gefahr der Kontamination.

TXRF benötigt Reflektoren mit einer glatten Oberfläche, zum Beispiel Quarz-Reflektoren, Glassy-Carbon-Reflektoren oder Silizium-Wafer. Um Kontaminationen zu minimieren hat sich das direkte Sammeln auf den Quarz-Reflektoren als Möglichkeit entpuppt.

Ziel dieser Arbeit ist es diese Methode einerseits zu verbessern, andererseits in einer einmonatigen Sammelkampagne am Dach des Atominstututs der TU Wien anzuwenden. Das Ganze wurde mit dem dreistufigen DekatiTM PM10 Kaskaden-Impaktor durchgeführt. Dieser fraktioniert Partikel anhand ihres aerodynamischen Durchmessers.

Für die Durchführung der Sammelkampagne wurden folgende Aspekte genauer untersucht:

- (a) die Sammelkampagne soll zeitaufgelöste Ergebnisse liefern
- (b) der Bounce-off-Effekt sollte möglichst gering gehalten werden
- (c) die gesammelten Partikel sollen mit einer verlässlichen Methode quantifiziert werden

Um Punkt (a) umzusetzen wurde eine Sammelzeit von 45 Minuten gewählt.

Ad Punkt (b) wurde die Effizienz von zwei unterschiedlichen Beschichtungen verglichen: Vaseline aufgelöst in Petrol-Ether und Silikonöl.

Punkt (c): Die Schwierigkeit der Quantifizierung liegt darin, dass der DekatiTM PM10 Kaskaden-Impaktor in den Stufen, in denen er Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von 1-2.5 μm und 2.5-10 μm sammelt, komplizierte Punktmuster erstellt, dessen angeregte Strahlung nicht komplett von der Detektorfläche erfasst werden kann. Weiters kann es auch zu Abschattungseffekten durch den äußeren Kreis kommen. Deshalb wurde einerseits eine Kalibrierung durch Simulation der Punktmuster mit einem Multielement-Standard durchgeführt und andererseits diese mit einer Methode, in der der äußere Ring der Partikel auf einer Folie gesammelt wird, verglichen. Der Folienring wurde vor der Messung entfernt.

2 Physikalische Grundlagen der Messmethode

2.1 Elektromagnetische Strahlung

Strahlung ist ein Energie- und Massentransport, der nicht an Materie gebunden ist. Elektromagnetische Wellen transportieren elektromagnetische Energie, die im Wellenbild durch ihre Frequenz oder Wellenlänge charakterisiert werden, beziehungsweise im Teilchenbild durch ihre Energie beziehungsweise durch ihre relativistische Masse.

Man kann Strahlung in ionisierende bzw. nichtionisierende Strahlung einteilen, je nachdem ob sie die Möglichkeit hat Elektronen aus einem Atomverband zu schlagen oder nicht. Diese Ionisation muss bei Wechselwirkung nicht immer stattfinden, entscheidend ist nur, dass es zu Ionisierung kommen kann. Je nach bestrahlter Materie beträgt die Mindestenergie zur Ionisation zwischen 10^{-19} und 10^{-16} J. Das entspricht ungefähr der Bindungsenergie äußerer und innerer Elektronen in einem Atomverband. [1]

Da es sich hier um sehr kleine Werte handelt, wird nicht die SI-Einheit „Joule“ J sondern die Energieeinheit „Elektronenvolt“ eV verwendet.

Die Grenze zwischen ionisierender Strahlung und nicht ionisierender Strahlung liegt bei $12 eV$ [2]. Das heißt der Bereich der nicht ionisierenden Strahlung reicht von dem UV-Bereich, mit Wellenlängen größer als $100 nm$, bis in den Radiofrequenzbereich mit mehreren km Wellenlänge.

Elektronenvolt Ein Elektronenvolt entspricht der Energieänderung die ein Elektron erfährt, wenn es beim Durchlaufen einer elektrischen Potentialdifferenz von $1 V$ beschleunigt wird.

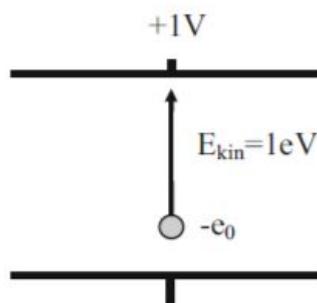


Abbildung 2.1: Definition eines Elektronenvolts [1]

Ein Elektronenvolt entspricht:

$$1eV = 1,60218 \times 10^{-19} \pm 9,8 \times 10^{-28} J \quad (1)$$

Anhand der Energie der Strahlung lässt sich das elektromagnetische Spektrum gut einteilen.

Elektromagnetisches Spektrum Das elektromagnetische Spektrum ist im Prinzip eine Auflistung aller elektromagnetischer Strahlungen und erstreckt sich von Radiowellen bis hin zu Gamma-Strahlen. Jeder Energiebereich hat andere Eigenschaften und Wechselwirkungen mit Materie.

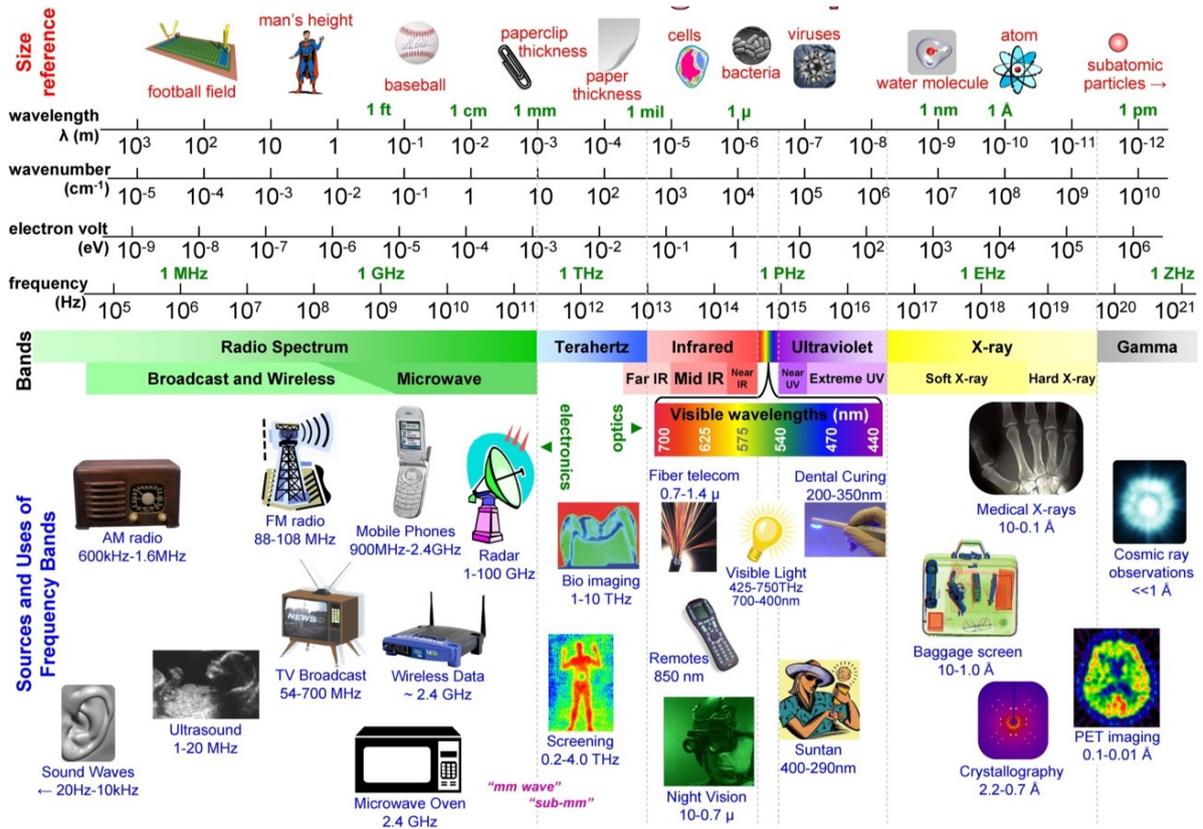


Abbildung 2.2: *Elektromagnetisches Spektrum mit Beispielen* [2]

2.2 Atommodelle

Um mikroskopische Phänomene erklären zu können, werden in der Physik Atommodelle verwendet. Diese sind je nach Interesse und Ziel mehr oder weniger abstrakt und komplex.

Um einen Überblick zu geben, wird hier nur kurz auf die historische Entwicklung solcher Atommodelle eingegangen.

Die Idee des „*Atoms*“ hat schon bei den Philosophen des alten Griechenlands Leukippos (ca 480-470 *v.Chr.*) und Demokrit (ca 460-370 *v.Chr.*) begonnen. Ihre Idee war es, dass alles aus unteilbaren Teilchen besteht, die sie Atome nannten (*atomos*-griech. *unteilbar*). Diese Idee wurde aber von der Idee Aristoteles (384-322 *v.Chr.*) „alles besteht aus den vier Elementen (Erde, Feuer, Wasser, Luft)“ abgelöst, die sich bis zu Beginn des 19. Jahrhunderts in den Köpfen fest hielt.

Erst die Chemiker Dalton, Prout, Avogadro und Mendelejew fanden wichtige chemische Eigenschaften heraus und gaben so den Anstoß für die moderne Atomforschung. Neuen Aufwind bekam sie durch die Entdeckung des Elektrons (1897) durch J. J. Thomson und der Radioaktivität (1896) durch H. Becquerel.

J.J. Thomson hat auch das erste moderne atomphysikalische Modell aufgestellt. Laut ihm sollte ein Atom aus einer etwa 10^{-10} m großen Kugel bestehen, in der die positive Ladung gleichförmig über das Atom verteilt ist. Die punktförmigen Elektronen sollten auf Kreisbahnen gleichmäßig und frei beweglich in die positive Ladung eingebettet sein.[3]

Lord Rutherford (1911) kam durch Streuexperimente zu dem Schluss, dass die gesamte positive Ladung im nahezu punktförmigen Atomkern konzentriert sein muss. „Die Atome seien also im Wesentlichen leere Gebilde.“[4] Die Elektronen umkreisen laut ihm den Atomkern wie Planeten die Sonne. Dieses Atommodell warf sehr viele Fragen auf.

Deshalb präsentierte 1913 Niels Bohr die Bohrschen Postulate, ohne diese erklären zu können. Er setzte diskrete stationäre Kreisbahnen um den Atomkern fest, die nur von Elektronen eingenommen werden können, deren Bahndrehimpulse bestimmte Vielfache des Planckschen Wirkungsquantum sind.

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \times 10^{-34} \text{ Js} [5] \quad (2)$$

Der Grund, warum Bohrs Postulate trotz der Nichterklärbarkeit akzeptiert wurden, war, dass das Bohrsche Atommodell ausreichte um die Energiezustände des Spektrums des Wasserstoffatoms fast korrekt zu berechnen.

Erst W.K. Heisenberg und Erwin Schrödinger lieferten 1925 eine theoretische Grundlage für die Quantenmechanik.

A. Sommerfeld verfeinerte noch das Bohrsche Atommodell mit elliptischen Elektronenbahnen.

Anfang des 20. Jahrhunderts wurde das Atommodell quantenmechanisch mit sehr abstrakten und mathematisch anspruchsvollen Methoden weiterentwickelt. Die Erkenntnisse wurden aus unzähligen Experimenten und theoretischen Arbeiten von sehr vielen Physikern gewonnen. Die bekanntesten unter ihnen sind Niels Bohr, de Broglie, Erwin Schrödinger, Max Planck, Albert Einstein, Werner Heisenberg, Wolfgang Pauli und Paul Dirac.[1]

2.3 Röntgenstrahlung

1895 entdeckte Wilhelm Conrad Röntgen eine Strahlung die verschiedenste Stoffe durchdringen konnte. Hierbei handelt es sich um eine ionisierende elektromagnetische Strahlung im Energiebereich von etwa 0,1 bis 120 keV, das entspricht einer Frequenz von ca. 3×10^{16} Hz bis 3×10^{21} Hz und einer Wellenlänge von ca. 10 pm - 1 nm. Da Wilhelm Conrad Röntgen noch nicht viel über diese neue Strahlung wusste, nannte er diese „X-Strahlen“, später wurde dieser Art von Strahlung zu Ehren Röntgens „Röntgenstrahlung“ genannt. Im englischsprachigen Raum werden sie immer noch als „X-Ray“ bezeichnet. Für diese Entdeckung erhielt Röntgen den ersten Nobelpreis der Physik.[5, S.233ff]

Es können folgende Energiebereiche unterschieden werden [5]

- 0,1 bis 1 keV: weiche Röntgenstrahlung
- 1 bis 25 keV: klassischer Bereich der Röntgenanalytik
- 25 bis 120 keV: noch für chemische Analyse verwendbar (sehr hohe Strahlenbelastung)
- 120 keV: harte Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlen haben als Teilspektrum der elektromagnetischen Strahlung folgende Eigenschaften [6]:

sie sind unsichtbar, breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit aus, können reflektiert, gebeugt, gebrochen und polarisiert werden, können Gase ionisieren, Photoelektronen freisetzen und werden von elektrischen und magnetischen Feldern nicht beeinflusst.

Zusätzlich gilt für Röntgenstrahlung:

- sie wird beim Durchgang durch Materie differentiell absorbiert, dies ist abhängig von der Zusammensetzung, der Dichte und der Dicke der Materie

- sie kann photographische Platten schwärzen
- sie kann biologische Reaktionen hervorrufen, die zu Zellschädigungen führen und Genmutationen hervorrufen
- und es kann durch Röntgenstrahlung sowohl ein kontinuierliches Spektrum als auch ein Linienspektrum emittiert werden, welches charakteristisch für das jeweilige Element ist.

2.3.1 Entstehung von Röntgenstrahlung

Es gibt verschiedene Quellen für Röntgenstrahlung: [5]

Bremsstrahlung Treffen Elektronen auf die aus meist schwerem Metall bestehende Anode (z.B. Kupfer) werden sie abgebremst (das entspricht einer Beschleunigung) und wandeln somit ihre Energie E_{Pot} [$E_{Pot} = e \cdot U$; e ...Elementarladung; U ...Potentialunterschied] teilweise in Bremsstrahlung um. Diese entsteht durch Ablenkung im Coulombfeld der schweren Kerne des Anodenmaterials (Siehe: Abb. 2.3(a)) und führt zu einer kontinuierlichen Röntgenstrahlung. Je näher die Bahn des Elektrons am Kern liegt, desto höher ist der Anteil der kinetischen Energie der in Strahlungsenergie umgewandelt wird, dementsprechend energiereicher ist das freigesetzte Röntgenquant. So entsteht ein kontinuierliches Spektrum aus Röntgenquanten mit vielen unterschiedlichen Frequenzen. Im relativ seltenen Extremfall ist es möglich, dass die gesamte kinetische Energie des Elektrons in Strahlungsenergie umgewandelt wird. Mathematisch wäre für diesen Extremfall die Wellenlänge λ_{Extrem} des Elektrons mit seiner Strahlungsenergie E_{Str} :¹

$$\begin{aligned}
 E_{Str} &= E_{Pot} & h \cdot \nu_{Extrem} &= e \cdot U_R \\
 \nu_{Extrem} &= \frac{e \cdot U}{h} & \lambda_{Extrem} &= \frac{c \cdot h}{e \cdot U_R} = \frac{1234nm}{U_R}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Die Energie des Röntgenquants wächst also mit der Röhrenspannung. [7, S.47ff] Bei Veränderung des Röhrenstromes verändert sich nur die Anzahl der Elektronen, die durch die Röhre fließen, das heißt die Dosisleistung.

¹ E_{Str} ...Strahlungsenergie;
 E_{Pot} ...potentielle Energie;
 h ...Plancksches Wirkungsquantum;
 U_R ...Röhrenspannung;
 e ...Elementarladung;
 c ...Lichtgeschwindigkeit

Weiters kommt es durch inelastische Stöße am Anodenmaterial zu einer Wärmeentwicklung. Diese inelastischen Stöße bewirken aber auch eine Anregung von Elektronen aus inneren Schalen, folglich entsteht hierbei, beim Zurückfallen, charakteristische Strahlung.

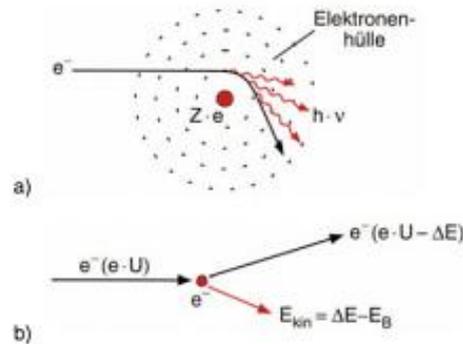


Abbildung 2.3: (a) Schematische Darstellung der Entstehung von Bremsstrahlung. (b) Inelastischer Stoß eines ankommenden Elektrons mit einem Hüllenelektron der Anodenatome. [5, S.254]

Charakteristische Röntgenstrahlung Bei der charakteristischen Strahlung kommt es zur Ionisation einer inneren Schale. Diese tritt erst bei relativ hohen Energien auf, da viel Energie benötigt wird, um Elektronen aus den inneren Schalen in höhere Energiezustände anzuregen. Dieses dabei entstandene „Loch“ wird aus energetisch günstigeren Gründen durch ein Elektron aus einer höheren Schale unter Emission eines Röntgenquants nachbesetzt. Dabei entsteht wieder ein „Loch“, das wiederum von einem höher energetischen Elektron nachbesetzt wird. Die Energie des Röntgenquants entspricht der Differenz der Bindungsenergie der beteiligten Elektronenzustände.[1]

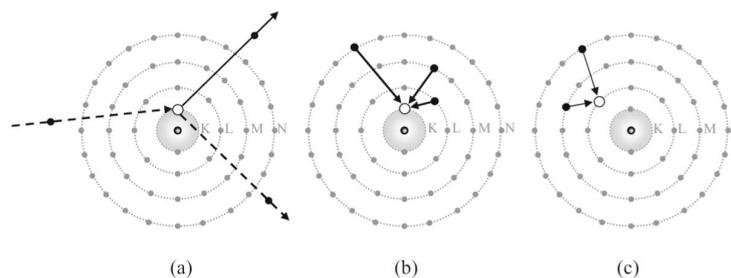


Abbildung 2.4: Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung am Beispiel eines schweren Atoms.[1, S.66]

Genauere Beschreibung der Abbildung 2.4: [1, S.66]

- (a): Ionisierung des Atoms in einer der inneren Schalen (hier K-Schale) durch Elektronenstoß, falls die Bewegungsenergie des einlaufenden Elektrons größer als die K-Bindungsenergie ist.
- (b): Verschiedene Möglichkeiten zum Auffüllen des K-Schalen-Loches durch Elektronen äußerer Schalen. Die beim Auffüllen der K-Schale emittierte Strahlung wird als K-Serie bezeichnet.
- (c): Auffüllen eines Loches in der L-Schale und Emission der Bindungsenergie differenz in Form von L-Serien-Strahlung

Die abgestrahlte Energiedifferenz kann aber auch auf ein anderes Elektron innerhalb des Atoms abgegeben werden. Ist dessen Bindungsenergie kleiner als die Energiedifferenz so kann es das Atom verlassen. Dieser Ablauf wird *Auger-Effekt* genannt. Dieses frei gewordene Elektron hat die charakteristische Strahlung, die angibt aus welcher Schale es ionisiert wurde.

Die Emission von Röntgenquanten und die von Auger-Elektronen sind konkurrierende Vorgänge. In welchem Verhältnis diese beiden Prozesse vorkommen hängt einerseits von dem Zustand der Elektronen und andererseits von der Kernladungszahl ab. Die Emission von Röntgenquanten wird durch die *Fluoreszenzausbeute* beschrieben. [5, S.203f]

Bei Atomen mit einer Kernladungszahl kleiner als 30 überwiegt der Auger-Effekt und für eine Kernladungszahl größer als 60 steigt die Fluoreszenzausbeute auf 90% für die K-Schale.

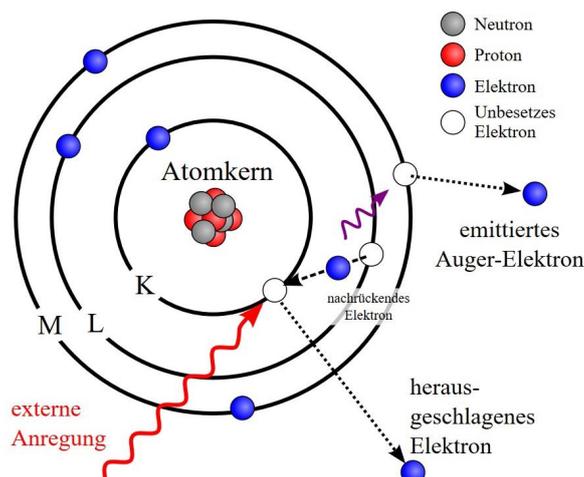


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Auger-Effektes [8]

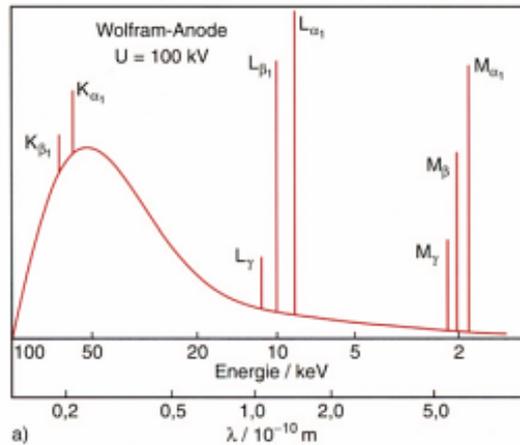


Abbildung 2.6: Kontinuierliche Röntgenstrahlung, überlagert von charakteristischen Linien von Wolfram [5]

Allgemein sind die möglichen Übergänge laut der Quantenmechanik festgelegt und werden mit den Großbuchstaben K, L und M bezeichnet, je nachdem in welcher Schale sich das aufzufüllende Loch befindet. Die Peaks innerhalb einer Serie werden nach abfallenden Intensitäten mit $\alpha, \beta, \gamma, \eta$ und l bezeichnet. Dies beschreibt auch die Herkunft der Elektronen, z.B. werden Übergänge aus der nächsthöheren Schale mit α , aus der übernächsten mit β und so weiter bezeichnet.

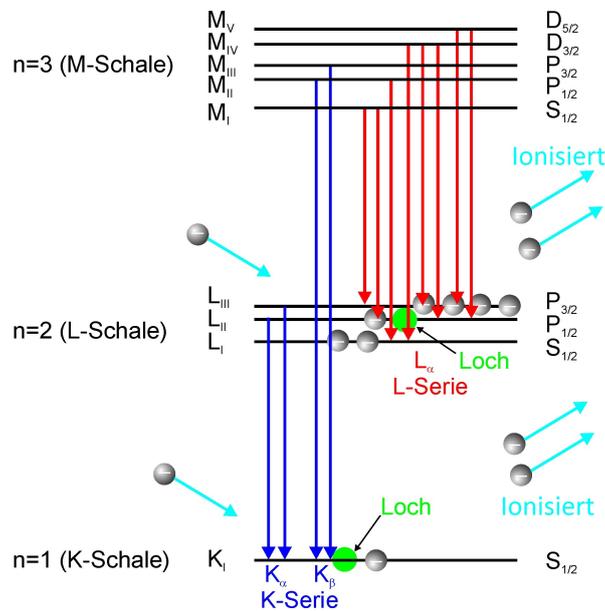


Abbildung 2.7: Mögliche Übergänge [9]

In der noch nicht ganz so weit verbreiteten IUPAC-Notation werden die Übergänge explizit angeschrieben, zum Beispiel: KL_{III} : „K“ bezeichnet die Schale, in die der Übergang stattfindet und „ L_{III} “ die Schale, aus der das auffüllende Elektron kommt. Beide Notationen sind einander in der Abbildung 2.8 gegenübergestellt.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	K-L ₃	$L\alpha_1$	L ₃ -M ₅	$L\gamma_1$	L ₂ -N ₄	$M\alpha_1$	M ₅ -N ₇
$K\alpha_2$	K-L ₂	$L\alpha_2$	L ₃ -M ₄	$L\gamma_2$	L ₁ -N ₂	$M\alpha_2$	M ₅ -N ₆
$K\beta_1$	K-M ₃	$L\beta_1$	L ₂ -M ₄	$L\gamma_3$	L ₁ -N ₃	$M\beta$	M ₄ -N ₆
$K^I\beta_2$	K-N ₃	$L\beta_2$	L ₃ -N ₅	$L\gamma_4$	L ₁ -O ₃	$M\gamma$	M ₃ -N ₅
$K^{II}\beta_2$	K-N ₂	$L\beta_3$	L ₁ -M ₃	$L\gamma_4'$	L ₁ -O ₂	$M\zeta$	M _{4,5} -N _{2,3}
$K\beta_3$	K-M ₂	$L\beta_4$	L ₁ -M ₂	$L\gamma_5$	L ₂ -N ₁		
$K^I\beta_4$	K-N ₅	$L\beta_5$	L ₃ -O _{4,5}	$L\gamma_6$	L ₂ -O ₄		
$K^{II}\beta_4$	K-N ₄	$L\beta_6$	L ₃ -N ₁	$L\gamma_8$	L ₂ -O ₁		
$K\beta_{4x}$	K-N ₄	$L\beta_7$	L ₃ -O ₁	$L\gamma_8'$	L ₂ -N ₆₍₇₎		
$K^I\beta_5$	K-M ₅	$L\beta_7'$	L ₃ -N _{6,7}	$L\eta$	L ₂ -M ₁		
$K^{II}\beta_5$	K-M ₄	$L\beta_9$	L ₁ -M ₅	$L\iota$	L ₃ -M ₁		
		$L\beta_{10}$	L ₁ -M ₄	$L\varsigma$	L ₃ -M ₃		
		$L\beta_{15}$	L ₃ -N ₄	$L\tau$	L ₃ -M ₂		
		$L\beta_{17}$	L ₂ -M ₃	$L\upsilon$	L ₃ -N _{6,7}		
				$L\nu$	L ₂ -N ₆₍₇₎		

Abbildung 2.8: Notationen „Siegbahn“ und „IUPAC“ Gegenüberstellung [6]

Synchrotronstrahlung Der vollständigkeit halber sei hier auch die Synchrotronstrahlung erwähnt. Da keine Messungen im Zuge dieser Diplomarbeit mit einem Synchrotronstrahler durchgeführt wurden, wird hier nicht näher darauf eingegangen.

2.3.2 Funktionsweise einer Röntgenröhre

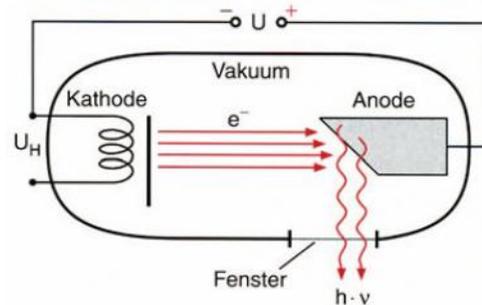


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre [5]

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung verwendet man eine Röntgenröhre. Diese besteht aus einem evakuierten Glaskolben, in dem sich eine Glühkathode und eine Anode befinden. Weiters besitzt dieser Glaskolben noch ein Austrittsfenster.

Durch Heizspannung wird die Glühkathode soweit aufgeheizt, dass die thermische Energie der Elektronen größer als die Austrittsarbeit wird. Die emittierten Elektronen werden durch Hochspannung zur Anode hin beschleunigt, wo ein Teil der Energie in Röntgenstrahlung umgewandelt (siehe Kapitel 2.3.1) wird, die durch ein Beryllium-Fenster aus der Röhre austritt, der andere Teil wird durch Elektronenbeschuss in Wärme umgewandelt. Da Beryllium ein Element mit niedriger Ordnungszahl ist, schwächt es auch die niederenergetische Röntgenstrahlung nur wenig ab und ist damit ein geeignetes Material. Aus demselben Grund handelt es sich auch um ein dünnes Fenster mit einer Dicke von ungefähr einigen $100 \mu m$. [5]

Die starke Wärmeentwicklung bedeutet, dass Röntgenröhren im Allgemeinen einen geringen Wirkungsgrad η haben, z.B. wird bei einer Wolfram-Kathode bei $250 keV$ nur 10% in Röntgenstrahlung umgesetzt. Der Rest, der Großteil der aufgewandten Energie, wird aber in Wärme umgewandelt, deshalb müssen Röntgenröhren gekühlt werden. Je nach Leistung werden Ventilatoren, fließendes Wasser oder spezielle Öle verwendet. Es können auch Drehanoden verwendet werden, durch die ständige Drehung steht nicht nur ein Punkt unter Dauerelektronenbeschuss, sondern die Wärmeentwicklung teilt sich auf viele Punkte auf. [6]

2.3.3 Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie

Trifft Strahlung auf Materie kommt es beim Durchgang zu unterschiedlichen Prozessen. Ein Teil kann die Materie ungehindert geradlinig durchstrahlen, während der andere Teil energieabsorbierend oder richtungsändernd wechselwirkt. [7, S.55ff]

- **elastische Streuung**

Hierbei handelt es sich um Streuprozesse ohne Energieabgabe. Ein einfallendes Photon regt ein Atomelektron mit einer Schwingung gleicher Frequenz an. Das Atomelektron strahlt dann die gesamte einfallende Energie wieder nur in eine andere Richtung ab. Das heißt hier kommt es nur zu einer Richtungsänderung der einfallenden Strahlung.

Diese Art der Streuung wird auch *Rayleigh-Streuung* genannt.

- **inelastische Streuung**

Bei inelastischen Streuprozessen überträgt das einfallende Photon Energie an eines der Atomelektronen. Ist die einfallende Energie hinreichend groß kann es zu Ionisation kommen. Das einfallende Photon erfährt eine Richtungsänderung zwischen 0° und 180° , das herausgeschlagene Elektron wird zwischen 0° und 90° emittiert. Der Streuwinkel wird mit ansteigendem Betrag der Energieübertragung größer.

Dieser Effekt wird auch *Compton-Effekt* genannt.

- **Absorptionsprozesse**

Das einfallende Photon wird vollständig absorbiert und setzt, wenn die einfallende Energie größer ist als die Bindungsenergie, durch Ionisation ein Elektron frei. Dieses Elektron hat dann die kinetische Energie $E_{kin} = E_{Photon} - E_{Bindung}$.

Dieser Prozess wird auch *Photo-Effekt* genannt.

- **Paarbildung**

Beim Paarbildungseffekt wird die einfallende elektromagnetische Energie (Photon) in Materie umgewandelt. Dieser Effekt tritt aber erst ab einer Energie größer als $1,022 MeV$ auf. Dann wird das Photon im Feld des Kerns in ein Positron und Elektron umgewandelt. Weiters wird die überschüssige Energie als kinetische Energie übertragen.

Das Positron vereinigt sich außerhalb des Atoms mit einem Elektron, sodass wiederum 2 Photonen in entgegengesetzte Richtung entstehen, dies nennt man *Ver-nichtungsstrahlung*.

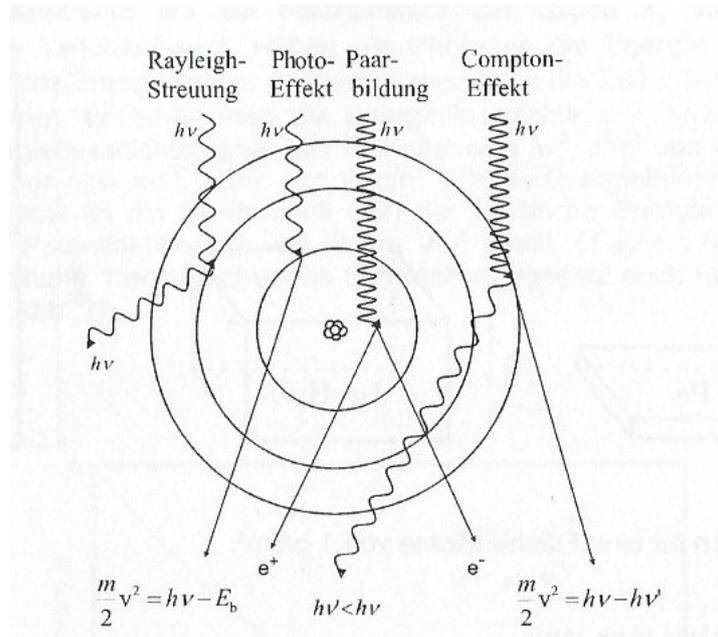


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Wechselwirkungsprozesse von Photonen mit Materie [7, S.58]

All diese Effekte tragen zur Abschwächung der einfallenden Energie bei und lassen sich in einem linearen Schwächungskoeffizienten definieren ².

$$\mu = \mu_{abs} + \mu_{streu} = \tau + \sigma_k + \sigma_c + \chi \quad (4)$$

Wie stark welche Streu- oder Absorptionsprozesse zur Abschwächung der einfallenden Energie beitragen, hängt stark mit der Energie des einfallenden Photons zusammen. Bei niedrigen Energien überwiegt die Photoabsorption, bei mittleren der Compton-Effekt und bei höheren Energien der Effekt der Paarbildung. Mit steigender Photonenenergie nimmt allgemein der lineare Schwächungskoeffizient μ stetig ab. Entspricht aber die Photonenenergie der Bindungsenergie der Elektronen aus der nächstinneren Schale des absorbierenden Atoms so nimmt er sprunghaft zu. Es handelt sich um sogenannte *Absorptionskanten*. Diese werden je nach Schale mit $K-$, $L-$, $M-$, ...Kanten gekennzeichnet.[7]

² μ_{abs} ...Absorptionskoeffizient
 μ_{streu} ...Streuungskoeffizient
 τ ...Photoabsorptionskoeffizient
 σ_k ... Rayleigh-Streukoeffizient
 σ_c ... Compton-Schwächungskoeffizient
 χ ...Paareffektkoeffizient

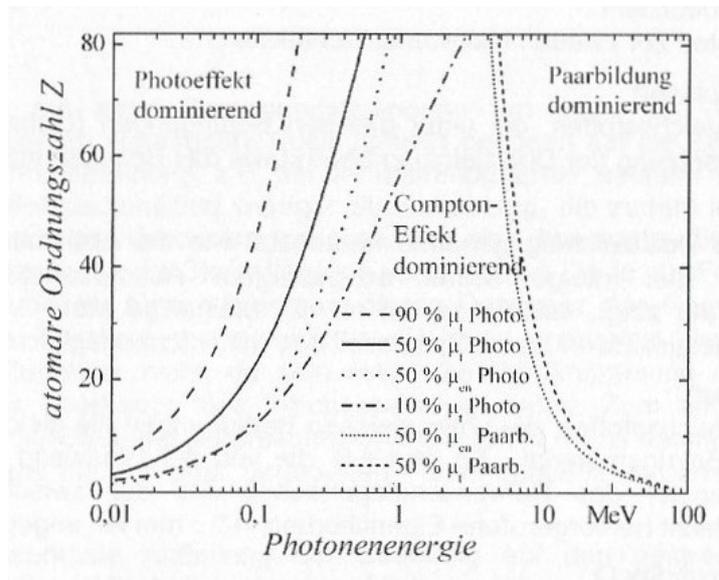


Abbildung 2.11: Übersicht über den dominierenden Wechselwirkungsprozess in Abhängigkeit von der Photonenenergie der Strahlung und der Ordnungszahl des Absorbermaterials.

μ_t ... linearer Schwächungskoeffizient;

μ_{en} ... Energie-Absorptionskoeffizient [7, S.62]

2.4 Röntgenfluoreszenzanalyse [RFA; engl.:XRF]

Bei RFA wird die zu untersuchende Probe mit Röntgenstrahlen angeregt, wodurch diese charakteristische Strahlung emittiert. Anhand dieser, durch einen Detektor registrierten, Strahlung lassen sich quantitative und qualitative Rückschlüsse über die Bestandteile der Probe machen. Somit ist RFA eine sehr gute Methode der Materialanalytik, da die Proben nicht zerstört werden.

Bei RFA wird zwischen energiedispersiver (EDXRF) und wellenlängendispersiver (WDXRF) Röntgenfluoreszenzanalyse unterschieden. Der größte Unterschied liegt in der erreichbaren Energieauflösung (Spektrum). WDXRF Systeme liefern eine Auflösung zwischen 5 eV und 20 eV, je nach Einstellung der Optik und des Kristalls, während EDXRF Systeme typischerweise eine Auflösung im Bereich von 150 eV bis 300 eV oder mehr liefern, dies ist abhängig von der Art des verwendeten Detektors. Einen Überblick über die beiden Methoden soll die Tabelle 2.1 geben.

WDXRF	EDXRF
+ hohe Energieauflösung	- schlechte Energieauflösung (Overlapping peaks)
+ genaue Qualifikation	- begrenzte Zählrate
+ hohe Zählrate	- hoher spektraler Hintergrund
+ geringer spektraler Hintergrund	+ simultane Multielementmessung
- sequentielle Multielementmessung	+ größerer Raumwinkel
- geringer Raumwinkel	+ flexibel
- inflexibel (genau festgelegter Proben- typ, nicht zerstörungsfrei)	+ billiger
- teuer	+ keine oder nur geringe Proben- vorbereitung notwendig
- Probenvorbereitung nötig	+ geringere Messzeiten als bei WDXRF
- lange Messzeiten	+ geringerer Energieverlust durch direkte Anregung
- benötigt fast die 100fache Leistung um dieselbe Ausbeute an Röntgenquanten zu erzeugen wie EDXRF	

Tabelle 2.1: *Vergleich zwischen WDXRF und EDXRF [6]*

Bei WDXRF werden die Strahlen durch einen Kollimator parallel ausgerichtet, in einem Analysatorkristall gebeugt und durch einen geeigneten Detektor registriert. Durch Beugung spaltet der Kristall das Spektrum der von der Probe ausgehenden polychromatischen Sekundärstrahlung nach Wellenlängen auf und ermöglicht so eine quantitative Bestimmung der Elemente der Probe (abhängig vom Beugungswinkel und der Intensität der Röntgenstrahlung). Ein WD-Spektrometer benötigt ein Goniometer und führt einen zeitintensiven mechanischen Scann durch.

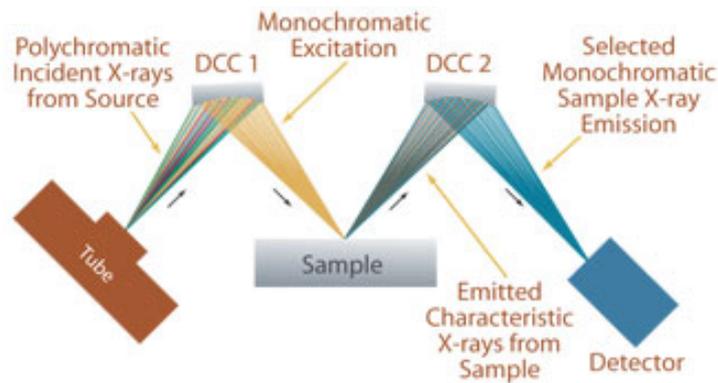


Abbildung 2.12: WDXRF-Aufbau [10]

EDXRF benützt Halbleiterdetektoren, deren Messsignale proportional zur Energie der einfallenden Strahlung sind, üblicherweise in einer 45° -Geometrie. Im Gegensatz zu WD-Systemen braucht ein ED-System keine mechanisch beweglichen Teile, so kann man den Detektor näher an die Probe heranführen, dadurch steigt die Intensität und die Messzeit sinkt.

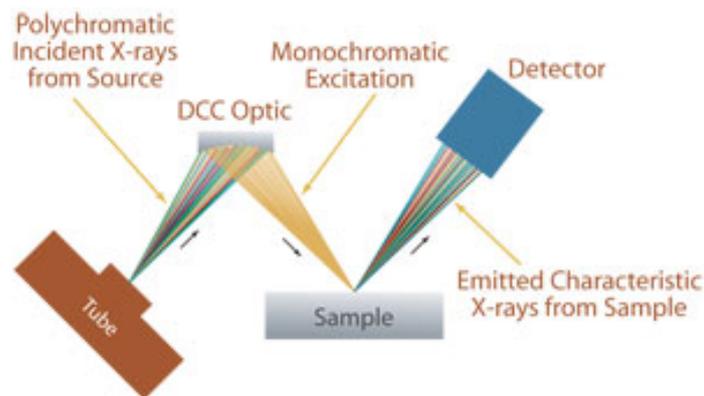


Abbildung 2.13: EDXRF-Aufbau [11]

2.4.1 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse [TXRF]

TXRF zählt zu den EDXRF-Analysen, bei der die Röntgenstrahlung unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion auf die Probe auftrifft (meist $\varphi_{crit}(17,5\text{ keV}, Si) \approx 0,1^\circ \approx 1,75\text{ mrad}$). Der reflektierte Strahl hat annähernd dieselbe Intensität wie der Primärstrahl, bis auf einen kleinen Teil der gebrochen wird und in das Medium eindringt. Dieser Teil, der in die Probe eindringt, erzeugt Streupeaks und Fluoreszenzsignale des Reflektor-Materials.

Als Quellen eignen sich Röntgenröhren mit unterschiedlicher Leistung, z.B. von low

power (50-75 W) über highpower (~3000 W) bis hin zu rotierenden Anoden, die eine Leistung bis zu 18 kW haben.[12]

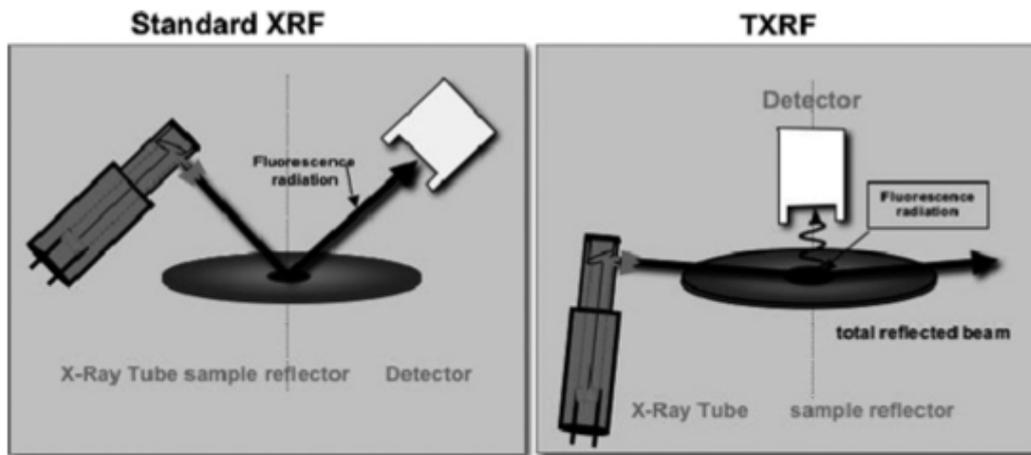


Abbildung 2.14: Vergleich zwischen der konventionellen Methode von RFA und TXRF [12]

Bei TXRF wird die Probe zweimal angeregt: einmal durch den Primärstrahl und einmal durch den reflektierten Strahl.

Es gibt noch weitere Vorteile von TXRF:

- + Der Primärstrahl dringt fast nicht in die Probe ein → ergibt einen niedrigen Hintergrund
- + Durch den niedrigen Hintergrund verbessern sich die Nachweisgrenzen
- + Es lassen sich sehr geringe Mengen nachweisen (im Femtogrammbereich)
- + Es kann ein großer Raumwinkel detektiert werden
- + Der Detektor kann nahe an die Probenoberfläche gebracht werden

Der einfallende Strahl ist ein feiner, gebündelter, nahezu paralleler Strahl mit typischen Abmessungen von 8 mm Breite und 50 µm Höhe. Dieser ist aber meist nicht polarisiert und hat ein kontinuierliches Spektrum. Da es aber meist erwünscht ist, einen monochromatischen Strahl zu haben, da dadurch der Hintergrund kleiner wird, verwendet man Multilayer Monochromatoren (siehe auch Kapitel 4.1.4), welche den Primärstrahl bragg-reflektieren. Effiziente Multilayer Monochromatoren reflektieren 80% der charakteristischen Strahlung des Anodenmaterials. Typischerweise verwendet man die Kombinationen von W-C, Ni-C oder Mo-Si.

Die Proben müssen in flüssiger oder staubförmiger Form auf die Reflektoren aufgebracht werden. Dies kann durch chemische Zerlegung oder sonstige Verfahren gemacht werden. Am besten bringt man dann ein kleines Volumen von 1-20 μl der Lösung in die Mitte der Reflektoren auf und lässt diese wenn sie flüssig ist über einer Heizplatte oder im Vakuum kontrolliert trocknen. Als Reflektoren eignen sich am besten glatt geschliffene Quarz-Scheiben, es werden auch Reflektoren aus Silizium, Saphir, Glassy-Carbon oder Plexiglas verwendet. [12]

2.4.2 Detektion von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung kann nur durch Wechselwirkungsprozesse detektiert werden. [13]
Zum Beispiel:

- Chemische Prozesse (Film mit Silberbromid)
- Ionisierung von Gasen (typische Anwendung: Geiger-Müller-Zähler)
- Phosphoreszenz (Erzeugung von Lichtblitzen)
- Erzeugung von Ladungsträgern in Halbleitern

In dieser Diplomarbeit wird mit der letzten Methode gearbeitet, deshalb soll hier näher darauf eingegangen werden.

Im wesentlichen gibt es zwei Arten für Detektoren: den wellenlängendispersiven (WD) und den energiedispersiven (ED) Detektor. ED-Detektoren sind zum Beispiel Halbleiter-Detektoren und Silikon-Drift-Detektoren (SDD). Zu den WD-Detektoren zählen gasgefüllte Ionisationskammern und Szintillationszähler.

ED-Detektoren müssen gekühlt werden. Handelt es sich um einen Si(Li) oder HPGe Detektor, müssen diese während des Messens auf eine Temperatur von 77 K oder -197°C gebracht werden. Dies erreicht man mit flüssigem Stickstoff, benötigt aber rund 10 l/Woche. Eine etwas weniger aufwendige Methode ist der SDD-Detektor. Bei diesem reicht eine Temperatur von -20 bis -40°C aus, dies kann mit thermoelektrischen Peltierelementen erreicht werden. Allgemein wird ein Detektor gekühlt, damit das Rauschen im Signal auf Grund von thermisch induzierten Leckströmen geringer wird, dies ist volumensabhängig und deshalb reicht bei einem SDD Detektor eine Temperatur von -20°C aus.

Das Herz eines ED-Detektor bildet ein Halbleiter-Kristall, dafür kann entweder ein reiner Silizium-Kristall oder ein reiner Germanium-Kristall genommen werden. Dieser ist nur einige Millimeter dick und breit, aber dafür sehr widerstandsfähig.

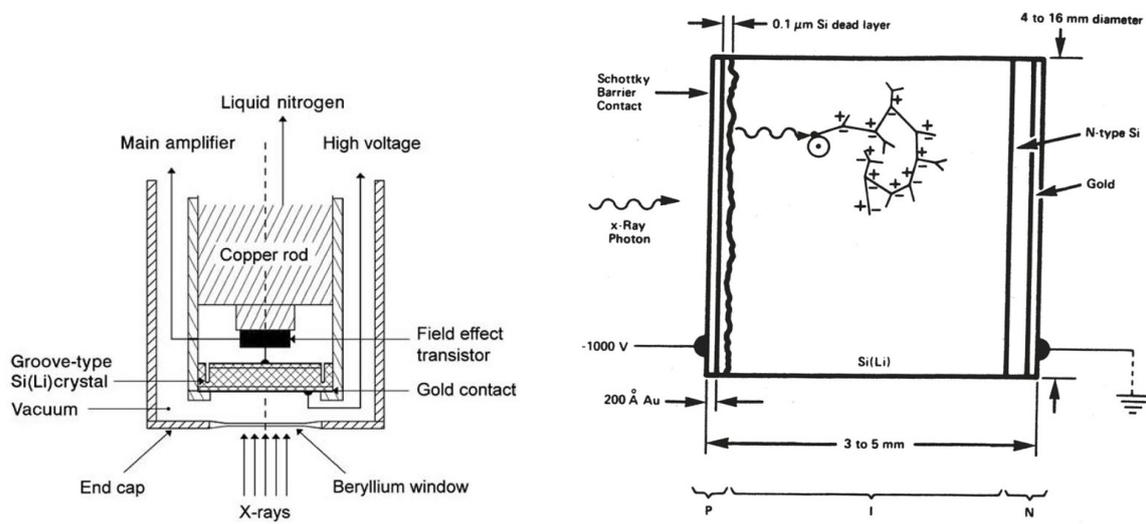
Durch Einfall eines Photons werden aus dem Halbleiteratomverband Photoelektronen und Auger-Elektronen herausgeschlagen, dadurch bildet sich ein Elektron-Loch-Paar.

Durch die angelegte Spannung trennt sich dieses Elektronen-Loch-Paar schnell auf und es entsteht ein Strom, da die Elektronen zur Kathode wandern und das Loch zur Anode. Der Strom ist direkt proportional zur Energie der einfallenden Photonen, weil die Zahl der Elektronen-Loch-Paare davon abhängig ist. Dieses Signal wird durch den Vorverstärker (dieser wandelt den Ladungspuls im Milli-Volt-Bereich um) zum Hauptverstärker (dieser wandelt Signal in Volt-Bereich um) über den Analog Digital Converter (dieser konvertiert das analoge Signal in ein digitales) zum Multichannel Analyzer (der weist das Signal dem richtigen Kanal zu) in Daten am Computer transferiert.

Dieser Halbleiter-Kristall ist auf der Vorder- und Rückseite mit einer dünnen Schicht Gold als Elektrode beschichtet. Durch die angelegte Spannung bilden sich im Halbleiter in der Mitte eine nichtleitende Schicht. Der reine Silizium-Kristall ist mit Bor und Lithium Atomen dotiert, als „Akzeptor“ und „Donator“. Lithium-Ionen diffundieren in den Kristall bei erhöhter Temperatur und „driftet“ unter dem Einfluss des elektromagnetischen Feldes. So erhöht sich der eigenspezifische Widerstand.

Das Ganze wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um einerseits thermisch bedingte Leckströme möglichst gering zu halten und andererseits die umgekehrte Diffusion von Lithium-Ionen zu verhindern.

Die Effizienz von Si(Li)-Detektoren ist auf Grund des größeren Kristallvolumens bei höheren Energien (über 20 keV) größer als die von SDD-Detektoren. Allgemein ist die spektrale Auflösung besonders unter 3 keV limitiert.



(a) Schematische Darstellung eines Querschnittes (b) Schematische Darstellung der Elektronenlochpaare von einem Si(Li)-Detektors [14] im sensiblen Detektorbereich[6]

Abbildung 2.15: Si(Li)-Detektor

2.4.3 Quantitative Analyse

Um eine Probe quantitativ zu analysieren, stellt man einen Zusammenhang zwischen der Intensität des gemessenen Signals und der Konzentration der Elemente her.

Zuallererst muss aber für jeden Messapparat und jedes Element eine Kalibrierung durchgeführt werden. Hierfür wird die Nettointensität eines Elementes bestimmt, diese entspricht der Intensität mit bereits abgezogenem Background des Spektrums und kann mit folgender Formel berechnet werden (Variablenerklärung siehe Tabelle 2.2)

$$N_x = c_x S_x \frac{1 - \exp[-(\frac{\mu}{\rho})_{Probe} \rho d]}{(\frac{\mu}{\rho})_{Probe}} N_0 \quad (5)$$

N_x	Nettointensität
x	Elementsbezeichnung
c_x	Konzentration des Elements x
S_x	Sensitivity
$(\frac{\mu}{\rho})_{Probe}$	Absorptionskoeffizient abhängig von der Struktur der Probe (siehe Abschnitt 2.3.3) (zusätzlich abhängig von der anregenden Energie E_0)
ρ	Dichte der Probe
d	Probendicke
N_0	Intensität des monochromatisch anregenden Strahls

Tabelle 2.2: Variablenerklärung der Formel 5

Durch Taylor-Reihenentwicklung lässt sich Formel 5 zu

$$N_x \approx c_x \rho d S_x N_0 \quad (6)$$

vereinfachen.

Für kleine Werte von $\frac{\mu}{\rho} \rho d$ ist die Abhängigkeit von Intensität und Masse durch eine lineare Approximation darstellbar. Dies gilt für getrockneten Mikro- und Nanotröpfchen. Bei dünnen Schichten wird die Formel 6 zu:

$$N_x \approx c_A S_x N_0 \quad (7)$$

In Formel 7 ist c_A die flächenspezifische Masse für das Element x innerhalb der dünnen Schicht gegeben durch das Produkt $c_x \rho d$.

Die grafische Darstellung der Formel 6 oder 7 stellt die sogenannte *Kalibriergerade* dar, siehe Abbildung 2.16. Dabei entspricht die Sensitivity S_x der Steigung der Geraden und

ist für jedes Element unterschiedlich.

In XRF-Analyse ist diese Näherung gut für dünne Schichten vertretbar und damit optimal für TXRF-Analyse.

Um die Kalibrierung für alle Elemente durchzuführen, wählt man eine Standardlösung mit 2 bis 6 Elementen und einem Referenz-Element. Von dieser Lösung werden 1-10 μl auf einen sauberen Reflektor aufgebracht. Mit der Formel 8 lassen sich alle elementsspezifischen, relativen Sensitivities berechnen.

$$S_j = \frac{N_j / c_j}{N_{ref} / c_{ref}} S_{ref} \quad (8)$$

Für gewöhnlich misst man Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und wiederholt die Messung. Der Mittelwert sollte von der Kalibriergerade nicht mehr als um 5% abweichen.

Hervorzuheben ist, dass relative Sensitivities unabhängig von der Struktur der Probe sind und es lassen sich durch Interpolation der Sensitivities auch all jene Sensitivities berechnen, deren Elemente nicht in der Standardlösung enthalten sind.

Eine Methode zur Quantifizierung der Elemente in der Probe funktioniert mit der Zugabe eines sogenannten *internen Standards*. Hierfür wird der Probe ein bekanntes Element hinzugefügt, das aber nicht in der Probe zu erwarten ist. Es empfiehlt sich ein seltenes Element zu wählen wie zum Beispiel Gallium oder Yttrium für saure Lösungen und Germanium für basische. Die Wahl des internen Standards ist auch abhängig von der anregenden Röntgenröhre. Allgemein wird eine flüssige Single-Element-Lösung als Standard verwendet.

Bei flüssigen Proben kann dieser interne Standard homogen der Lösung zugesetzt werden, bei festen Proben, wie es Aerosol-Partikel sind, wird der interne Standard mit dem Risiko der Inhomogenität zentral auf den Reflektor nachträglich hinzugefügt. In diesem Fall ist die Masse, nicht die Konzentration, relevant.

Nun kann die Konzentration berechnet werden:

$$c_x = \frac{N_x / S_x}{N_s / S_s} c_s \quad (9)$$

N_s ...Nettointensität des internen Standards

S_s ...Sensitivity des internen Standards

c_s ...Konzentration des internen Standards

Diese Formel lässt sich auch auf Massen umrechnen. [14]

Meist erledigt dies eine Software. In dieser Diplomarbeit wurde 5 ng Yttrium als interner Standard verwendet und mit Hilfe von „AXIL“ die Quantifizierung durchgeführt. „AXIL“ ist ein Teil des Softwarepaketes QXAS, welches von der Internationalen Atomenergie Organisation (IAEA) entwickelt wurde [15].

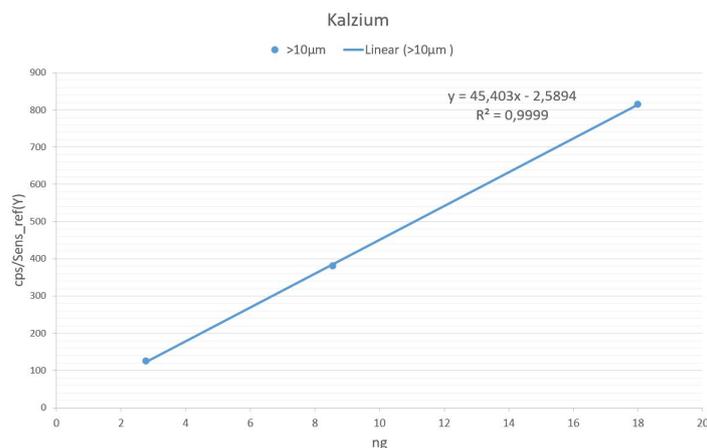


Abbildung 2.16: Beispiel für eine Kalibriergerade für Ca $K\alpha$ mit Y als internen Standard

In Abbildung 2.16 ist als Beispiel die Kalibriergerade Kalzium $K\alpha$ dargestellt. Hier wurde zentral ein Tropfen mit 2000 nl des Bernd-Kraft Multielement Standards aufgebracht, näheres siehe Abschnitt 5.4.1.

2.4.4 Artefakte im Spektrum

Manchmal treten im Spektrum zusätzliche Peaks auf neben den in der Probe tatsächlich enthaltenen Peaks, diese nennt man *Artefakte*.

Summenpeak Treffen Photonen mit den Energien E_1 und E_2 auf den Detektor dann zählt dieser für gewöhnlich je einen count im richtigen Kanal. Bei hohen Zählraten ($> 10^5$ cps) kann es aber passieren, dass die Zeit zwischen dem Auftreffen der zwei Photonen geringer als die „shaping time“ (in der Größenordnung von 1 μs), dann kann der Detektor die zwei Signale nicht mehr voneinander trennen und zählt einen count bei der Energie $E_1 + E_2$. Der Peak der sich daraus ergibt wird *Summenpeak* genannt. Diese Peaks lassen sich aber mit mathematischen Funktionen wieder herausrechnen.

Escape-Peak Elektronen die auf den Detektor treffen, geben ihre Energie an das empfindliche Volumen innerhalb des Detektors ab und regen dabei die Atome des Detektormaterials (in dieser Arbeit: Silizium) an. Wenn ein Röntgenquant mit einer entsprechend hohen Energie in das Material eintrifft, kann es ein Photoelektron aus dem Detektormaterial herausschlagen. Dieses kann dann in Form von charakteristischer Strahlung des

Siliziums den Detektor verlassen. Einerseits wird dann der ursprüngliche Röntgenquant mit einer abgeschwächten Energie gemessen, andererseits kann das herausgeschlagene Photoelektron wieder vom Detektor detektiert werden.

Der abgeschwächte Röntgenquant bildet den sogenannten *Escape-Peak*, wie weit dieser verschoben wird, ist abhängig von der einfallenden Photonenenergie (siehe Abb. 2.17). [14]

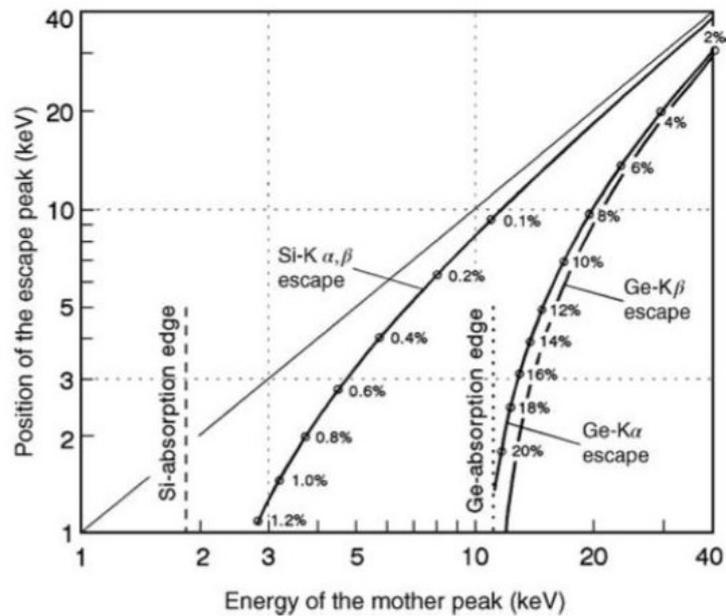


Abbildung 2.17: Positionen der *Escape peaks* von einem *Si(Li)* oder *SDD* Detektor (links) und einem *HPGe* Detektor (rechts) hängen von der Energie ihrer Ursprungselemente („mother peak“) ab. Die Prozente geben die Höhe des *Escape Peaks* in Bezug auf die Höhe des ursprünglichen Peaks an. [14, S.199]

Ein Beispiel für ein Spektrum mit sichtbaren Escape Peaks ist in Abbildung 2.18 zu sehen.

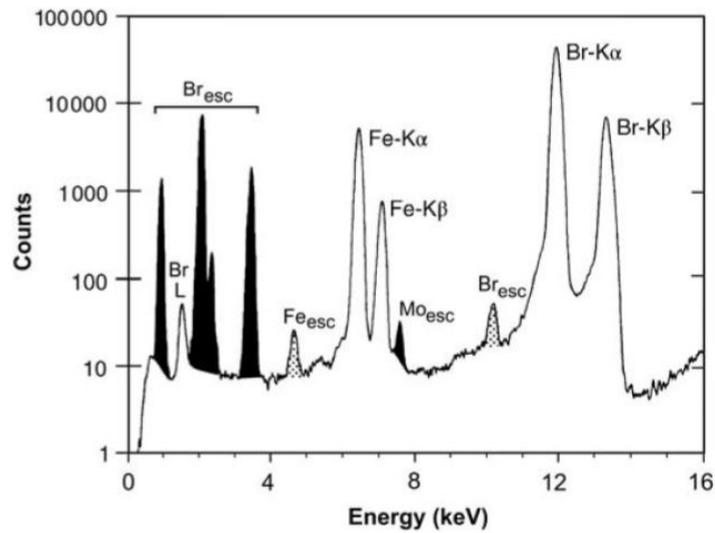


Abbildung 2.18: *Energiedispersives Spektrum von $FeBr_2$ angeregt durch eine Mo-Röntgenröhre und aufgenommen mit einem $Si(Li)$ Detektor. Die Silizium-Escape peaks sind mit Punkten gekennzeichnet. In schwarz sind die Escape peaks wenn ein Ge Detektor verwendet worden wäre. [14, S.198]*

3 Aerosole und Feinstaub

Aerosole sind eine Suspension von allen festen und flüssigen Teilchen in der Atmosphäre, außer Hydrometeore, sprich pures Wasser, zählen nicht dazu. Zu Aerosolen zählt man anorganische Substanzen, wie etwa Ruß-, Staub- oder Meersalzpartikel, aber auch organische Substanzen wie Pollen, Pilzsporen und Bakterien. All diese Partikel haben bei entsprechend hoher Konzentration Auswirkungen auf die Sichtweite, die Strahlungsbilanz, Niederschlagsbildung, chemische Reaktionen, die Vegetation und die Gesundheit aller Lebewesen. Diese Folgen hängen mit der Größe der Partikel, deren chemischen Zusammensetzung und ihrer Wasserlöslichkeit zusammen.

Als *Feinstaub* bezeichnet man alle Aerosole mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner als $10\ \mu\text{m}$, diese werden auch als PM10 bezeichnet, PM steht für „particulate matter“. $10\ \mu\text{m}$ große Partikel können in die Lunge eintreten und somit viele unterschiedliche gesundheitliche Probleme hervorrufen. Aus diesem Grund gibt es gesetzlich festgeschriebene Grenzwerte. Laut dem Immissionsschutzgesetz-Luft 2010 darf der Tagesmittelwert einer Messstelle $50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ nur an 25 Tagen im Jahr überschritten werden, weiters darf der Jahresmittelwert von $40\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ nicht überschritten werden. [16]

3.1 Klassifizierung von Aerosolen

Eine Möglichkeit der Klassifizierung ist die Größe. Um die unterschiedlichen Partikel danach einzuteilen wird der *aerodynamischer Durchmesser* als Kriterium eingeführt.

Dieser ist definiert als Durchmesser eines perfekt kugelförmigen Teilchens mit einer Dichte von $1\ \text{g}/\text{cm}^3$, das mit derselben Geschwindigkeit zu Boden sinkt, wie das beobachtete Teilchen in nicht-bewegter Luft.

Mathematisch lässt sich dieser mit Formel 10 berechnen. ³

$$AD = GD \cdot k \sqrt{\frac{\rho_P}{\rho_0}} \quad (10)$$

Aufgrund dieses Durchmessers können die Partikel in folgende Klassen eingeteilt werden:

³*AD*...aerodynamischer Durchmesser
GD...geometrischer Durchmesser des Partikels
k...Formfaktor (z.B. bei einer Kugel wäre er 1)
 ρ_P ... Dichte des Partikels
 ρ_0 ...Referenzdichte von $1\ \text{g}/\text{cm}^3$

Durchmesser [μm]	Bezeichnung
< 0.01	ultrafeine Partikel (ultrafine mode)
0.01-0.1	Aitkenkerne oder Nukleationsklasse
0.1-1	große Partikel oder Akkumulationsklasse
> 1	Riesen- oder grobe Partikel (coarse mode)

Tabelle 3.1: Größenbereiche und Bezeichnungen der Aerosole [17]

Weiters können Aerosole nach ihren Quellen eingeteilt werden. Stellt man Größeneinteilung und Quelle zusammen dar, gibt es im Allgemeinen drei Maxima.

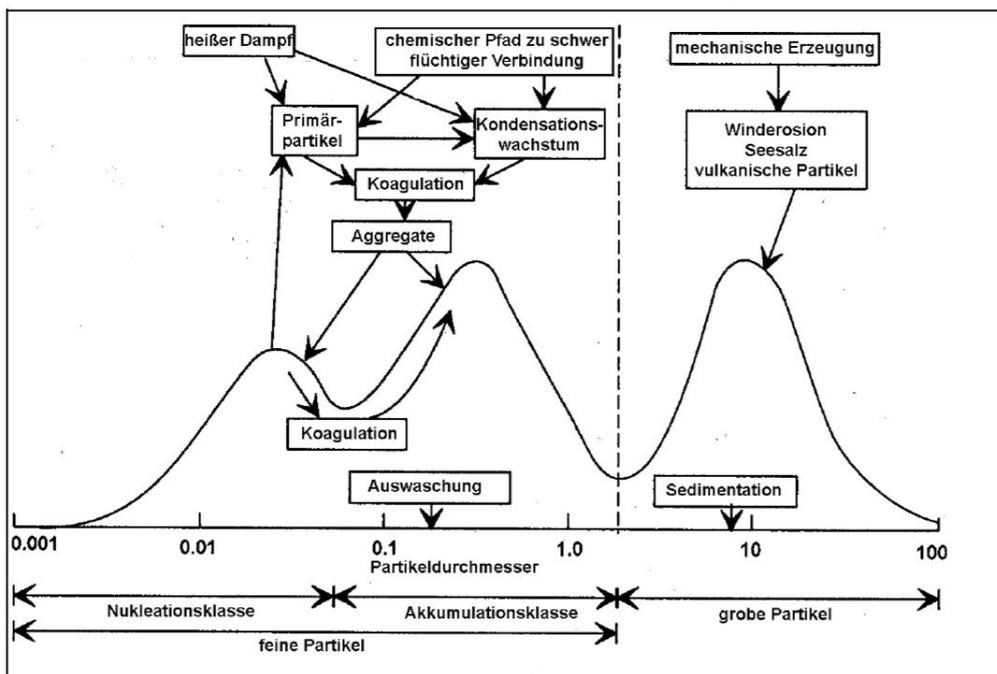


Abbildung 3.1: Typische Größenverteilung und Entstehungsmechanismen von Partikeln (nach Kouimtzis & Samara, 1995) [18]

Partikel aus der Nukleationsklasse entstehen bei Verbrennungsprozessen durch Kondensation von heißen Dämpfen oder durch Kondensation von gasförmigen Vorläufersubstanzen. Das heißt sie entstehen direkt aus der Gasphase. Diese Partikel verweilen im Allgemeinen nur kurz in der Atmosphäre (wenige Stunden), da sie sich mit anderen Partikeln zusammenschließen können.

Zu der Gesamtmasse tragen diese Partikel nur wenig bei, aber hinsichtlich der Partikelanzahl dominieren sie, siehe Abb. 3.2

Partikel der Akkumulationsklasse bilden sich aus Zusammenschlüssen von kleineren Partikeln. Da dieser Koagulationsprozess am wirksamsten bei unterschiedlich großen Partikeln ist, bleibt eine erkennbare Lücke zwischen Nukleationsklasse und Akkumulationsklasse in Abbildung 3.1. Diese Klasse kann einen großen Beitrag zur Gesamtmasse liefern. Aufgrund ihrer Größe haben diese Partikel eine geringere Depositionsgeschwindigkeit und dadurch eine hohe atmosphärische Verweildauer.

Partikel der Grobstaubklasse haben ihren Ursprung in Dispergierung und mechanischem Abrieb. Dazu zählt jeglicher Staub der vom Boden aufgewirbelt wird, aber auch Meeressalz. [18]

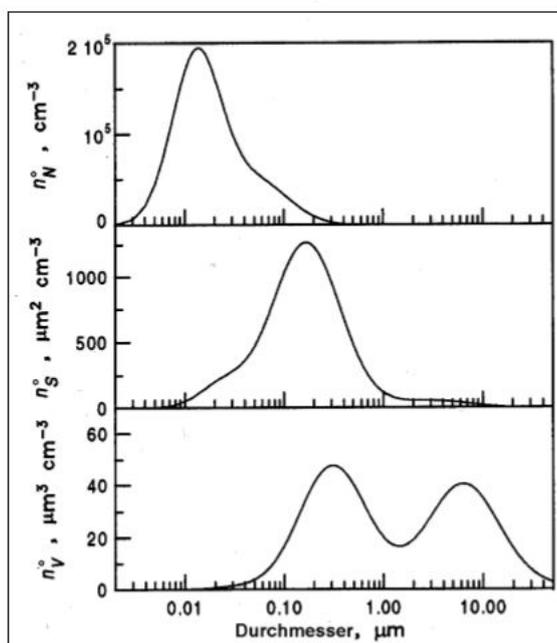


Abbildung 3.2: *Typische Partikelzahl- (oben), Oberflächen- (Mitte) und Volumenverteilung (unten) von städtischem Aerosol (nach Seinfeld & Pandis, 1998) [18]*

3.2 Zusammensetzung von Aerosolen

Die chemische Zusammensetzung variiert stark von Aerosol zu Aerosol. Das häufigste Element, ganz unabhängig davon ob es anthropogenen oder natürlichen Ursprungs ist, stellt über Land Kohlenstoff C mit einer durchschnittlichen Konzentration von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dar. Die zweit häufigsten Elemente sind Silizium, da es der Hauptbestandteil von aufgewirbeltem Sand ist, und Schwefel aus Verbrennungsprozessen. Beide haben eine

durchschnittliche Konzentration von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Weiters sind Elemente mit einer durchschnittlichen Konzentration von $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$: Nickel, Natrium, Magnesium, Aluminium, Kalium, Kalzium, Eisen, Zink und Blei.

Zu Elementen mit der durchschnittlichen Konzentration von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zählt Chlor.

Mit einer durchschnittlichen Konzentration von $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$: Titan und Brom.

Mit einer durchschnittlichen Konzentration von $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$: Fluor, Phosphor, Vanadium, Mangan und Barium.

Diese Auflistung gilt nur über Land, am Meer dominieren natürlich Natrium und Chlor.[17]

3.3 Quellen und Senken von Aerosolen

Ein allgemeiner Überblick über den Lebenszyklus von Aerosolen soll Abb. 3.3 geben.

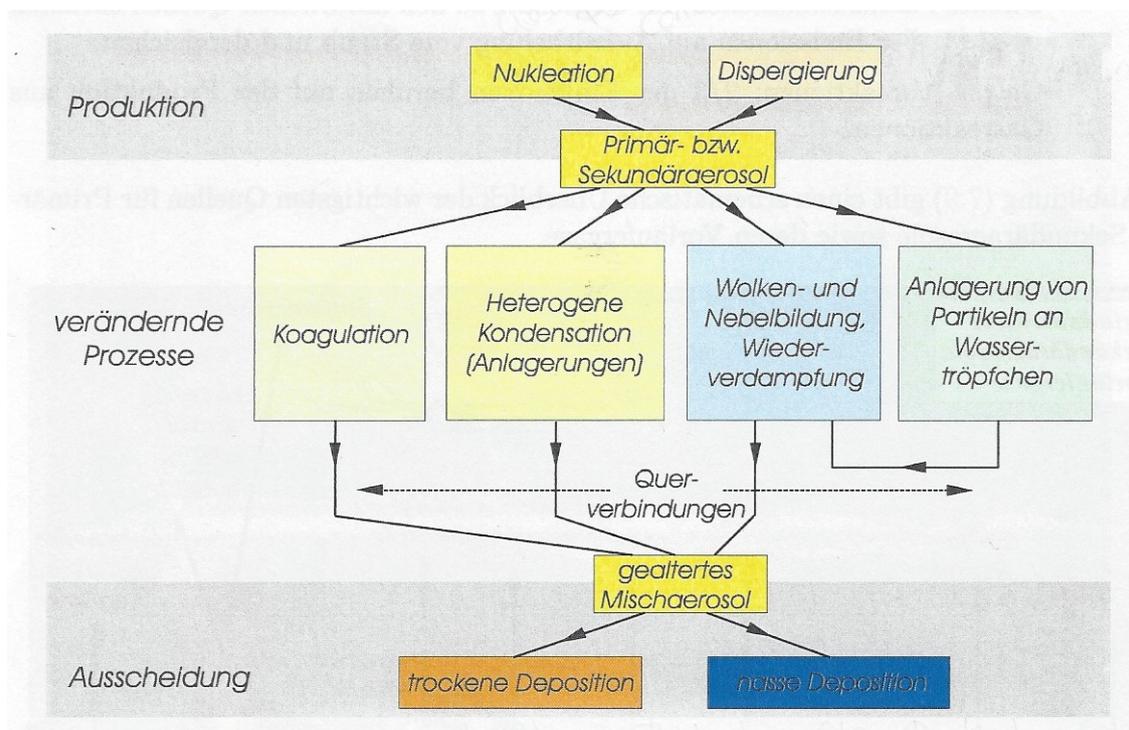


Abbildung 3.3: Schematischer Überblick zur Entstehung, Veränderung und Ausscheidung von Aerosolen[17]

Die gesamte globale Emission von Aerosolen wird auf 2.3 bis 2.5 Gt pro Jahr geschätzt [17], die durch direkte Partikelemissionen und Gasphasenreaktionen freigesetzt werden. Davon sind 2 bis 2.5 Gt/a von natürlichen Quellen und 0.3 bis 0.4 Gt/a von anthropogenen Quellen. Anzumerken ist, dass $\frac{2}{3}$ der natürlichen Aerosole aus Deposition stammen, zum Beispiel Meersalzaerosole oder Staub aus der Sahara.

3.3.1 Einige Beispiele

Hier soll kurz ein näherer Einblick über die Quellen der einzelnen Elemente gegeben werden. Es wurden jene Elemente ausgewählt die auch via TXRF auf den untersuchten Probenträgern gemessen wurden. [18][17][19]

Silizium gehört zu jenen Elementen die in der Erdkruste vorkommen („crustal elements“), kann aber aus Baustellenstaub, Winderosion, aufgewirbeltem Straßenstaub, Sand und vielem mehr stammen. Von diesen Quellen herkommende Silizium-Partikel findet man in der „coarse mode“. Im Submikrometerbereich stammt es aus Verbrennung von Kohle oder aus Müllverbrennungsanlagen.

Schwefel wird für die Herstellung von Stahl, Insektiziden und Explosionsstoffen verwendet, aber der größte Teil wird durch Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen freigesetzt. Natürliche Quellen sind vor allem Vulkanausbrüche und Dampfaustrittsstellen. Eine weitere Quelle ist die Oxidierung von gasförmigem Schwefeldioxid.

Chlor Hauptquelle von Chlor ist Salz. Dieses gelangt einerseits über Aufwirbelungen über dem Meer (ab einer Windgeschwindigkeit von 3 m/s) in die Luft und andererseits durch die Verwendung als Enteisungsmittel im Winter auf den Straßen und Gehsteigen.

Kalium wird durch Biomasse-Verbrennung freigesetzt, auch bei Wohnungsheizung mit Holz und Kohle. Zusätzlich ist Kalium auch im Boden enthalten.

Kalzium findet man hauptsächlich in der Klasse der groben Partikel (coarse mode), da die Hauptquellen Straßenabrieb (Hauptbestandteil der Stützmatrix (Gestein) des Asphalts), Streusplitt und Bodenerosion sind.

Titan ist das neunt häufigste Element in der Erdkruste. Als „crustal element“ sind Staubaufwirbelungen in Wien die Hauptquelle von Titan, aber es wird auch als Legierung in Stahl, zur Herstellung von Schiffen, Flugzeug- und Raketenbauteilen verwendet. Weiters wird es auch in Outdoor- und Sportartikeln eingesetzt und Titan-Oxid befindet sich auch in weißer Wandfarbe.

Chrom kommt fast ausschließlich in Verbindungen vor. Die sind teilweise hoch toxisch (z.B. Chrom(VI) kann über die Atemwege das Lungengewebe nachhaltig schädigen). Verwendet wird Chrom als Legierungselement für korrosions- und hitzebeständigen, nicht-rostenden Stahl, zur Verchromung und in Katalysatoren.

Mangan wird bei Verbrennung von Holz und fossilen Brennstoffen freigesetzt. Es tritt zu 75% seiner Masse im Submikrometer-Bereich auf. Mangan zählt auch zu den Erdkrusten-Elementen.

Eisen hat unterschiedliche Quellen:

in der coarse mode stammt es hauptsächlich aus dem Verkehr: Abrieb von Bremsbacken und Bremscheiben mit Chrom, es kann auch aus dem Schienenverkehr stammen und von Bodenabrieb aus natürlichen Quellen: Hämatit, Eisen-Karbonate und Pyrit
Kleinere Partikel im Submikrometer-Bereich stammen aus der Industrie: Abrieb von Maschinen, Kesseln, Walzwerken; Metallverarbeitung, Rostschutzfarben (Hämatit) und aus der Verbrennung von Holz.

Nickel kann einerseits aus dem Verkehr (z.B. von Bremsabrieb) kommen und andererseits aus der Industrie durch Verbrennung von Schweröl, Metallherstellung, Katalyse, Herstellung von Batterien, Widerständen und Magneten.

Kupfer Die Hauptquelle von Kupfer im städtischen Bereich ist der Abrieb von Bremsbelägen

Zink hat fast ausschließlich anthropogene Quellen im Verkehr: Bremsbeläge und Reifenabrieb

Industrie: Verbrennungsanlage, Verzinkereien, Batterien, Reduktionsmittel und Industrieabfälle, Verpackungsmaterialien

sonstiges: Bauschutt

Brom wird verwendet als Flammenschutzmittel, als Schädlingsbekämpfungsmittel, als Desinfektionsmittel, als Arzneimittel (Narkose-, Beruhigungs- und Schlafmittel) in der Fotoindustrie und zur Herstellung von Kautschuk für Reifen.

Rubidium zählt auch zu den Elementen die in der Erdkruste vorkommen, vor allem in kaliumhaltigen Gesteinen. Sonst hat Rubidium nur einen kleinen Anwendungsbereich, hauptsächlich wird es in der Forschung verwendet, aber auch für purpurfarbene Feuerwerkskörper.

Strontium kommt auch in der Erdkruste vor, vor allem in kalziumhaltigen Gesteinen. Weiters wird es in der Aluminiumindustrie eingesetzt, zur Herstellung von Dauermagneten verwendet und gibt Feuerwerken eine rote Farbe.

Cadmium wird in der Industrie für die Herstellung bzw. Verwendung von Farben, Glas; als Oberflächenschutz für Leitmetalle, Metalle (z. B. Schrauben) und Herstellung von Batterien und Kunststoffen (gelb, orange) verwendet. [Cadmium ist mit der hier verwendeten Mo- $K\alpha$ -Anode nicht analysierbar, da nur die L -Linien sichtbar wären, die sich aber mit den $K\alpha$ -Linien des Kalium überschneiden. Mit W -Bremsstrahlung (32 keV) wäre es möglich die $K\alpha$ -Linien sichtbar zu machen.]

Blei hat seinen Ursprung in der Industrie: Herstellung bzw. Verwendung von Rostschutzfarben, Bleikristall, Glasuren, Farben, Stahlwerke. Die meisten Partikel werden im Submikrometerbereich gefunden.

3.4 Auswirkungen von Aerosolen auf die Umwelt

gesundheitliche Effekte Feinstaub hat nachweislich viele Effekte auf den menschlichen Körper. Die Partikel können über die Atemwege bis in die Bronchien und sogar in die Lungenbläschen eindringen und sich dort festsetzen. Dort können sie Atemnot und langfristig Asthma verursachen bzw. heben das Risiko auf Lungenkrebs (da der Körper auf die Fremdkörper wie auf Bakterien reagiert und somit auch Lungengewebe bekämpft). Diese Immunreaktion belastet auch das Herz-Kreislauf-System und steigert das Risiko auf Herzinfarkte und Schlaganfälle.

Partikel müssen kleiner als $10\ \mu\text{m}$ sein um in die Atemwege zu gelangen, ab $2.5\ \mu\text{m}$ gelangen sie in die Lunge. Ultrafeine Partikel sind kleiner als Zellen und können somit in die Körperzellen und folglich in die Blutbahn eindringen.[20]

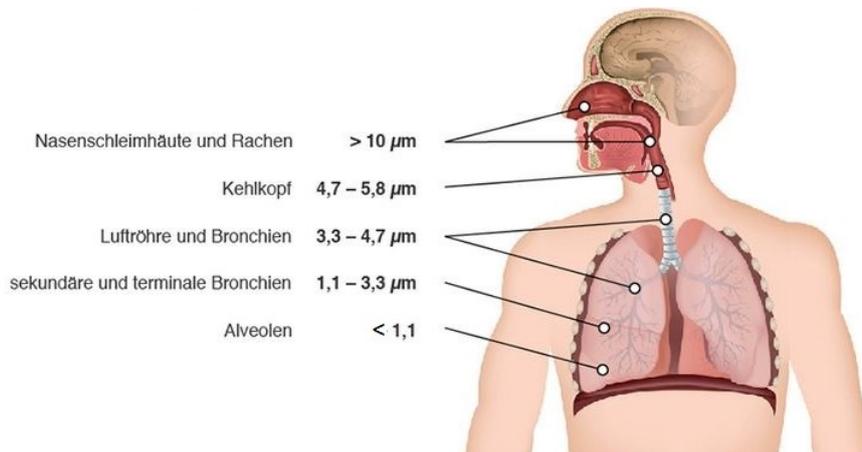


Abbildung 3.4: Übersicht über aerodynamischen Durchmesser und Eindringtiefe in den menschlichen Körper [21]

Reduktion der Sichtweite Die Sichtweite kann durch Streuung von Licht an Gasmolekülen (Rayleigh-Streuung) und Aerosolen (Mie-Streuung), Absorption von Licht durch Gasmoleküle (spielt kaum eine Rolle, nur bei hohen Konzentrationen von Stickstoffoxiden) und Aerosole (spielt auch nur bei hohen Konzentrationen von Rußpartikeln oder großen Staubmengen eine Rolle) reduziert werden. Ein Beispiel wie sich die Reduktion der Sichtweite auswirken kann zeigt Abbildung 3.5 in Denver (USA).

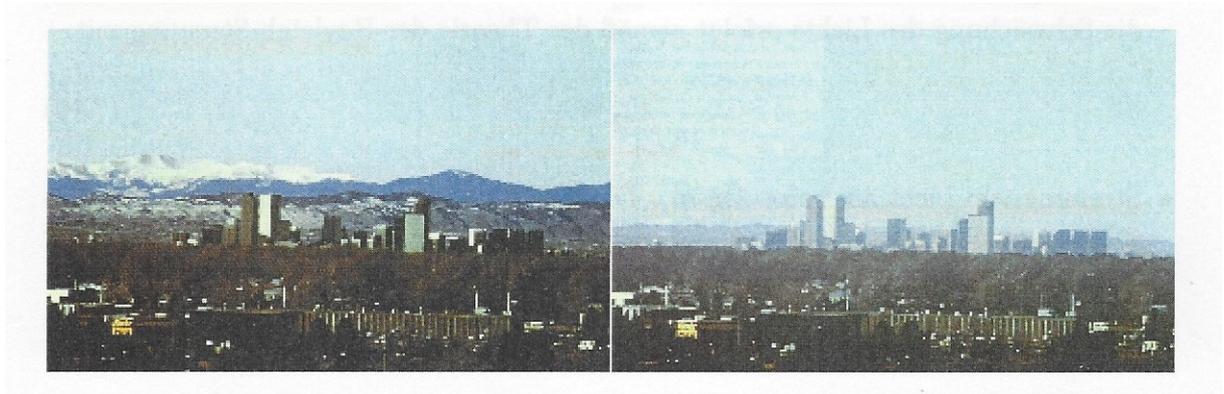


Abbildung 3.5: *Ansichten von Denver bei Fehlen antropogener Aerosole (links, Computermodell) und bei Anwesenheit der häufig auftretenden smogbildenden Aerosolen (rechts). (L.L. Mauch, US National Park Service [17])*

Beeinflussung der Strahlungsbilanz Troposphärische und stratosphärische⁴ Aerosole können den Strahlungshaushalt der Erde folgendermaßen beeinflussen:

durch direkte Effekte

- Wechselwirkung mit kurzwelliger solarer Strahlung: Absorption, Reflexion und Streuung
- Wechselwirkung mit langwelliger terrestrischer Strahlung: Absorption und Emission

und indirekten Effekten

- Veränderung der Reflektivität und Lebensdauer von Wolken

Diese Effekte führen zur Abschwächung beziehungsweise zu einer Erhöhung der am Boden ankommenden Strahlungsleistung.

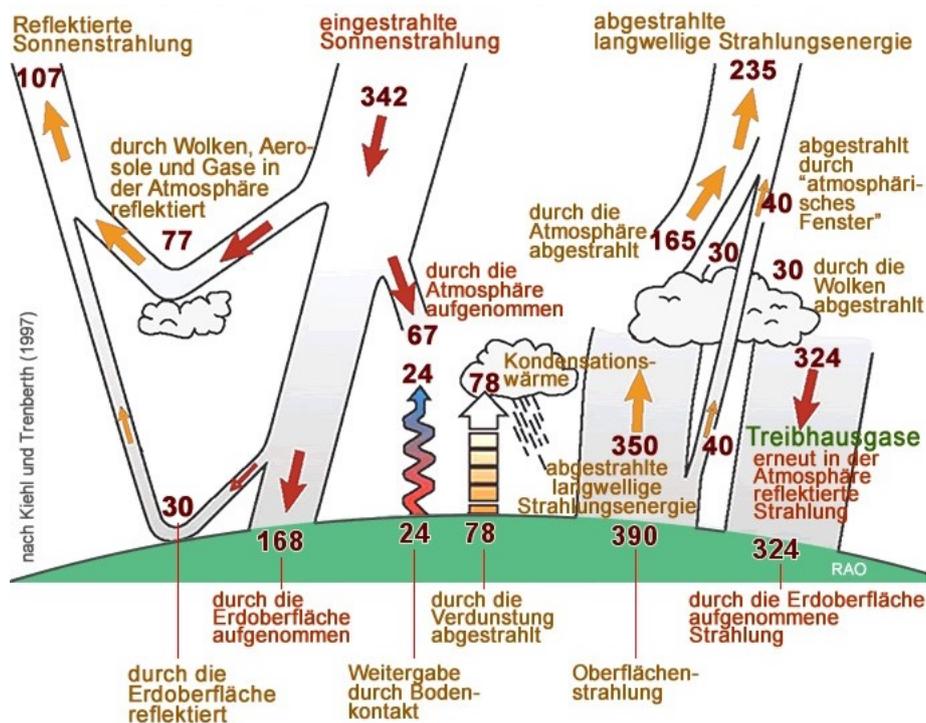


Abbildung 3.6: Übersicht der geschätzten jährlichen Strahlungsbilanz der Erde [22] [23]

⁴gelangen in die Stratosphäre zum Beispiel durch Vulkanausbrüche oder durch den Fluss von langlebigen Schwefelverbindungen

3.5 Aerosolanalyse mit TXRF

Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) ist mittlerweile eine bewerte Methode zur Bestimmung von Aerosolen. Seit 1975 [24] bietet TXRF einige Vorteile, genaueres siehe Abschnitt 2.4.1. Es gibt einige Arbeiten zu diesem Thema, hier soll nur ein Überblick mancher Studien gegeben werden.

1989 analysierte B. Schneider erstmals Aerosole mittels TXRF. Er verwendete einen Kaskadenimpaktor und sammelte direkt auf Quarz-Reflektoren. Dieser Impaktor konnte Partikel bis zur Größe von $0.5 \mu\text{m}$ sammeln, kleinere Partikel wurden mit Filtern aufgefangen. Diese Einschränkung kann aber durch die Verwendung eines Niederdruck-Kaskadenimpaktors überwunden werden. In einer Sammelzeit von 40 Minuten lag die Nachweisgrenze von Blei bei $1 \text{ ng}/\text{m}^3$. [25]

J. Injuk und Van Grieken verglichen 1995 Nachweisgrenzen auf unterschiedlichen Probenträgern (Quarz-, Quarz-Si-, Plexiglas-Reflektoren und Nuclepore-Filter) und kamen mit Quarz-Reflektoren auf eine Nachweisgrenze von $0.2\text{-}0.5 \text{ ng}$ für einige Schwermetalle bei einer Sammelzeit von 3 Stunden. Sie kamen auch zu dem Ergebnis, dass die Sammeleffizienz auf Quarz-Reflektoren und Nuclepore-Filtern nahezu gleich ist. [26]

2003 untersuchten Esaka et al. Reflektoren aus den Materialien: reines Silizium, Glassy Carbon und Quarz. Mittels eines Rasterelektronenmikroskops betrachteten sie die Oberflächen. Da zeigte sich, dass reine Silizium-Reflektoren am wenigsten rau sind und folglich die Nachweisgrenzen erheblich niedriger sind. Zum Beispiel lag die Nachweisgrenze von Strontium bei 9 pg , das ist 100 mal weniger als auf Glassy-Carbon und 3 mal weniger als auf Quarz Reflektoren. Reine Silizium-Reflektoren eignen sich auch zum direkten Sammeln. [27]

1997 kamen Schmeling und Klockow zu dem Ergebnis, dass sich Filter am besten mit Plasmaäscher aufschließen lassen, im Gegensatz zu dem offenen Aufschlussverfahren mit HNO_3 und H_2O_2 und dem Aufschluss unter Hochdruck und HNO_3 . [28] Zu diesem Ergebnis kamen auch Theisen und Niessner in ihrer Arbeit 1999. Sie verglichen auch den Säureaufschluss mit dem Plasmaäscher auf Saphir-Reflektoren. [29]

Fittschen et al. und die Röntgengruppe des Atominstitutes der TU Wien konnten 2008 mit Synchrotron-TXRF-Analyse Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von $0.015 \mu\text{m}$ nachweisen. Weiters beschäftigten sie sich mit dem „Bounce-off-Effekt“ auf mit Silikonöl und Vaseline beschichteten Silizium-Reflektoren. Im Zuge der Untersuchungen wurde Silikonöl als geeigneter empfunden, weil Vaseline oftmals mit Ca und Fe kontaminiert ist und das Auftragen einer dünnen homogenen Schicht eher schwierig ist. Außerdem ist der Messhintergrund bei Silikonöl kleiner, damit werden Peaks von leichteren Elementen sichtbar.

Zusätzlich wurde nachgewiesen, dass 20 Minuten Sammeln ausreichend sind, um genug Material auf den Probenträgern für die Analyse zu haben. [30]

Boman und seine Arbeitsgruppe analysieren Aerosole unter anderen Methoden auch mit TXRF. Besonders untersucht wurde die Größenverteilung der Aerosole in Göteborg. Die Größe lässt Rückschlüsse auf die Quellen zu, zum Beispiel konnte zu Silvester gezeigt werden, dass das übliche Maximum von Strontium (liegt bei ungefähr $1 \mu m$) sich in den Submikrometerbereich verschoben hatte. Das zeigt den klaren Ursprung aus den auf Strontium basierenden Salzen, die rot verbrennen, aus Feuerwerkskörpern. [31]

Wagner und Mages zeigten 2010, dass Plasmaaschen eine geeignete Methode ist um Polycarbonatfilter, mit Aerosolproben darauf, für die TXRF-Analyse aufzuschließen. Dafür sammelten sie im Februar 2008 und im April 2009 Aerosole mit einem neunstufigen PIXE-Impaktor auf Polycarbonatfiltern. Aus den Filtern schnitten sie ein Dreieck heraus und fixierten dieses mit Triton[®] X-100 auf Quarz-Reflektoren, gaben zu jeder Probe $5 \mu l$ einer Lösung mit Ga (als interner Standard) und Rb (zur Qualitätskontrolle) dazu. Danach wurden die Matrix der Filter auf den Reflektoren eine bis sieben Stunden verascht. So verringert man, im Gegensatz zum Säureaufschluss, das Risiko die Probe zu kontaminieren. [32]

Groma konnte mit Zusammenarbeit der Röntgengruppe des Atominstitutes der TU Wien den Zusammenhang von Aerosolen mit Flugzeugkraftstoffverbrennung, Straßenabrieb, Emissionen von Personenfahrzeugen, Bodenaufwirbelungen und Verbrennungsprozessen auf Grund der Größenfraktionierung und chemischen Zusammensetzung zeigen. Die Sammlungen fanden am Flughafen Ferihegy Budapest statt. Eine Sammelzeit unter 20 Minuten reichten für eine Synchrotron-TXRF aus. [33]

Einer genaueren Untersuchung der Sammelzeit auf Quarz-Reflektoren in Laborluft hat sich Andreas Windbichler im Zuge seiner Diplomarbeit gewidmet. In seiner Arbeit konnte er nachweisen, dass eine gewisse Sättigung der Probenträger auftritt, weil der „Bounce-off Effekt“, auf schon gesammelten Partikeln größer ist als auf der beschichteten Reflektor-Oberfläche. Diese Sättigung beginnt bei 5 Stunden Sammeln im Labor. Nach einer Stunde Sammelzeit erhielt er bereits Massen, die für eine TXRF-Analyse ausreichten. [34]

4 Versuchskomponenten

4.1 Verwendete Geräte

4.1.1 DekatiTM PM10 Impaktor

Bei dem DekatiTM PM10 Impaktor handelt es sich um einen dreistufigen Kaskaden-Impaktor (siehe Abb. 4.1), der so umgebaut wurde, dass die Sammlung der Partikel direkt auf Reflektoren mit 30 mm Durchmesser gesammelt werden können. Diese können wiederum direkt mit TXRF analysiert werden.

Diese drei Stufen separieren Partikel anhand ihres aerodynamischen Durchmessers (siehe Abb.4.2): [35]

- 1. Stufe: größer als 10 μm
- 2. Stufe: zwischen 2.5 und 10 μm (coarse mode)
- 3. Stufe: zwischen 1 und 2.5 μm

Alle Partikel die kleiner als 1 μm sind, werden in einem Backup Filter aufgefangen, dieser wurde während dieser Diplomarbeit wöchentlich getauscht.



(a) DekatiTM PM10 Impaktor [35] (b) Impaktorstufen einzeln (c) Quarz-Reflektor auf einem Probenhalter des Impaktors

Abbildung 4.1: Bilder des DekatiTM PM10 Impaktors

Der Impaktor bietet auch die Möglichkeit einzelne Stufen wegzulassen um einen einfacheren Aufbau zu haben, dies wurde aber in dieser Arbeit nicht verwendet. Er besteht aus robustem, rostfreiem Stahl, laut Hersteller kann man ihn somit bis 200°C aufheizen.[35]

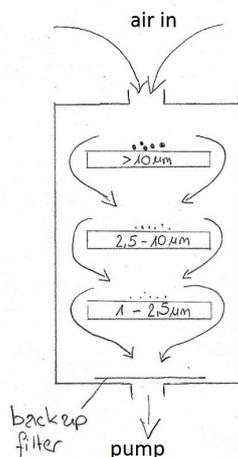


Abbildung 4.2: schematische Darstellung des Inneren des DekatiTM PM10 Impaktors

Der Durchfluss des DekatiTM PM10 Impaktors beträgt 10 l/min .

Die Partikel, die gesammelt werden, erzeugen unterschiedliche Muster: In der 1. Stufe werden die Partikel in einem zentralen Punkt gesammelt, in der 2. und 3. Stufen werden komplexere Punktmuster erzeugt, die aus entweder 14 oder 20 Punkten bestehen (siehe Abb.4.3). Diese Punktmuster sind außerhalb des Sichtbereichs des Detektors, weshalb eine spezielle Kalibrierung bzw. Lösung gefunden werden musste (siehe dazu Kapitel 5.4.1 bzw. 5.3).



(a) Punktmuster 2. Stufe (b) Punktmuster 3. Stufe auf einen Reflektor

Abbildung 4.3: Punktmuster

4.1.2 Pumpe

In dieser Arbeit wurde eine Pumpe der Firma Zambelli (DigitIso) mit folgenden Sammelparametern verwendet:

- Sammelzeit: 45 Minuten
- Saugvolumen pro Minute: 10 Liter
- gemittelte Temperatur: 21°C
- Abbruchkriterium: wenn Saugvolumen unter 8 Liter pro Minute gerät



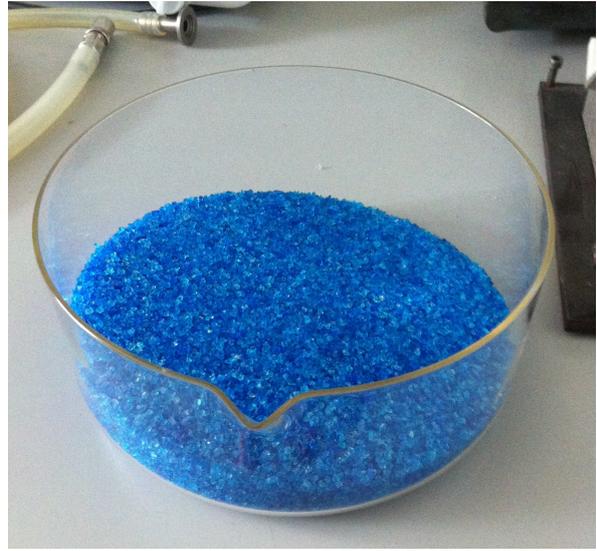
Abbildung 4.4: *Pumpe der Firma Zambelli (DigitIso)*

Um die Pumpe vor Feuchtigkeit zu schützen wurde die Luft, die vom Impaktor kam, über einen Behälter mit Silika-Gel geleitet.

Das Silika-Gel absorbiert das Wasser aus der angesaugten Luft. Anhand der Farbe lässt sich der Feuchtigkeitsgrad des Gels ablesen: umso heller es wird desto mehr Luftfeuchtigkeit wurde der Luft entzogen. Ist das Silika-Gel gesättigt, ist es hellrosa bis farblos (siehe Abb. 4.5(a)), ist es trocken, so ist es intensiv kobaltblau (siehe Abb. 4.5(b)). Um die Feuchtigkeit aus dem Gel zu ziehen, heizt man es über 24 Stunden bei 100°C in einem Muffelofen aus.



(a) feuchtes Silika-Gel



(b) trockenes Silika-Gel

Abbildung 4.5: Vergleich Silika-Gel vor und nach 24-Stunden-Trocknung

4.1.3 Atomika 8030C

Das Spektrometer „Atomika 8030C“ (Atomika, Deutschland; mittlerweile CAMECA) besitzt eine 2.5 kW Röntgenröhre (von PANalytical, Niederlande), die mit einer Molybdän/Wolfram gemischt legierten Anode ausgestattet ist, und kann Proben mit Mo- $K\alpha$, W- $L\alpha$, W- $L\beta$ oder Bremsstrahlung mit 32 und 35 keV anregen. Die Monochromatisierung erfolgt mit einem Doppel-Multilayer-Monochromator. Das Fluoreszenzsignal wird mit einem 80 mm² Si(Li) Detektor (Oxford Instruments, U.K.) aufgezeichnet. Dieser wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Um die Streustrahlung an Luftmolekülen zwischen Probe und Detektor zu reduzieren, kann die Probenkammer mit Helium gefüllt werden. Somit können Elemente bis zu Natrium (Ordnungszahl: 11), Magnesium und Aluminium in Proben detektiert werden.

Mit der hochenergetischen Bremsstrahlung können auch Elemente mit höheren Ordnungszahlen über ihre K-Linien analysiert werden.

Die Nachweisgrenze liegt im ppb-Bereich. [36]

Weiters verfügt dieses Spektrometer über einen automatischen Probenwechsler.



Abbildung 4.6: *Atomika 8030C*

4.1.4 Multilayer-Monochromator

Der Multilayer Monochromator ist ein Gerät, das optisch eine bestimmte Wellenlänge aus einer polychromatischen Strahlung isoliert. Im Falle der Röntgenfluoreszenzanalyse emittiert die Röntgenröhre einen Strahl mit einem breitem Spektrum an Wellenlängen: kontinuierlich verteilte Bremsstrahlung, sowie die charakteristischen Linien der Anode. Allgemein wird der Strahl an einem geeigneten Multilayer-Monochromator in einem geeigneten Winkel bragg-reflektiert. Die Röntgenstrahlen dringen in den Multilayer-Monochromator ein und werden somit an der Oberfläche und den vielen Schichten des Multilayer-Monochromators reflektiert. Die Weglänge des Strahles hängt von dem Reflexionspunkt innerhalb des Multilayer-Monochromators ab. Dadurch kommt es zu Interferenz der Strahlen, aufgrund der vielen unterschiedlichen Streckendifferenzen handelt es sich fast nur um destruktive Interferenz. Die einzige Ausnahme ist jene Wellenlänge, die in dem gegebenen Winkel die Bragg-Bedingung erfüllt, diese interferiert konstruktiv.

Für die Anregung der Probe via TXRF verwendet man idealerweise einen monochromatischen Strahl. Das verkleinert den Hintergrund des Spektrums.

Im Spektrometer Atomika 8030C werden mit dem Multilayer alle Wellenlängen außer der $K\alpha$ -Linie von Molybdän unterdrückt.

Der Multilayer Monochromator besteht aus 100 Schichten, die jeweils 4 nm dick sind. Die Schichten bestehen abwechselnd aus Molybdän und Silizium.

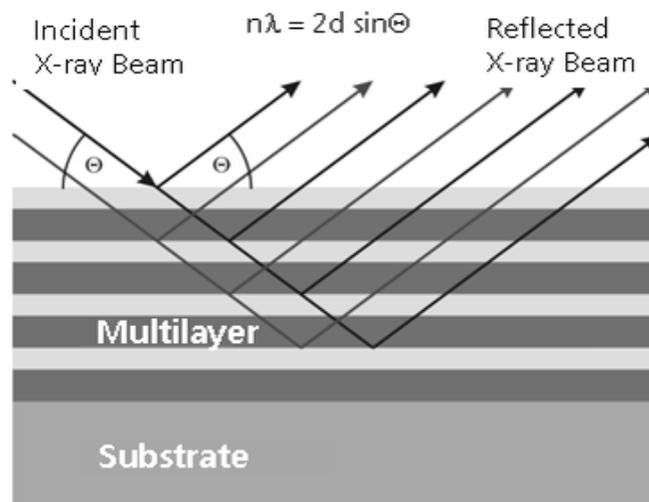


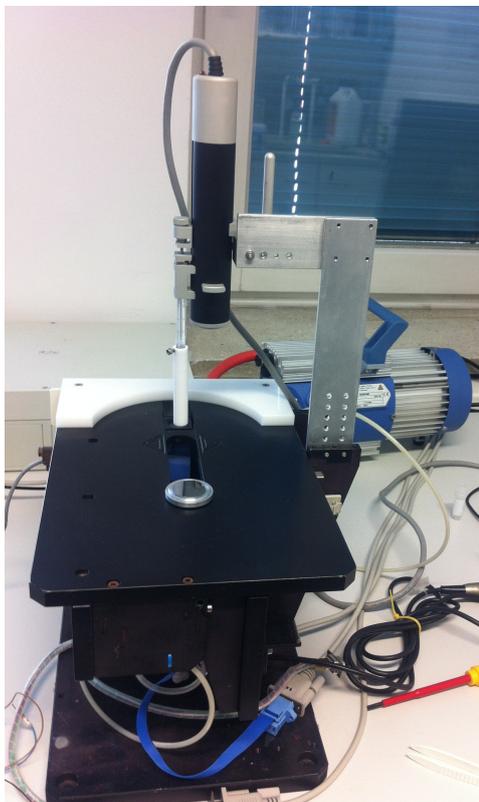
Abbildung 4.7: Skizze eines Multilayer-Monochromators [37]

4.1.5 Nanoliter-Applikationseinheit

Die Nanoliter-Applikationseinheit wurde von Franziska Stadlbauer im Rahmen ihrer Diplomarbeit [38, 2010] gebaut und von Josef Prost im Zuge seiner Diplomarbeit verbessert [39, 2012]. Mit Hilfe dieser Einheit lässt sich ein genau definiertes Volumen an Flüssigkeiten auf Reflektoren aufbringen. Weiters kann der Ort durch Schrittmotoren über einen gegebenen Radius r und einen Winkel ϕ genau angefahren werden.

Die Applikationseinheit besteht aus einer Spritze die maximal 9000 nl aufnehmen und diese mit Hilfe eines Controllers wieder abgeben kann.

Um Verunreinigungen zu verhindern, wird die Flüssigkeit in auswechselbare PTFE-Röhrchen aufgesogen (siehe Abb. 4.8(b)), die durch einen umgebenden Teflonzylinder stabilisiert werden.



(a) Einheit



(b) PTFE-Röhrchen und Spritze in die die Lösung aufgenommen wird

Abbildung 4.8: *Die Nanoliter-Applikationseinheit*

4.1.6 Plasmaäscher

Während dieser Diplomarbeit wurde mit einem Plasmaäscher des Typs PT 7150 von VG Microtech UK gearbeitet.



Abbildung 4.9: der Plasmaäscher

Ganz allgemein wird in einem Plasmaäscher ein Plasma zur Reinigung oder Beschichtung von Oberflächen erzeugt.

Was ist Plasma? Wird einem Gasgemisch kontinuierlich Energie zugeführt, erhöht sich die Temperatur und es wird ab einem bestimmten Energielevel die bestehende Atomhülle aufgebrochen und es entstehen geladene Teilchen (negativ geladene Elektronen und positiv geladene Ionen). Dieses Gemisch wird als Plasma bezeichnet. Die Ionisation beginnt mit dem Zusammenstoß eines Elektrons mit einem Molekül oder Atom des Restgases. Ein weiteres Elektron wird aus dem Molekül geschlagen. Das Molekül wird zum positiv geladenen Ion und bewegt sich zur Kathode. Das Elektron fliegt zur Anode und trifft dabei weitere Moleküle. Die beschleunigten Kationen setzen aus der Kathode zahlreiche Elektronen frei. Dieser Vorgang setzt sich lawinenartig fort, bis das Gas ionisiert ist. Verschiedene Stoßprozesse führen zur Lichtemission und haben je nach Gas ein anderes Farbspektrum. Diese elektrische Gasentladung bleibt solange bestehen wie die Energiezufuhr erhalten wird.

Zur Reinigung nützlich sind folgende Eigenschaften des Plasmas:

- die Ionen im Plasma schlagen quasi den Schmutz von der Oberfläche
- die angeregten Elektronen sind chemisch reaktionsbereit, zum Beispiel in Form von oxidierenden Radikalen
- der UV-Anteil im Plasma bricht Kohlenstoffketten auf, die sich dann leichter lösen

4.2 Wahl der Reflektoren

Die Wahl der Reflektoren, auf denen direkt gesammelt wird, ist eine wichtige. Die Anforderungen durch die Messmethode mit TXRF sind:

- die Oberfläche muss eben sein und eine sehr geringe Rauigkeit aufweisen
- das Material, aus dem der Reflektor besteht, ist im Spektrum sichtbar → sollte deshalb nicht aus einem zu erwartenden Element der Probe sein
- die Reflektoren müssen verlässlich reinigbar sein
- die Reflektoren müssen, wenn dies nötig ist, dem Plasmaätscher standhalten

4.2.1 Quarz-Reflektoren

Es handelt sich hierbei um 30 mm breite und 5 mm dicke Quarz Reflektoren, die weitgehend durchsichtig sind.

Vorteile	Nachteile
glatte Oberfläche	bestehen aus Silizium-Dioxid, zählt zu den Erdkrusten-Elementen dh. man verliert Information über Silizium-Gehalt in der Probe
robust (sowohl gegenüber Dekon90, als auch Plasmaätscher)	
fast durchsichtig → Verschmutzung sichtbar	

Tabelle 4.1: *Eigenschaften von Quarz-Reflektoren*

4.2.2 Glassy-Carbon

Bei Glassy-Carbon-Reflektoren handelt es sich um tiefschwarze runde Scheiben mit einem Durchmesser von 30 mm. Diese bestehen aus Glaskohlenstoff, welcher industriell hergestellt wird. Es wird purer Kohlenstoff mit den Eigenschaften von Glas, Keramik und Graphit vereint. Glassy-Carbon zeichnet sich durch seine extreme Stabilität aus. Aber es zeigte sich, dass beim Reinigungsvorgang das Dekon90 die Reflektoren angriff und teilweise auflöste. Diese Auflösung wurde sichtbar durch schwarze Spuren an Tüchern und Händen.

Vorteile	Nachteile
Silizium und Aluminium messbar, wenn sie in der Probe enthalten sind	Oberfläche oft zerkratzt
	anfangs sehr verunreinigt
	während Putzprozedur greift Dekon90 die Oberfläche der Reflektoren an
	sind nicht veräschbar, deutliche Veränderung der Oberfläche schon nach 15 Minuten im Plasmaäscher

Tabelle 4.2: *Eigenschaften von Glassy-Carbon-Reflektoren*

4.3 Bounce-Off Effekt

Der Luftstrom, der durch den Impaktor gezogen wird, fließt an den Probenträgern vorbei. Die in der Luft enthaltenen Partikel sollten am besten alle auf der Oberfläche der Probenträger hängen bleiben. Dies ist aber nicht immer der Fall, da die kinetische Energie der Teilchen in elastische und inelastische Deformationsenergie umgewandelt wird. Dieses Nicht-Haften-Bleiben kann auf unterschiedlichen Gründen basieren:

- Das Partikel kann einfach wieder von der Oberfläche abprallen und so von der Luft wieder mitgenommen werden.
- Beim Aufprall kann das Partikel in mehrere Teile zerbrechen.
- Es kann beim Aufprall andere Teilchen von der Oberfläche schlagen und so kommt ein bereits absorbiertes Teilchen wieder in den Luftstrom.

Um den „Bounce-off“-Effekt zu minimieren sollten die Oberflächen der Probenträger möglichst weich und energieabsorbierend sein, dies erreicht man am besten durch Beschichtung mit Ölen oder Fetten.

Die Umwandlung der kinetischen Energie in elastische und inelastische Deformationsenergie wird im Elektronenmikroskop (SEM) gut sichtbar, siehe Abbildung 4.10.

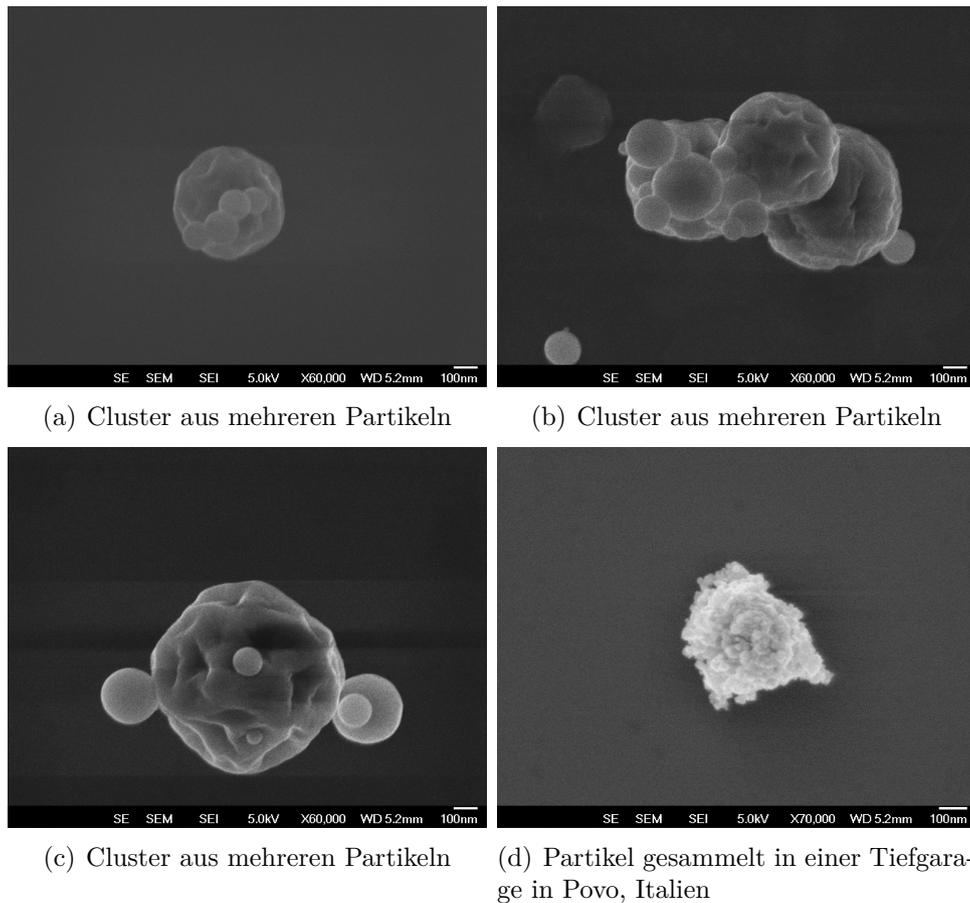


Abbildung 4.10: *Aufnahmen via Elektronenmikroskop*

In der Abbildung 4.10 (a)-(c) handelt es sich um künstlich erzeugte Standardaerosolpartikel im Labor von Paolo Lazzeri (APPA – Agenzia Provinciale per la Protezione dell’Ambiente). Sie wurden mit einem Ultraschallvernebler generiert, der durch einen schwingenden Piezokristall die Partikelgröße bestimmt. Die abgebildeten Partikel befinden sich in der Stufe C des SIOUTAS-Impaktors ($500\text{ nm} - 1\mu\text{m}$).

Anfänglich sind die Standardaerosolpartikel sphärisch, aber man kann im SEM deutlich tiefe Krater erkennen. Weiters ist auch noch erwähnenswert, dass sich Partikelcluster bilden.

In Abbildung 4.10 (d) ist ein Partikel aus der Tiefgarage aufgenommen [SIOUTAS-Impaktor Stufe B ($1\mu\text{m} - 2.5\mu\text{m}$)].

5 Aerosolsammlungen

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde eine einmonatige Sammelkampagne am Dach des Atominstutes der TU Wien durchgeführt. Auf den genauen Ablauf, die Überlegungen, Lösungsansätze und Ergebnisse soll hier im Näheren eingegangen werden.

5.1 Aufstellungsort

Für den Aufstellungsort der Monatsmessreihe der Aerosole wurde das Dach des Atominstut der TU Wien gewählt. Dieses befindet sich in der Stadionallee 2 im 2. Wiener Gemeindebezirk. Es handelt sich hier also um ein städtisches Gebiet. Direkt vor dem Institut befindet sich eine stark befahrenen Straße (Schüttelstraße) und 500 m entfernt ist der Knoten Prater, ein großes Autobahnkreuz. 2,5 km südöstlich befindet sich das Kraftwerk Simmering, das aus Gas-, Öl- und Biomasse-Verbrennung Strom erzeugt. In derselben Richtung nur 8,5 km entfernt ist die Raffinerie Schwechat. In nordwestlicher Richtung befindet sich primär Stadtgebiet mit Ausnahme des Praters (nördlich des Atominstutes). Genauer Umgebungsplan siehe Abb. 5.1 und 5.2.



Abbildung 5.1: Umgebung des Atominstuts der TU Wien in südöstliche Richtung [40]

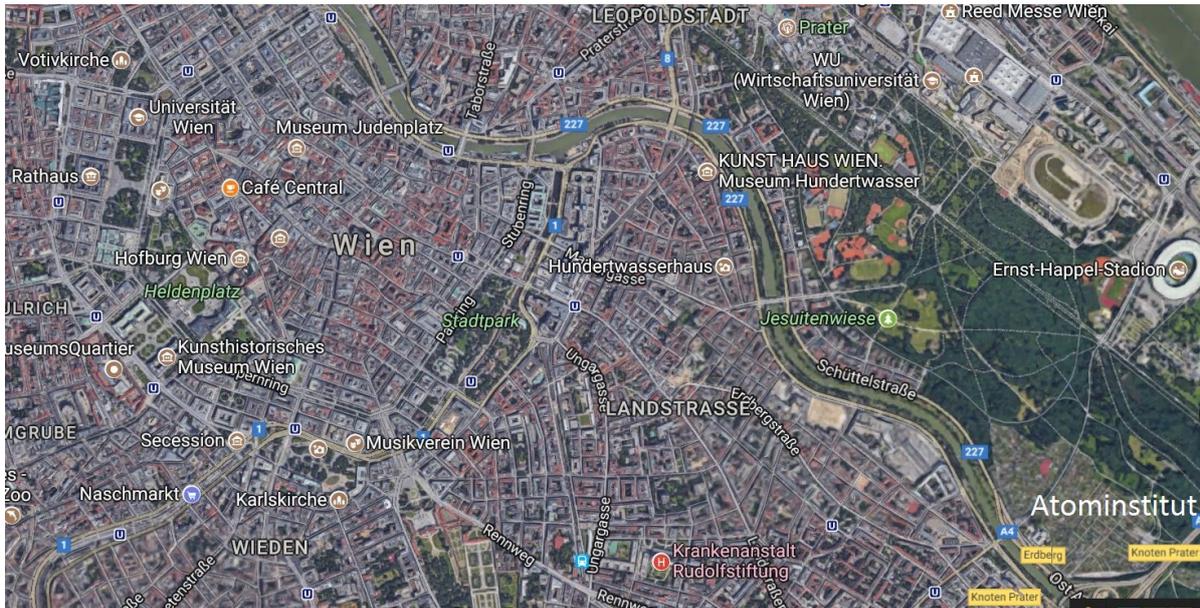


Abbildung 5.2: Umgebung des Atominstituts der TU Wien in nordwestliche Richtung [40]

Am Institut selbst wurde der Impaktor auf dem Dach angebracht, wo dieser frei stehen konnte. Die Pumpe wurde über einen Schlauch durch ein Fenster in den Dachboden angeschlossen. Für Tage mit Niederschlag wurde eigens ein Kunststoffzylinder angefertigt, der den Impaktor vor Feuchtigkeit schützt ohne dass die Luftzufuhr beeinträchtigt wird.

Die Sammlung muss mit einem Durchfluss von 10 Litern Luft pro Minute durchgeführt werden, da die Cut-off-Durchmesser der einzelnen Stufen vom Durchfluss abhängig sind. Das Durchflussvolumen wird von der Pumpe automatisch geregelt.

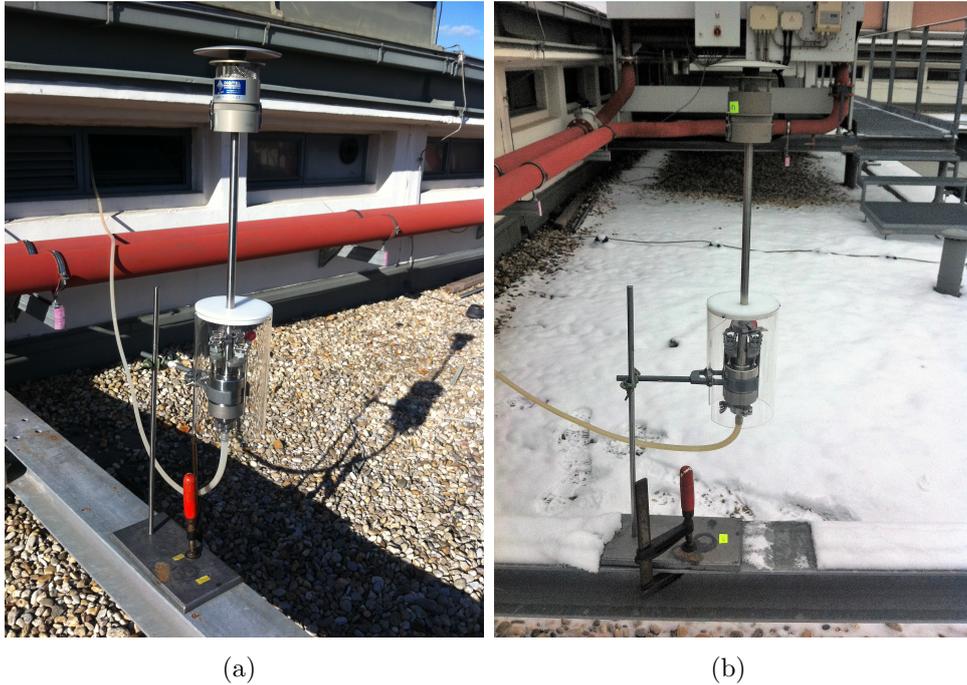


Abbildung 5.3: Aufbau am Dach des Atominstutes der TU Wien

5.2 Zeitlicher Rahmen der Sammelkampagne

Es wurden im Zeitraum von 11. Jänner 2017 bis 26. Jänner 2017 59 Sammlungen durchgeführt und im Zeitraum von 13. Februar 2017 bis 16. Februar 2017 17 Sammlungen. Täglich waren es zwischen 5 und 7 Sammlungen zwischen 10:00 und 17:00 MEZ zu je 45 Minuten.

Um zu Überprüfen welche Zeit sinnvoll ist wurden zwei Testsammlungen durchgeführt und auf Literatur und frühere Tests zurückgegriffen (zum Beispiel auf die Diplomarbeit von Andreas Windbichler [34] oder auf die Arbeit von Fittschen et al. [30]).

Bereits nach 20 Minuten sind genug Partikel auf den Probenträgern gesammelt, sodass man diese sehr gut mit TXRF analysieren kann, siehe Abbildung 5.4. Um eine stündliche Auflösung umzusetzen wurden 45 Minuten als Sammelzeit gewählt.

Die 20 minütigen Testsammlungen fanden am 12. Oktober 2016 um 12:30-12:50 und um 13:40-14:00 statt. Der Versuchsaufbau war vollkommen identisch zu dem der Sammelkampagne.

Quantifiziert wurden die Spektren der Sammlungen mit der unten beschriebenen Kalibrierung (siehe 5.4.1). Als Beispiel für ein Spektrum siehe Abschnitt 5.5.1.

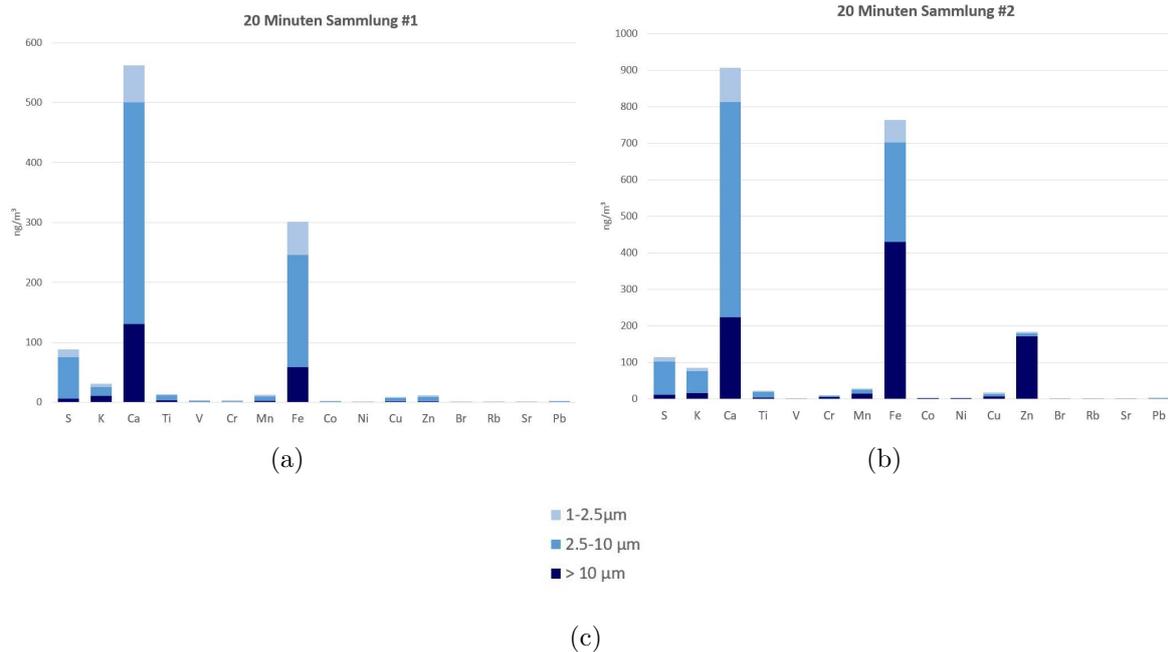


Abbildung 5.4: *Ergebnis nach 20 Minuten Sammeln*

Dargestellt sind die Partikel-Masse der einzelnen Elemente pro Kubikmeter Luft. Dunkelblau stellt die Partikel-Konzentration in der größten Stufe ($> 10 \mu m$) des DekatiTM Impaktors PM 10 dar, blau stellt die Elementkonzentration in der mittlere Stufe ($2.5-10 \mu m$) und hellblau die in der kleinsten Stufe ($1-2.5 \mu m$) dar.

5.3 Ablauf der Messkampagne

5.3.1 Vorbereitung der Probenräger zur Sammlung

Reinigung der Probenräger Bevor man auf den Probenrägern, es handelt sich hierbei um Quarz-Reflektoren, mit dem DekatiTM PM10 Impaktor sammeln kann, muss man sicherstellen, dass diese sauber sind. Somit beginnt man mit einer Putzprozedur, die vor jeder Sammlung mit allen verwendeten Reflektoren durchgeföhrt worden ist. Zuerst gibt man auf die Oberfläche der Reflektoren einen Tropfen Decon90. Hierbei handelt es sich um ein Gemisch aus anionischen und nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln, Stabilisierungsmitteln und Alkalien in einer wässrigen Base. Nach einer Einwirkzeit von ungefähr 10 Minuten wird diese Lösung von den Reflektoren mit tridestilliertem Wasser und Aceton (C_3H_6O) gewaschen.

Anschließend werden die Reflektoren in eine Halterung aus Teflon gesteckt und in einer Mischung aus 20 ml Decon90 und 300 ml Wasser auf eine Heizplatte gestellt. Dies sollte ungefähr eine viertel Stunde vor sich hin köcheln (Abb. 5.5). Diese Lösung wurde in einem 1 Liter Becherglas gemischt, das vorher wiederum mit tridestilliertem Wasser und

Aceton ausgespült wurde. Dieses Ausspülen macht man am besten so, dass man das Gefäß verkehrt herum hält, damit die Flüssigkeiten gleich wieder hinausrinnen können.

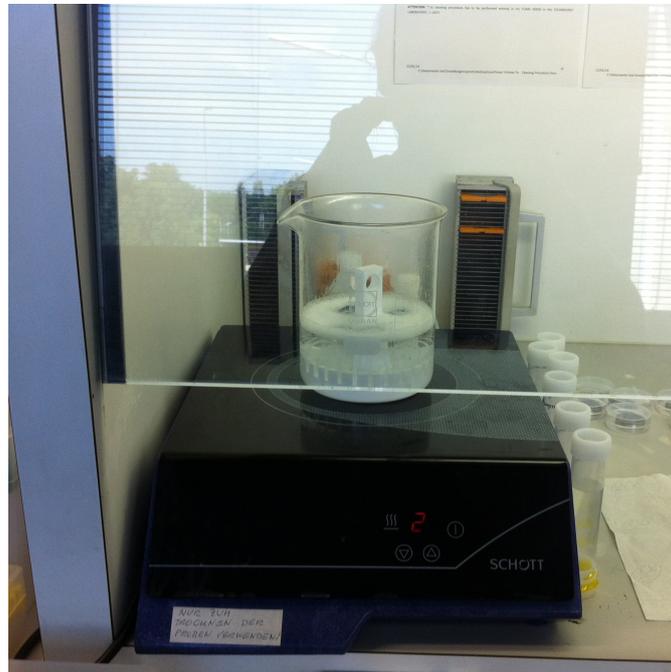


Abbildung 5.5: *Dekon90-Wassergemisch beim Köcheln*

Danach wurden die Reflektoren samt dem Ständer in verdünnter Salpetersäure (69% HNO_3) in einem Ultraschallbad für etwa 15 Minuten auf ungefähr $70^\circ C$ erhitzt. Das Ultraschallbad ist von der Firma Elma. Wichtig dabei ist, dass man dies unter einem geeigneten Säureabzug macht, da sich NO_x Gase bilden, die giftig sind. Danach werden die Reflektoren in der Teflon-Halterung noch einmal mit tridestilliertem Wasser und Aceton abgespült.

Ist der Reinigungsvorgang beendet, werden alle Reflektoren mit der TXRF-Einheit auf Sauberkeit gemessen, hierfür genügen 300 Sekunden Messzeit.

Beschichtung Ist ihre Reinheit dadurch bestätigt, werden die Reflektoren gegen den Bounce-Off Effekt, siehe 4.3, entweder mit einem Gemisch aus Vaseline und Petrol-Ether oder Silikonöl beschichtet.

Um die Effizienz der unterschiedlichen Beschichtungen herauszufinden, wurden im Zuge dieser Arbeit, 17 Sammlungen im Februar 2017 durchgeführt, (siehe dazu Kapitel 5.5.3)

Interner Standard Nach der Aerosolpartikel-Sammlung wird mit der Nanoliter - Applikationseinheit $5 \mu l$ Yttrium zentral auf den Reflektor aufgebracht. Generell sollte

der interne Standard dieselbe Geometrie wie die Probe aufweisen, das ist bei der größten Stufe der Fall, nicht aber bei den beiden kleineren Stufen, da diese ein komplexes Punktmuster produzieren. Da es aber nicht mit tolerierbarem Aufwand realisierbar ist den internen Standard über alle Punkte gleich zu verteilen, wird er zentral aufgebracht, da der Fehler, der dadurch entsteht, gering ist. Zusätzlich wurde er für alle Proben reproduzierbar aufgebracht und damit sind diese vergleichbar.

Folienring Die Sammlungen wurden, wie später beschrieben wird, abwechselnd mit und ohne Abdeckung durch einen Ring durchgeführt. Diese Ringe wurden vor jeder Verwendung gründlich gereinigt.

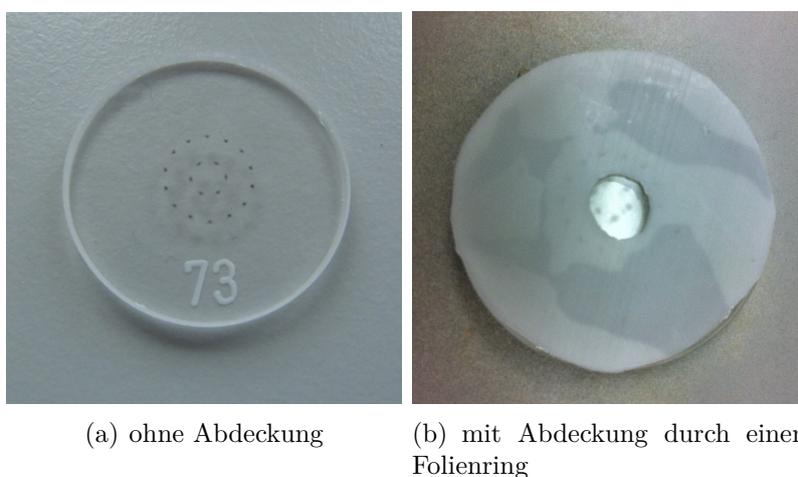


Abbildung 5.6: *Reflektoren mit Partikel*

5.3.2 Vorbereitung der Probenträger zur Messung via Plasmaveraschung

Ziel des Plasmaveräschers (Abb. 4.9) ist es die organische, streuende Matrix von der Oberfläche der Reflektoren zu entfernen und somit einen geringeren Hintergrund in den gemessenen Spektren zu bekommen, dadurch wird die Nachweisgrenze niedriger. Als weitere Folge sinkt die Gefahr, dass der Probenträger nach dem Anpressen an die Detektorvorrichtung im Spektrometer auf Grund der Vaseline kleben bleibt und womöglich so die darauffolgende Probe zerstört. Einerseits kann es passieren, wenn sich die Probe nicht rechtzeitig aus der Messposition löst, dass die nächste Probe von unten an die alte angepresst wird und somit zerstört ist oder andererseits wenn sich die hängengebliebene Probe von selbst zu spät löst, die zwei Proben im Ladelöffel zusammenstoßen.

Die Proben werden in einer Vakuumkammer auf eine Glasschiene gelegt, die vor der Benutzung mit einer Decon90 Mischung, tridestilliertem Wasser und Aceton gereinigt wurde. Der Primärdruck aus der Sauerstoff Gasflasche beträgt 400 *mbar*, der Druck in der Kammer wird zuerst durch eine Pumpe auf rund $6 - 8 \times 10^{-2}$ *mbar* herabgesetzt,

dann wird das Ventil vom Sauerstoff geöffnet und der Druck steigt wieder auf ca 2×10^{-1} mbar. Die Kammer wird mit Radiofrequenz (RF) bestrahlt und man regelt langsam den POWER Schalter nach oben. Ziel hierbei ist, dass die reflektierte Leistung möglichst gering ist, das bedeutet, dass die meiste Energie pro Zeiteinheit zur Ionisierung der Gas-moleküle beiträgt und somit den Plasmazustand weiter ankurbelt. Nun kann man noch die gewünschte Zeit einstellen und das Gerät arbeiten lassen.

In dieser Arbeit wurden die Proben je 30 Minuten verascht, um die Vaselineschicht von den Reflektoren zu beseitigen. Proben die im Februar auf Silikonöl gesammelt wurden, wurden nicht verascht.

Die sichtbaren Überreste der Vaseline sollten nach 30 Minuten im Plasmaäscher von den Probenträgern verschwunden sein, wenn dies nicht der Fall ist, kann man den Plasmaaschvorgang wiederholen. Es ist aber klar, dass zu viel Vaseline auf den Reflektor aufgebracht wurde und somit die ursprüngliche Schicht an Vaseline zu dick war. Dieses Problem lässt sich im Vorhinein gut lösen, indem man darauf achtet, dass die Lösung auf dem Reflektor gleichmäßig, durch hin- und herschwenken, verteilt wird. Weiters wenn die Lösung schon zu dickflüssig geworden ist, da bereits viel Petrol-Ether verdunstet ist, sollte entweder die Lösung verdünnt oder eine neue angesetzt werden.



Abbildung 5.7: *Reflektoren im Plasma während des Plasmaaschvorgangs*

5.3.3 Messung via TXRF

Die Proben wurden im Zuge dieser Arbeit am Spektrometer „Atomika 8030C“ (siehe Kapitel 4.1.3) zu je 1000 Sekunden gemessen und anschließend mit „AXIL“ quantifiziert. Die Probe wurde mit Molybdän- $K\alpha$ bei 50 *keV* und 47 *mA* angeregt. Es wurde mit „AXIL“ quantifiziert, da sich diese Software zur der hier erwünschten Quantifizierung gut eignet, auf Grund ihrer übersichtlichen Auswertung und Darstellung der Messdaten im Gegensatz zu der von „Atomika 8030C“ mitgelieferten Software.

5.3.4 Konklusion zur Wahl der Reflektoren

In dieser Arbeit wurden Quarz-Reflektoren mit Glassy-Carbon-Reflektoren verglichen, Gegenüberstellung siehe Abschnitt 4.2.

Die Wahl fiel auf Quarz-Reflektoren. Diese sind wesentlich besser geeignet als Glassy-Carbon-Reflektoren. Der einzige Nachteil ist, dass jegliche Information über den Silizium-Gehalt der Probe verloren geht. Silizium zählt zu den sogenannten „crystal elements“ (siehe Abschnitt 3.3.1) und wäre deshalb nicht uninteressant zu quantifizieren.

5.4 Besondere Betrachtung des Punktmusters des DekatiTM PM10 Impaktors

Der DekatiTM PM10 Impaktor erzeugt bei der Sammlung in den Stufen, die die Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser mit $2,5\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$ und $1\mu\text{m} - 2,5\mu\text{m}$ sammeln, zwei unterschiedliche Punktmuster. Um hierbei eventuelle Abschattungs- oder Wechselwirkungsprozesse in der quantitativen Analyse zu berücksichtigen, wurden gewisse Lösungsansätze untersucht.



Abbildung 5.8: *Punktmuster der 2 kleineren Stufen. Links: Partikelgröße $2,5\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$; Rechts: Partikelgröße von $1\mu\text{m} - 2,5\mu\text{m}$*

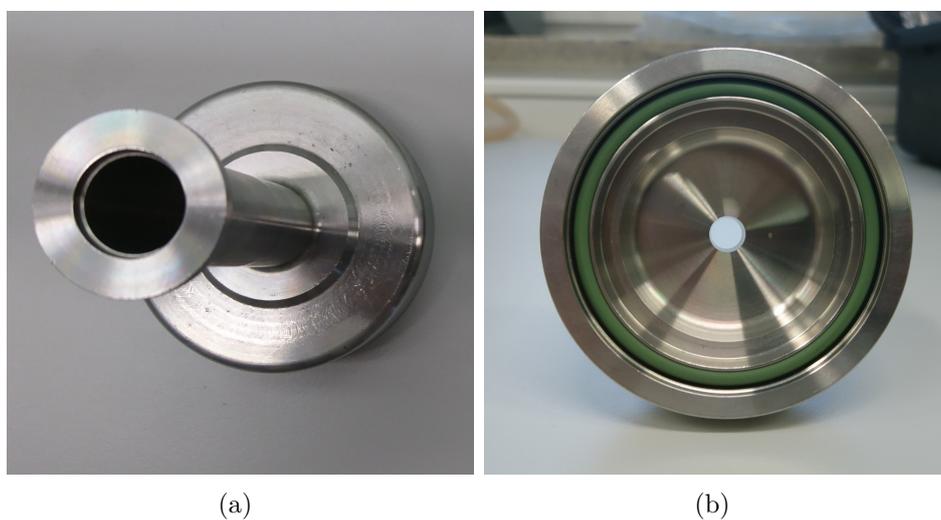


Abbildung 5.9: *Zentraler Punkt der größten Stufe für Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser größer $10\mu\text{m}$*

5.4.1 Kalibrierung des Punktmusters

Wie schon in Kapitel 2.4.3 erwähnt, kann man mit Hilfe einer Kalibrierung die Elemente in einer Probe quantitativ analysieren.

Auf Grund der 3 unterschiedlichen geometrischen Probenformen der drei Impaktorstufen, müssen auch drei unterschiedliche Kalibrierungen durchgeführt werden.

Hierfür wurde eine Standardlösung, mit bekannten Konzentrationen, in den speziellen Punktmustern mit Hilfe der Nanoliter-Applikationseinheit auf Reflektoren aufgebracht.

Die Reflektoren wurden, bevor die Multielement-Lösung aufgebracht wurde, in derselben Art und Weise wie später bei den Sammlungen, nach der Überprüfung ihrer Reinheit, mit $10\mu\text{l}$ eines Gemisches aus Vaseline und Petrol-Ether beschichtet. Diese Beschichtung verhindert das Zerrinnen der Tropfen auf der Reflektor-Oberseite.

Zur Kalibrierung der Elemente, deren $K\alpha$ -Linien gut im Spektrum sichtbar sind, wurde ein Multielement-Standard (Bernd Kraft GmbH, Duisburg [41]) mit folgenden Elementen gewählt:

Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se & Sr

Zur Kalibrierung der Elemente mit höherer Ordnungszahl wurde eine eigene Lösung mit folgenden Elementen zusammengemischt:

Sn, Ba, Gd, Au & Pb

Die Lösungen wurden in den Konzentrationen 10 ppm , 5 ppm , 2 ppm & 1 ppm aufgebracht. Als bekannter Referenzwert wurde Yttrium gewählt. Dieser wurde erst nach dem vollständigen Trocknen des Punktmusters, welches in der Flow hood stattfand, in die Mitte des Reflektors hinzugefügt. Genaue Massen siehe Tabelle 5.3, 5.4 und 5.5.

Die mittlere Stufe besteht aus 4 inneren Punkten und 10 äußeren. Pro Punkt wurden je 500 nl der jeweiligen Lösung aufgebracht.

Die kleinste Stufe besteht aus 6 inneren Punkten und 14 äußeren. Hier wurden pro Punkt 400 nl aufpipettiert.

Um das Punktmuster nachzupipettieren wurden die Punkte aus den Tabellen 5.1 & 5.2 mit der Nanoliter-Applikationseinheit angefahren.



Abbildung 5.10: Nanoliterapplikationseinheit beim Aufbringen der Kalibrierstandards im Punktmuster

Radius r [mm]	Winkel ϕ [°]
1.75	0
1.75	90
1.75	180
1.75	270
4.5	0
4.5	36
4.5	72
4.5	108
4.5	144
4.5	180
4.5	216
4.5	252
4.5	288
4.5	324

Tabelle 5.1: Punktmuster der Stufe 2.5 bis $10\mu\text{m}$

Radius r [mm]	Winkel ϕ [°]
1.75	0
1.75	60
1.75	120
1.75	180
1.75	240
1.75	300
4.5	0
4.5	25.7
4.5	51.4
4.5	77.1
4.5	102.8
4.5	128.5
4.5	154.2
4.5	179.9
4.5	205.6
4.5	231.3
4.5	257
4.5	282.7
4.5	308.4
4.5	334.1

Tabelle 5.2: Punktmuster der Stufe 1 bis $2.5\mu\text{m}$

Bevor die Kalibrierproben am Spektrometer „Atomika 8030C“ gemessen werden können, muss die streuende Matrix der Vaseline im Plasmaäschler entfernt werden. Danach wurde jede Probe 1000 Sekunden gemessen.

Um auf die Kalibriergeraden zu kommen, misst man die Intensitäten der Proben und dividiert diese durch die relative Sensitivity des Standards (siehe Formel 11 & 12). Weiters trägt man dies über die bekannten Konzentrationen auf. Ein paar Beispiele sind in Abbildung 5.11 zu sehen.

$$relative\ Sensitivity_{Element} = \frac{Peakfläche_{Element}}{Sensitivity_{Standard}} \quad (11)$$

$$Sensitivity_{Standard} = \frac{Peakfläche_{Yttrium}}{5\ ng \cdot 1000\ sek} \quad (12)$$

In blau ist jeweils die Kalibrierkurven für die größte Stufe dargestellt, Grün stellt die mittlere Stufe dar und gelb die kleinste. Die Punkte sind die berechneten relativen Sensitivities und die durchgezogene Linie entspricht der Ausgleichsgeraden.

In Abbildung 5.11 zeigen sich unterschiedliche Steigungen der Kalibriergeraden, dh. Sensitivities, dies ergibt sich, da der Detektor auf Grund der unterschiedlichen Muster unterschiedliche Anteile der Massen auf den Reflektoren wahrnimmt.

In der Stufe „>10 μm “ wird die gesamte Masse vom Detektor wahrgenommen, 1 : 1.

In der Stufe „2.5-10 μm “ nimmt der Detektor 4 von 14 Punkten vollständig wahr, das entspricht dem Anteil $4 : 14 = 1 : 3.5$ der Masse.

In der Stufe, die die kleinsten Partikel sammelt, „1-2.5 μm “ nimmt der Detektor 6 von 20 Punkten vollständig wahr, damit den Anteil $6 : 20 = 1 : 3.\bar{3}$.

Das heißt durch die unterschiedliche Probengeometrie ergeben sich unterschiedliche Sensitivities und somit unterschiedliche Steigungen der Kalibriergeraden.

Bernd-Kraft Multielementstandard						
gewünschtes Verhältnis [ppm]	Lösung [ppm]	Lösung [ng]			Y [ppm]	Y [ng]
10	8,99	17,99			5,11	10,21
5	4,28	8,55			4,99	9,99
2	1,38	2,76			5,2	10,41
Kalibrierung für Elemente mit höherer Ordnungszahl						
gewünschtes Verhältnis [ppm]	Sn [ng]	Ba [ng]	Gd [ng]	Au [ng]	Pb [ng]	Y [ng]
10	21,9	20,4	20,4	20,9	20,4	20,5
5	11,2	10,4	10,4	10,7	10,4	10,4
2	4,43	4,22	4,11	4,23	4,12	4,13

Tabelle 5.3: genaue Massenangabe der Kalibrierung des Punktmusters der Stufe $>10 \mu m$

Bernd-Kraft Multielementstandard						
gewünschtes Verhältnis [ppm]	Lösung [ppm]	Lösung [ng]			Y [ng]	
10	10	70			5	
5	4,74	33,2			5	
2	1,52	10,64			5	
1	0,99	6,96			5	
Kalibrierung für Elemente mit höherer Ordnungszahl						
gewünschtes Verhältnis [ppm]	Sn [ng]	Ba [ng]	Gd [ng]	Au ⁵ [ng]	Pb [ng]	Y [ng]
5	47,9	44,6	44,5	-	44,3	5
2	15,3	14,3	14,3	-	14,3	5
1	7,71	7,18	7,17	-	7,17	5

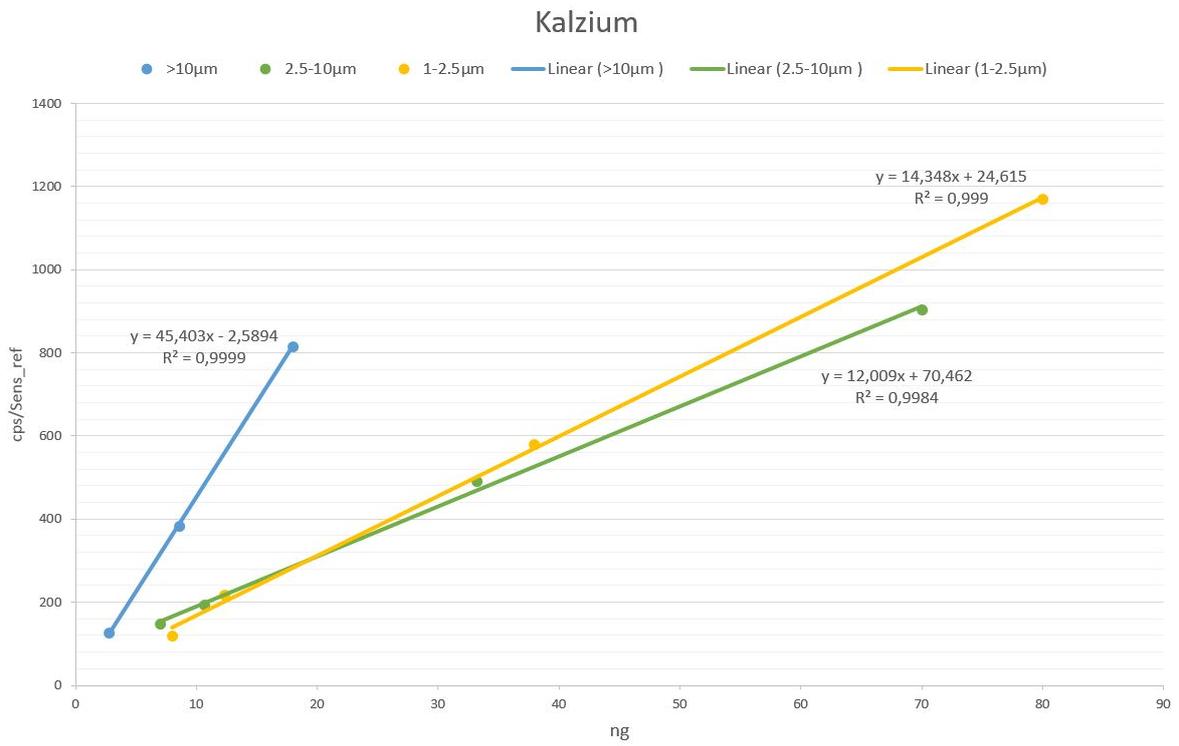
Tabelle 5.4: genaue Massenangabe der Kalibrierung des Punktmusters der Stufe 2.5-10 μm

⁵Die Intensitäten von Gold erwiesen sich als sehr variabel, dies lässt auf eine inhomogene Verteilung innerhalb der Lösung schließen. Folglich wurde Gold aus der Kalibrierung für die komplizierteren Punktmuster der Stufen 1-2.5 und 2.5-10 μm herausgenommen.

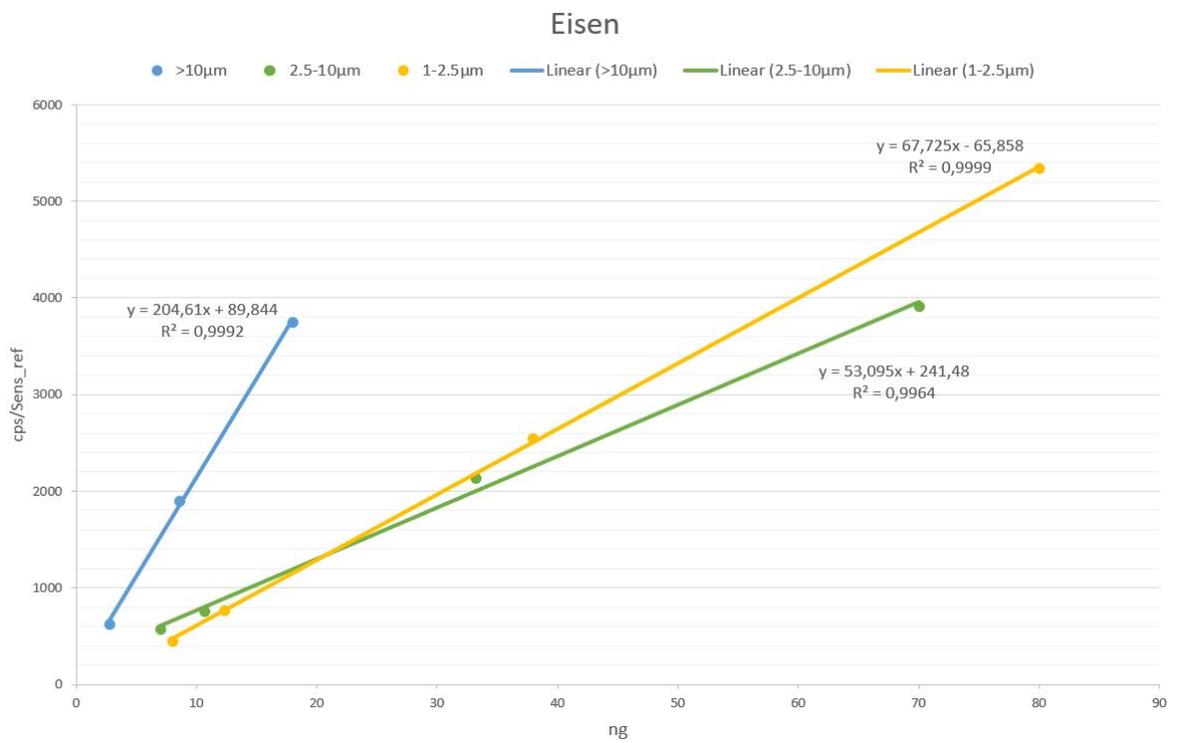
Bernd-Kraft Multielementstandard						
gewünschtes Verhältnis [ppm]	Lösung [ppm]	Lösung [ng]			Y [ng]	
10	10	80			5	
5	4,74	37,9			5	
2	1,52	12,3 ⁶			5	
1	0,99	7,96			5	
Kalibrierung für Elemente mit höherer Ordnungszahl						
gewünschtes Verhältnis [ppm]	Sn [ng]	Ba [ng]	Gd [ng]	Au ⁵ [ng]	Pb [ng]	Y [ng]
5	54,7	50,9	50,9	-	50,9	5
2	17,5	16,3	16,3	-	16,3	5
1	8,81	8,21	8,19	-	8,19	5

Tabelle 5.5: genaue Massenangabe der Kalibrierung des Punktmusters der Stufe 1-2.5 μm

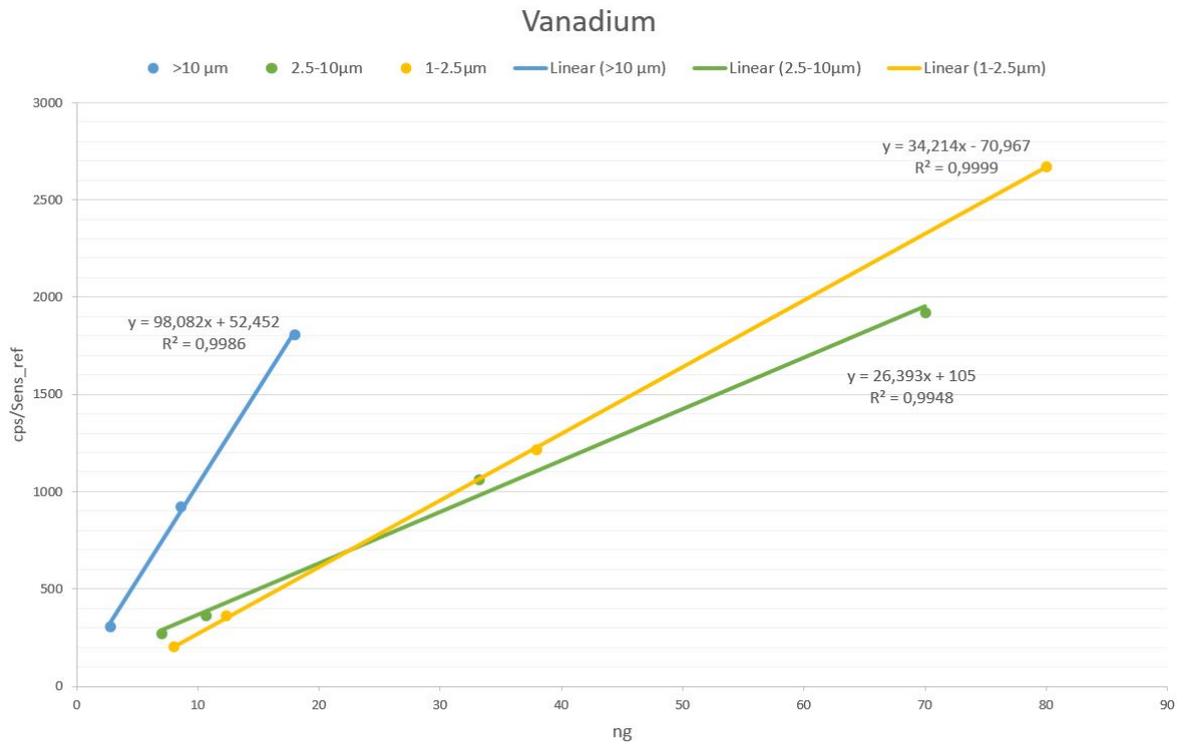
⁶Bei der Kalibrierung des Punktmusters der Stufe 1-2.5 μm wurde beim ersten Tropfen der 2 ppm Konzentration 500 nl im Gegensatz zu den restlichen Punkten mit 400 nl aufgebracht, deshalb die Massenkorrektur von zusätzlichen 100 nl.



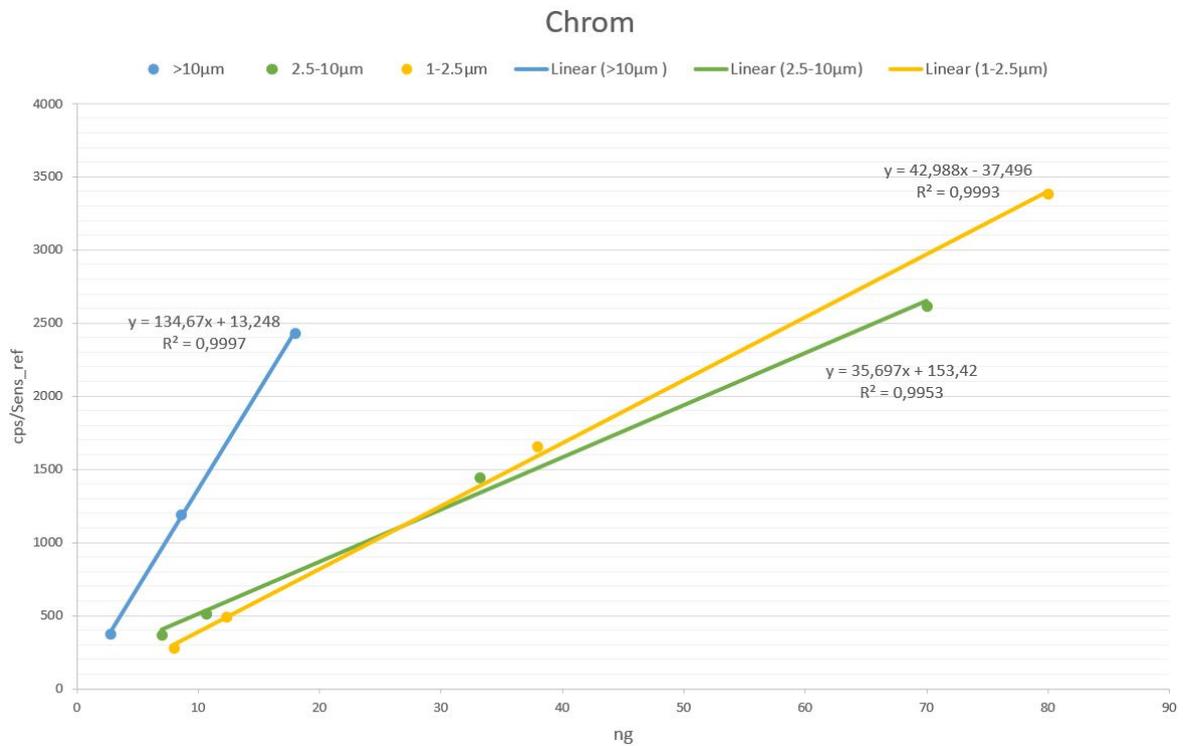
(a)



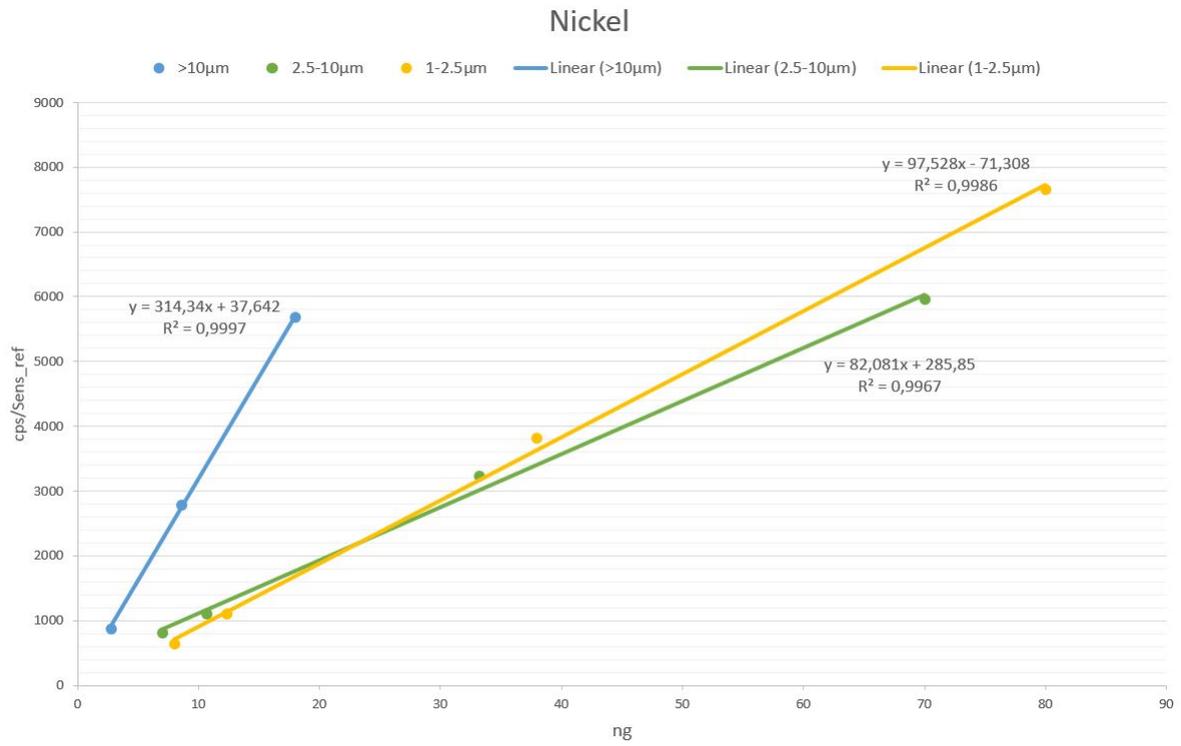
(b)



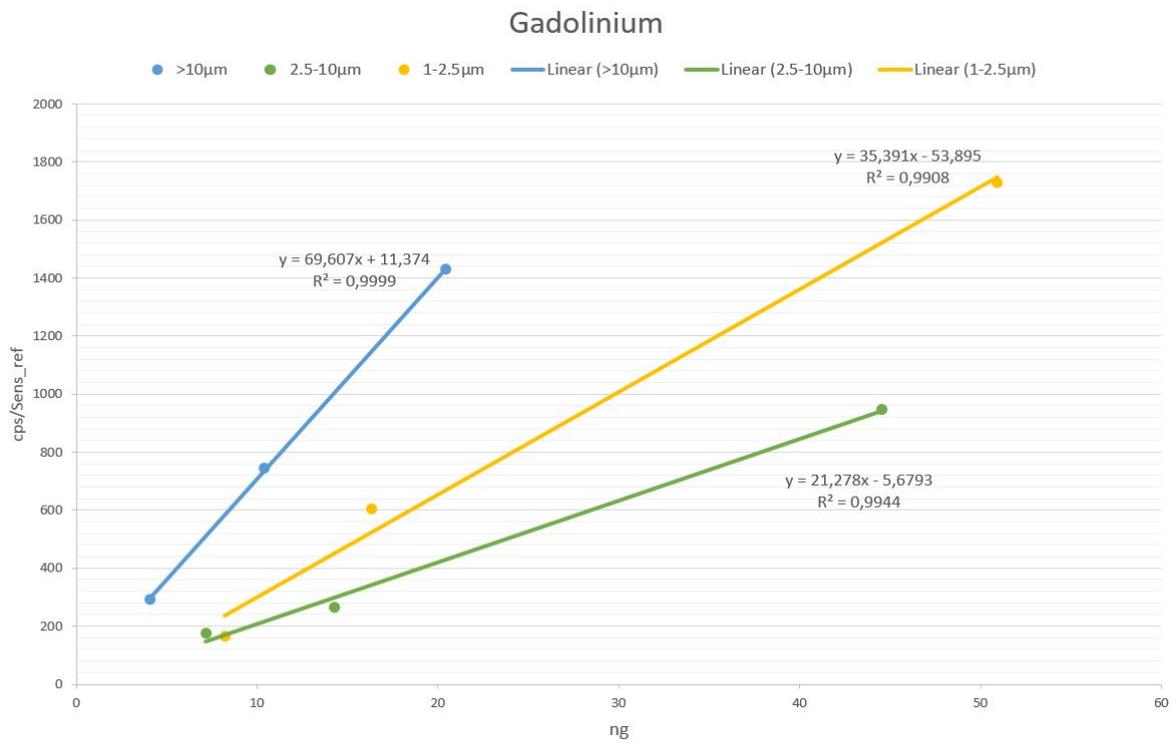
(c)



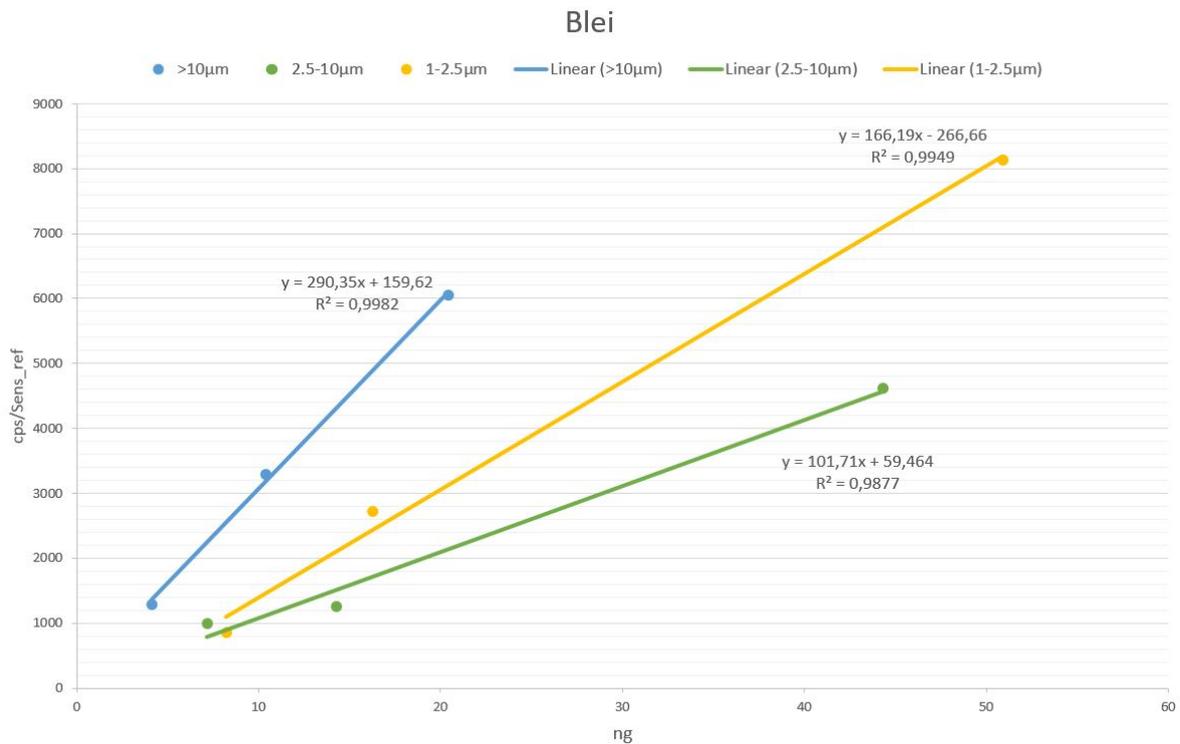
(d)



(e)



(f)



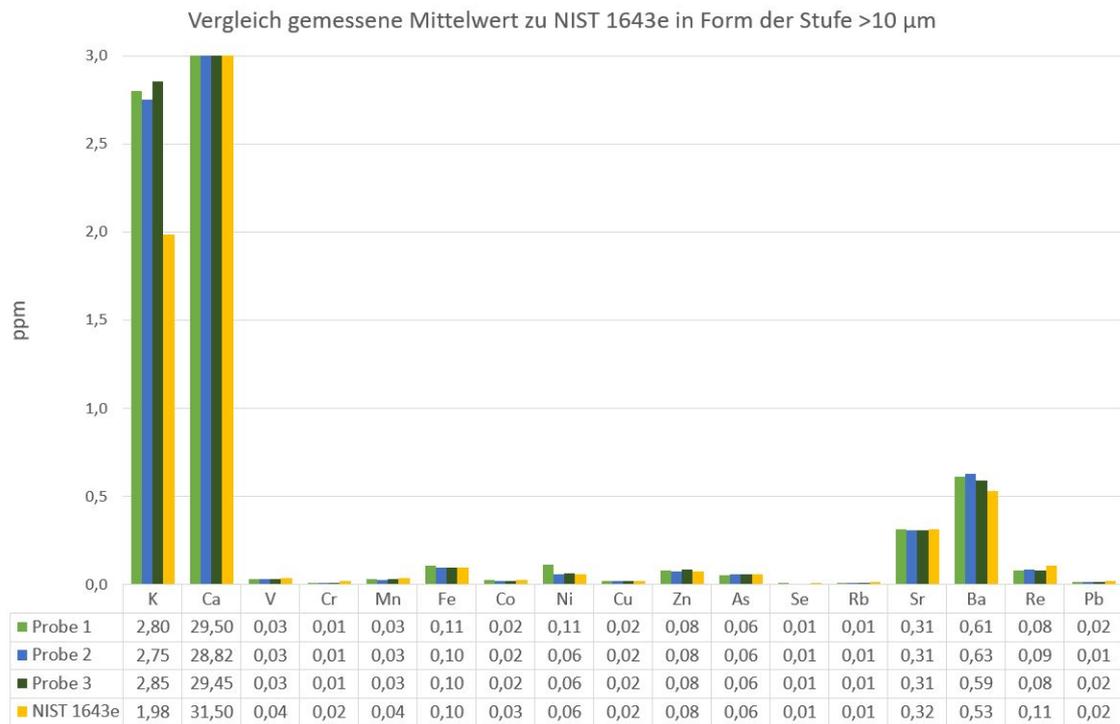
(g)

Abbildung 5.11: *Kalibriergeraden einzelner Elemente*

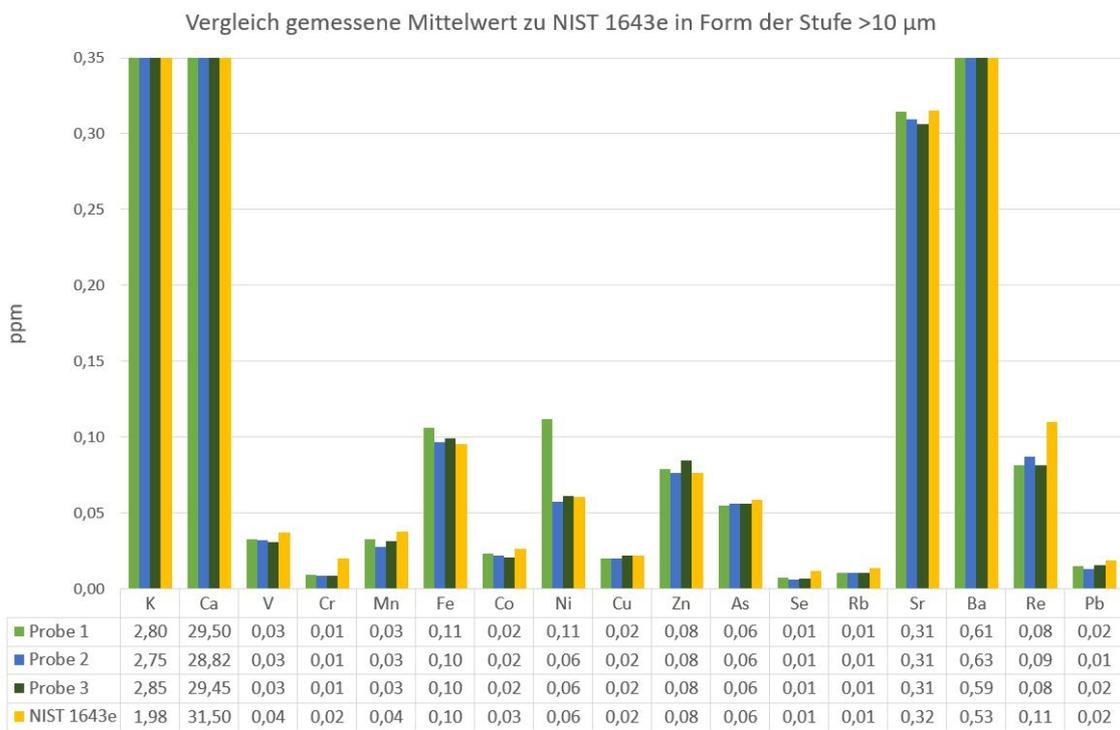
Bei allen Elementen sieht man eine gute Linearität mit R^2 -Werten um 0,99.

Zur Überprüfung der Güte der drei Kalibrierungen wurden zwei verschiedene bekannte Proben damit analysiert und getestet. Jede davon wurde im jeweiligen Punktmuster auf drei saubere Reflektoren aufgebracht und dann dreimal gemessen. Davon wurde der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

Überprüfung der Kalibrierung der Stufe $>10 \mu m$ mit NIST 1643e Zur Überprüfung der zentralpunktförmigen Kalibrierung der Stufe $>10 \mu m$ wurde der Wasserstandard *NIST 1643e* gewählt. Hierbei handelt es sich um ein von dem „National Institute of Standards and Technology“ (*NIST*) zertifiziertes Referenzmaterial. Es wurde zentral $20 \mu l$ des *NIST 1643e* auf den Reflektor aufgebracht zusätzlich wurden noch $1 ppm$ Y als internen Standard hinzugefügt.



(a) Skala mit Maximum bei 3 ppm



(b) Skala mit Maximum bei 0.35 ppm

Abbildung 5.12: Vergleich der Mittelwerte der drei aufpipettierten Proben und den zertifizierten Werten von NIST 1643e Standard

In Abbildung 5.12 ist der Mittelwert der drei aufpipettierten Proben gegenüber dem Datenblatt von *NIST 1643e* [42] gestellt. Die Elementkonzentrationen des *NIST 1643e* Standards sind in gelb dargestellt. Grün und blau sind die Mittelwerte der dreimal gemessenen und quantifizierten Massen der Probe 1-3. Eine genauere Aufschlüsselung siehe Tabelle 5.6.

	Probe 1 [ppb]	Stabw 1	Probe 2 [ppb]	Stabw 2	Probe 3 [ppb]	Stabw 3	NIST 1643e [ppb] [42]
K	2801	132	2752	54,2	2853	70,7	1984
Ca	29499	454	28824	187	29446	387	31500
V	33,0	5,3	32,3	2,3	31	3	36,93
Cr	9,33	1,15	8,67	0,58	9	1	19,9
Mn	33	2	27,7	4,7	31,7	5,1	38,02
Fe	106,0	8,7	97	3	99,0	1,7	95,7
Co	23,3	1,2	22,3	0,6	21,0	1,7	26,4
Ni	112	48	57,7	3,5	61,3	2,5	60,89
Cu	20,3	1,5	20,0	1,7	22,3	1,2	22,2
Zn	79,0	5,3	76,3	0,6	84,7	5,1	76,5
As	55	0	56,0	2,6	56	2	58,98
Se	7,33	0,58	6,33	0,58	7	0	11,68
Rb	10,3	2,5	10,3	0,6	10,7	0,6	13,8
Sr	314,3	5,9	310	2	306	6	315,2
Ba	612	3	630	12	592	10	531
Re	81,7	3,8	87,3	4,5	81,7	7,4	110
Pb	15	1	13,3	1,2	16,0	4,4	19,15

Tabelle 5.6: Mittelwerte und Standardabweichungen der drei Proben und die Werte der zertifizierten Referenzlösung *NIST 1643e*

Das Ergebnis zeigt, dass 13 Elemente von 17 sehr gut quantifiziert werden, besonders da es sich hierbei um Mengen nahe des Detection Limits handelt. 2 Elemente werden überschätzt (Kalium, Barium) und 2 werden unterschätzt (Kalzium und Rhenium).

Überprüfung der Kalibrierung der Stufe 2.5-10 μm mit einer Multielement-Probe der IAEA Die „Internationale Atomenergie-Organisation“ (IAEA) stellte im Zuge eines weltweiten Tests („PTXRFIAEA11“) von TXRF-Anlagen mehrere Multielement-Lösungen zur Verfügung. Zur Überprüfung der Kalibrierung des Punktmusters der Stufe 2.5-10 μm wurde aus diesem Test die „Probe 1“ gewählt in der alle enthaltenen Elemente mit 10 mg/L konzentriert sind [43]. Pro Punkt der Stufe 2.5-10 μm wurden 500 nl aufgebracht.

In Abbildung 5.13 sind die Proben 1-3 in blau und grün dargestellt, während der zertiﬁzierte Wert der Multielement-IAEA-Probe in gelb abgebildet ist.

In der Quantifizierung stellt sich heraus, dass in der Probe Kalzium enthalten ist, obwohl kein Kalzium in den zertiﬁzierten Werten der Multielement-IAEA-Probe vorkommt. Woher das Kalzium stammt kann nicht beurteilt werden. Weiters sieht man, dass die Probe 2 stets überschätzt. Im Gegensatz dazu passen Probe 1 und 3 gut.

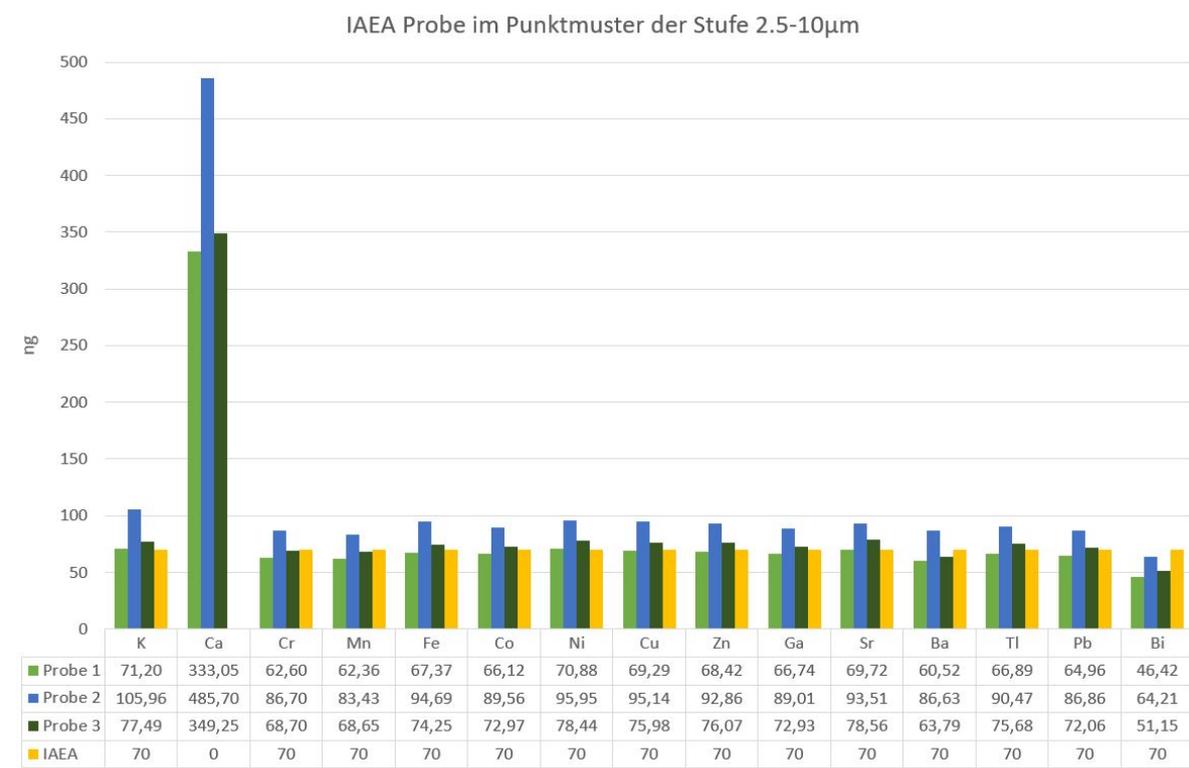


Abbildung 5.13: Vergleich der Mittelwerte der drei aufpipettierten Proben und der bekannten Multielement-IAEA-Probe im Punktmuster der Stufe 2.5-10 μm

	MW Probe 1 [ng]	Stabw 1	Probe 2 [ng]	Stabw 2	Probe 3 [ng]	Stabw 3	IAEA Probe [ng] [43]
K	71,2	6,8	106	5	77,5	3,4	70
Ca	333	10	486,7	0,9	349	14	
Cr	62,6	1,3	86,7	0,7	68,7	3,3	70
Mn	62,4	1,9	83,4	1,2	68,6	3,7	70
Fe	67,4	1,5	94,7	1,3	74,3	3,6	70
Co	66,1	1,8	89,6	0,9	72,97	3,71	70
Ni	70,9	1,8	95,9	1,3	78,4	3,9	70
Cu	69,3	1,2	95,1	1,9	75,98	4,24	70
Zn	68,4	1,8	92,9	2,4	76,1	4,6	70
Ga	66,7	1,2	89	2	72,9	4	70
Sr	69,7	1,3	93,5	3,7	78,6	5,5	70
Ba	60,5	5,5	86,6	1	63,8	1	70
Tl	66,9	1,3	90,5	1,1	75,7	3,5	70
Pb	64,96	1,52	86,9	2,6	72,1	3,8	70
Bi	46,4	1,1	64,2	2,9	51,2	3,7	70

Tabelle 5.7: Mittelwerte und Standardabweichungen der drei Proben und die Werte der bekannten Multielement-IAEA-Probe im Punktmuster der Stufe 2.5-10 μm

Überprüfung der Kalibrierung der Stufe 1-2.5 μm mit einer Multielement-Probe der IAEA Hier wurden pro Punkt 400 nl der Multielement-IAEA-Probe aufgebracht.

Abbildung 5.14 zeigt die eindeutige Überschätzung der Probe 1 und wieder den hohen Kalziumwert. Probe 2 und 3 sind innerhalb der 10%-igen Abweichung. Nähere Aufschlüsselung siehe Tabelle 5.8.

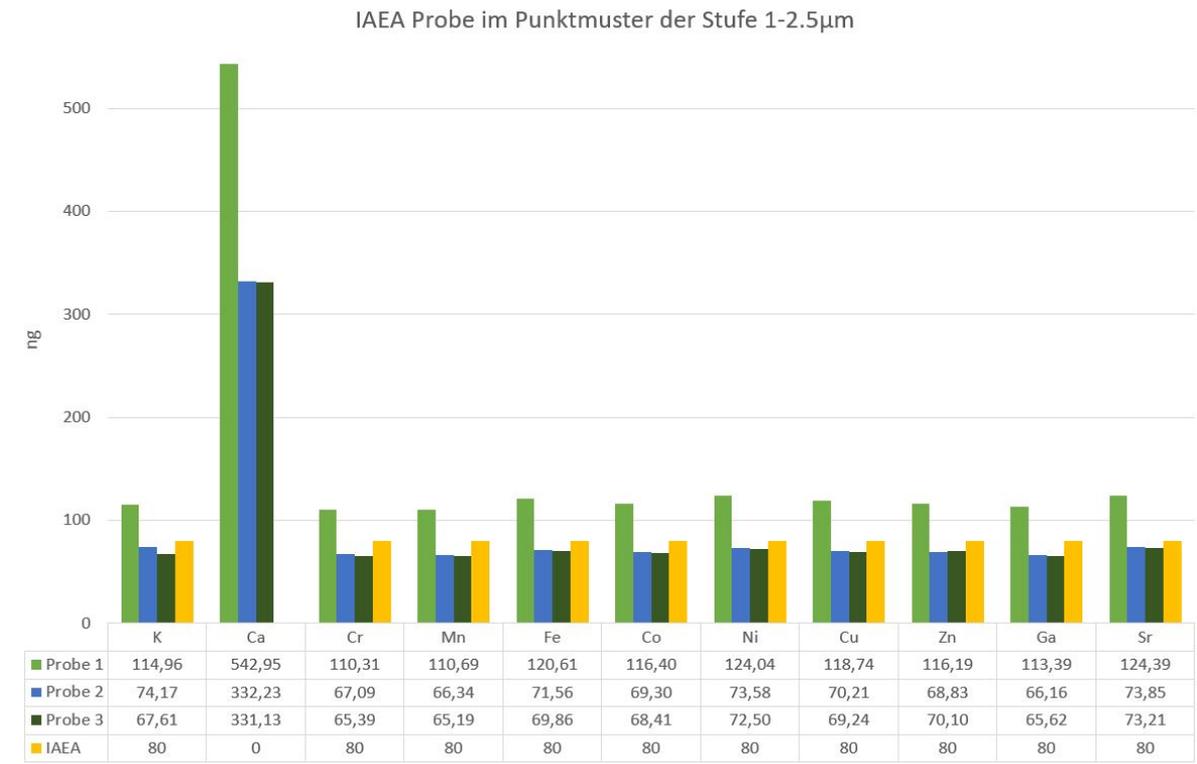


Abbildung 5.14: Vergleich der Mittelwerte der drei aufpipettierten Proben und der bekannten Multielement-IAEA-Probe im Punktmuster der Stufe 1-2.5 μm

	MW Probe 1 [ng]	Stabw 1	Probe 2 [ng]	Stabw 2	Probe 3 [ng]	Stabw 3	IAEA Probe [ng] [43]
K	115	3	74,1	1,1	67,6	4,6	80
Ca	543	13	332	5,3	331	7	
Cr	110	1	67,1	1	65,4	1,2	80
Mn	110	2	66,3	0,8	65,2	1,2	80
Fe	121	1	71,6	1	69,9	1,4	80
Co	116	2	69,3	1	68,4	0,8	80
Ni	124	1	73,6	1	72,5	1,4	80
Cu	119	1	70,2	1,1	69,2	1,2	80
Zn	117	1	68,8	0,9	70,1	1,4	80
Ga	113	1	66,7	1	65,6	1,3	80
Sr	124	1	73,8	1	73,2	1,9	80

Tabelle 5.8: *Mittelwerte und Standardabweichungen der drei Proben und die Werte der bekannten IAEA-Probe im Punktmuster der Stufe 1-2.5 μm*

5.4.2 mechanische Abdeckung des äußeren Ringes

Um die oben erwähnten möglichen Effekte bei der Anregung zu eliminieren, wurden die Punkte des äußeren Rings auf einem Ring aus Folie beziehungsweise aus Papier gesammelt.

Diese Ringe haben denselben äußeren Durchmesser wie die Reflektoren selbst und einen inneren Ringdurchmesser von 6 mm . Die inneren Punkte der Sammlung haben einen Durchmesser von 3.5 mm und die äußeren einen Durchmesser von 9 mm . Der Detektor hat mit einer Fläche von 80 mm^2 einen Radius von rund 5 mm . Das heißt der äußere Ring ist gerade noch für den Detektor sichtbar, aber aufgrund der einzelnen ringförmig nebeneinander angeordneten Punkte kann nicht davon ausgegangen werden, dass der Detektor die gesamte gestreute Strahlung detektiert. Da die Probenzusammensetzung weitgehend als homogen angenommen werden kann, ist es legitim die gemessenen Massen auf das gesamte Punktmuster aufzurechnen.

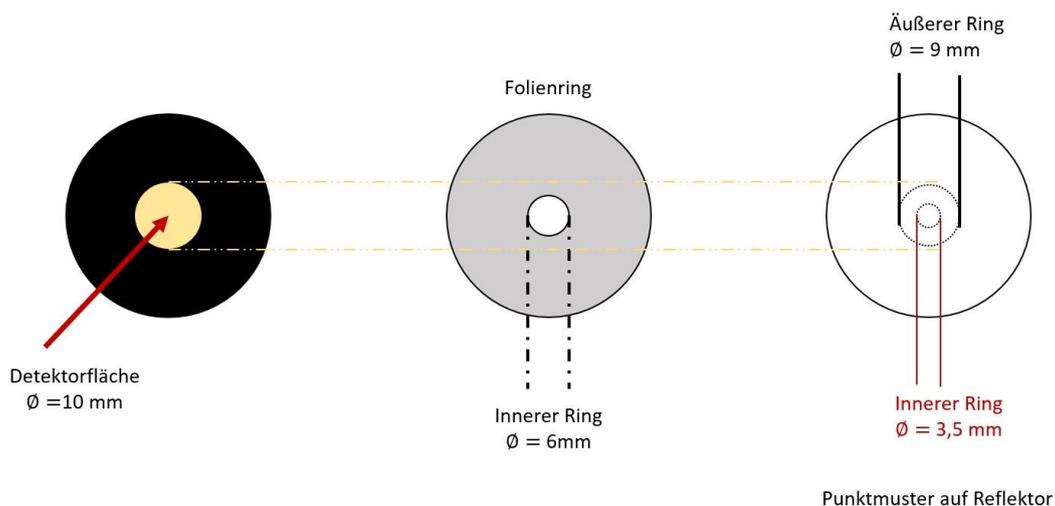


Abbildung 5.15: Skizze der unterschiedlichen Durchmesser

Die Ringe wurden mit Vaseline auf den Reflektoren befestigt und darauf geachtet, dass diese gut aufliegen und keine Luft zwischen Folie/ Papier und Reflektor durchdringen kann. Zur Beschichtung wurden in die Mitte des Reflektors, in das innere Loch des Ringes, $2\text{ }\mu\text{l}$ in Petrol-Ether aufgelöste Vaseline aufgebracht. Nach der Sammlung wurden die Ringe sorgfältig mit einer Pinzette wieder herunter genommen und die eventuell übergebliebene Vaseline am Rand mit einem clean wipe entfernt.

Um mögliche Verunreinigungen aufzuzeigen wurden drei Blank-Messungen durchgeführt. Dafür wurden auf zuvor saubere Reflektoren jeweils ein Ring für 45 Minuten mit Vaseline befestigt und in der flow hood aufbewahrt. Danach wurden sie wie alle anderen mit Yttrium versehen und für 30 Minuten im Plasmaäischer von der Vaseline gesäubert. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.16 zu sehen.

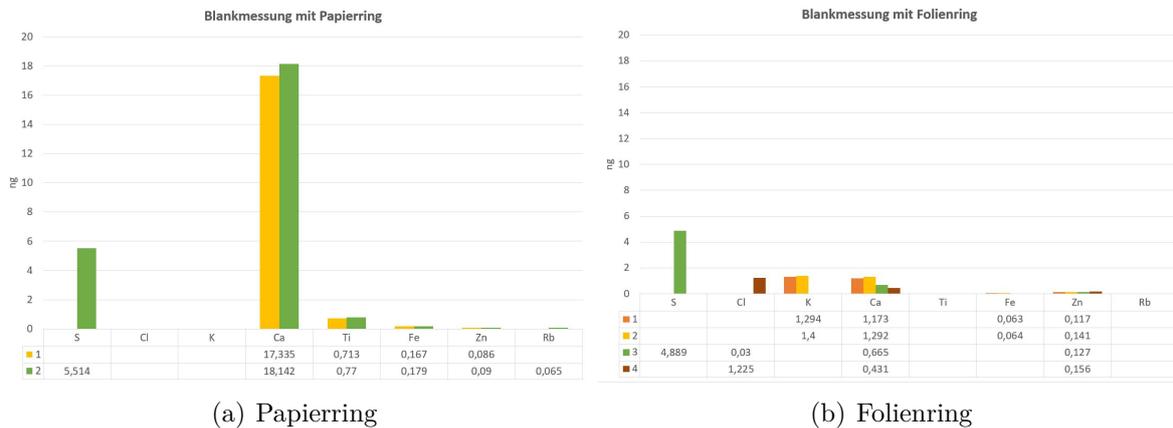


Abbildung 5.16: Messung eines zuvor sauberen Reflektors nachdem ein Ring für 45 min darauf fixiert war

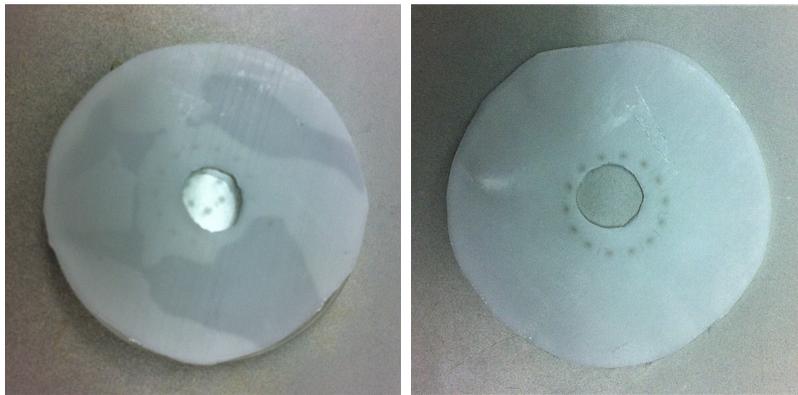
Bei gleicher Achsenskalierung sieht man gleich auf einen Blick, dass die Verunreinigungen bezüglich des Papierringes weitaus höher sind, insbesondere Kalzium, als bei der Verwendung eines Folienringes.

Papierring		Folienring	
Vorteile	Nachteile	Vorteile	Nachteile
lässt sich sehr gut mit Vaseline auf den Reflektor befestigen	starke Kontamination bezüglich Kalzium	lässt sich gut reinigen	liegt nicht immer zu 100% auf Reflektoroberfläche auf
	muss für jede Sammlung neu hergestellt werden	wiederverwendbar	

Tabelle 5.9: Vergleich des Ringmaterials

Auf Grund dieser Überlegungen wurde der Folienring für die Sammlungen verwendet.

Weiters sind die Kontaminationen, die der Folienring hervorruft vernachlässigbar. Sie entsprechen der Größenordnung des Fehlers der Quantifizierung mit der oben erklärten Kalibrierung.



(a) Folienring auf Reflektor fixiert (b) Folienring mit sichtbaren Partikeln

Abbildung 5.17: Reflektor nach einer Sammlung mit einem Folienring

5.4.3 Geometriefaktor zur Quantifizierung

Um Daten vergleichbar zu machen, muss man diese normieren. Die verwendete Pumpe (Zambelli DigitIso, Abschnitt 4.1.2) gibt stets ein auf die gemessene Temperatur normiertes, durchgelaufenes Luftvolumen in Litern an.

Die gewünschte Einheit ist $[ng/m^3]$. Um auf diese zu kommen, muss das normierte Volumen von „Liter“ auf „Kubikmeter“ umgerechnet werden und die quantifizierten Nanogramm der Probe durch dieses dividiert werden.

Weiters müssen jene Proben, die mit einem Ring gesammelt wurden, auf die gesamte Probe aufgerechnet werden. Für die Stufe $2.5 - 10 \mu m$ bedeutet das von 4 Punkte auf 14 zu kommen (dh. $\times \frac{14}{4}$) und für die Stufe $1 - 2.5 \mu m$ bedeutet das von 6 auf insgesamt 20 Punkte zu kommen (dh. $\times \frac{20}{6}$).

5.5 Ergebnisse der Aerosolsammlungen

Im folgenden Kapitel sollen alle Ergebnisse präsentiert, interpretiert und besprochen werden.

5.5.1 Spektrale Analyse einer Aerosolprobe

Abbildung 5.18 zeigt drei Spektren der Sammlung am 11.01.2017 von 11:45 bis 12:30 MEZ. Es wurden die Spektren der einzelnen Größenfraktionen übereinandergelegt: in orange Partikel $>10\ \mu\text{m}$, in gelb $2.5\text{-}10\ \mu\text{m}$ und in grün $1\text{-}2.5\ \mu\text{m}$. Aufgetragen sind *Counts per second in 1000 Sekunden* über der Energie in *keV*.

Es fällt auf, dass Chlor und Kalzium die höchste Zählrate in der größten Fraktion haben und zum Beispiel Eisen in der mittleren.

Yttrium wurde als Standard gewählt, man sieht die gute Reproduzierbarkeit der Zählrate.

Silizium stammt aus dem Reflektormaterial.

Argon stammt aus der Luft im Spektrometer.

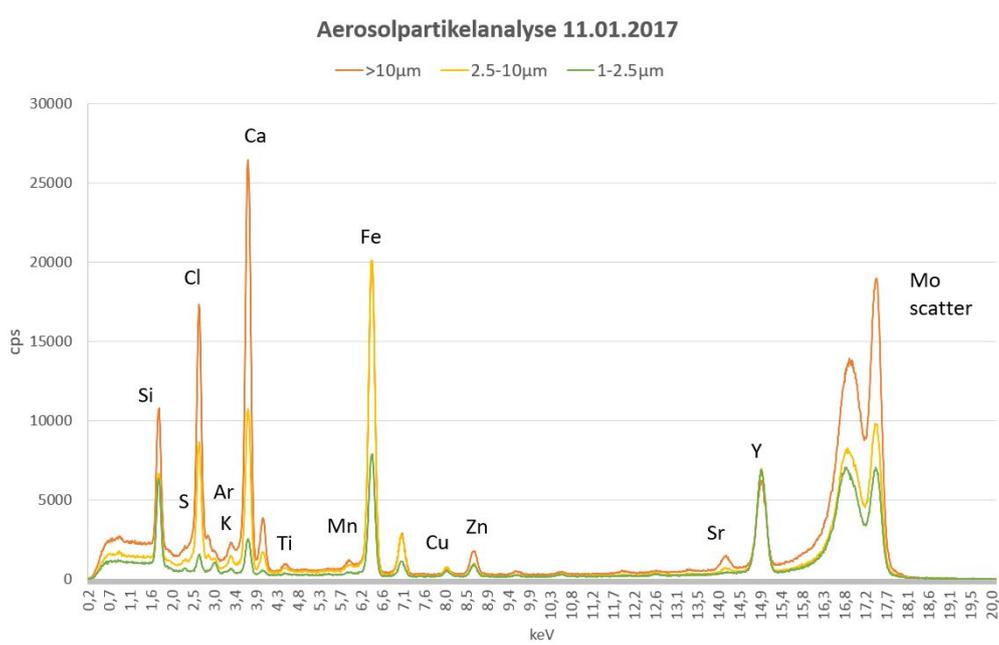


Abbildung 5.18: *Spektrum 11.01.2017 11:45-12:30*

In der Tabelle 5.10 ist noch eine genaue Aufschlüsselung der Konzentrationen in *Nanogramm pro Kubikmeter* für die einzelnen Größenfraktionen gegeben.

	> 10 μm	2.5-10 μm	1-2.5 μm
S	50,1	34,8	23,34
Cl	1104	1442	158
K	61,2	99,4	26,7
Ca	721	778	155,3
Ti	7,54	12,9	3,8
Cr	0,797	3,32	1,66
Mn	5,97	14,4	5,14
Fe	133	384	139
Ni	0,108	0,306	0
Cu	1,36	6,95	3,76
Zn	5,76	8,41	7,07
Br	0,282	0,174	0
Rb	0,159	0,209	0,103
Sr	1,76	1,704	0,38
Pb	0,82	2,12	1,88

Tabelle 5.10: *Gesammelte Konzentrationen [ng/m³] der Sammlung am 11.01.2017 von 11:45 bis 12:30*

5.5.2 Vergleich der Quantifizierung der Sammlung mit einem Ring und der Quantifizierung mittels einer Kalibrierung des Punktmusters

Anhand von den Quantifizierungsergebnissen einzelner Elemente werden die zwei unterschiedlichen Methoden für die jeweiligen Stufen in Punktmuster verglichen.

Zu den Sammlungen noch ein paar Bemerkungen:

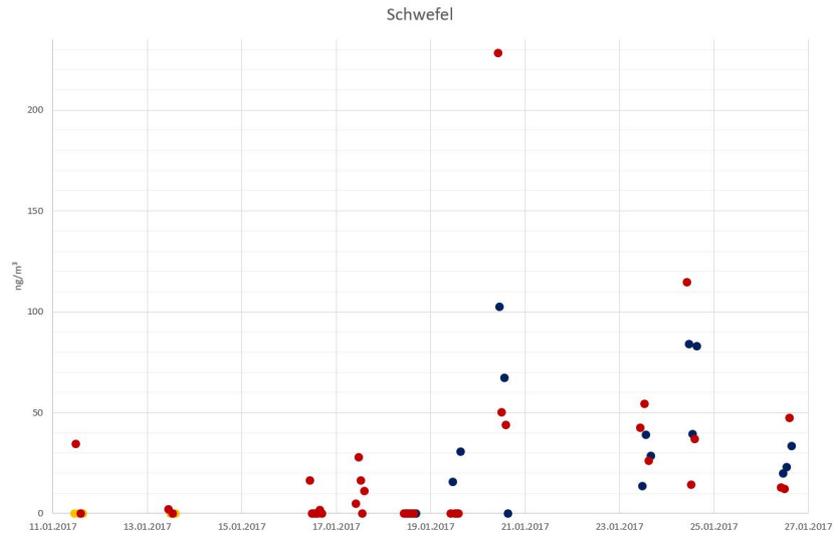
- Am 11. und 13. Jänner 2017 wurde die Sammlung abwechselnd mit und ohne einen Papierring durchgeführt.
- Am 16. und 17. Jänner wurde kein Ring zur Sammlung verwendet.
- Von 18. bis 26. Jänner wurde abwechselnd mit Folienring und ohne gesammelt.

Stufe 2.5-10 μm Folgende Diagramme zeigen die Masse einzelner Elemente pro Kubikmeter von jedem gemessenen Zeitpunkt.

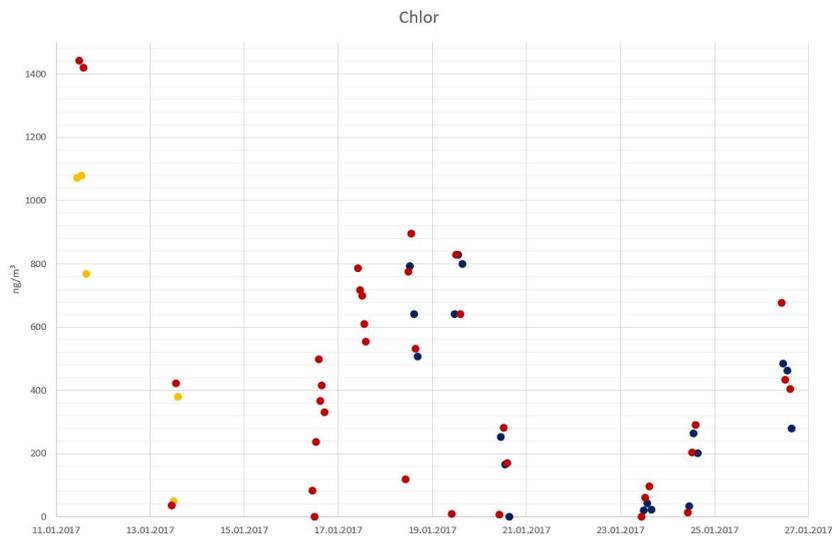
In dunkelblau ist die Sammlung mit einem Folienring, in gelb mit einem Papierring dargestellt. Und in dunkelrot sieht man das Ergebnis von den Sammlungen die ohne Ring durchgeführt worden sind und mit obiger Kalibrierung analysiert wurden.

In den Abbildungen 5.19 und 5.20 sieht man, dass die Werte der Sammlungen mit und ohne Ring sehr gut zusammenpassen. Es entsteht eine gleichmäßige Messreihe.

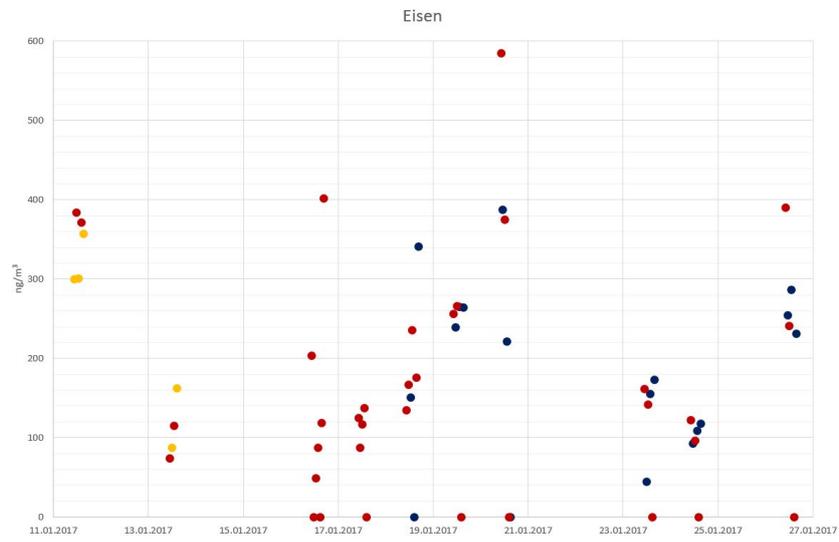
In Abbildung 5.20 sind die Ergebnisse von Kalzium extra dargestellt. In Abbildung 5.20 (a) sieht man das vollständige Ergebnis und in Abbildung 5.20 (b) sind die Ergebnisse ohne Spitzenwerte dargestellt. Damit sieht man einerseits die oben erwähnte leichte Kontamination des Papierringes (siehe Abschnitt 5.4.2) und andererseits dass der Folienring und die Kalibrierungsmethode nicht stark von einander abweichen.



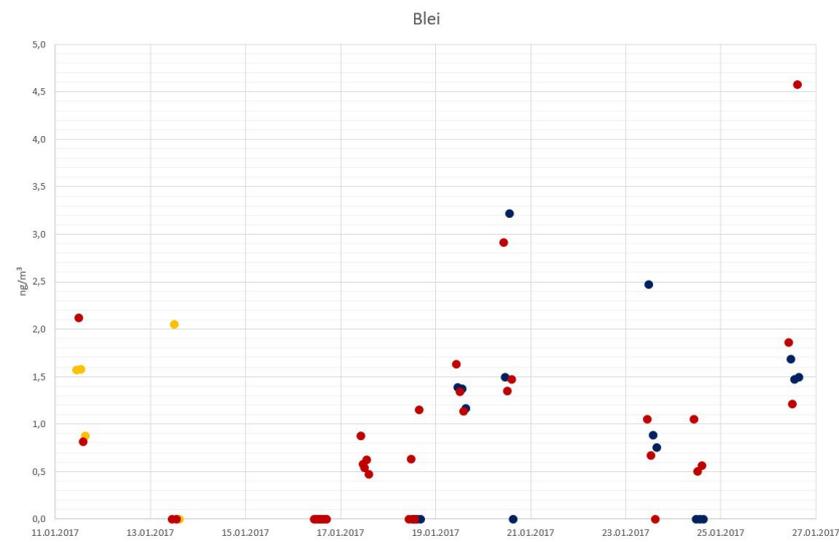
(a) Schwefel



(b) Chlor



(c) Eisen

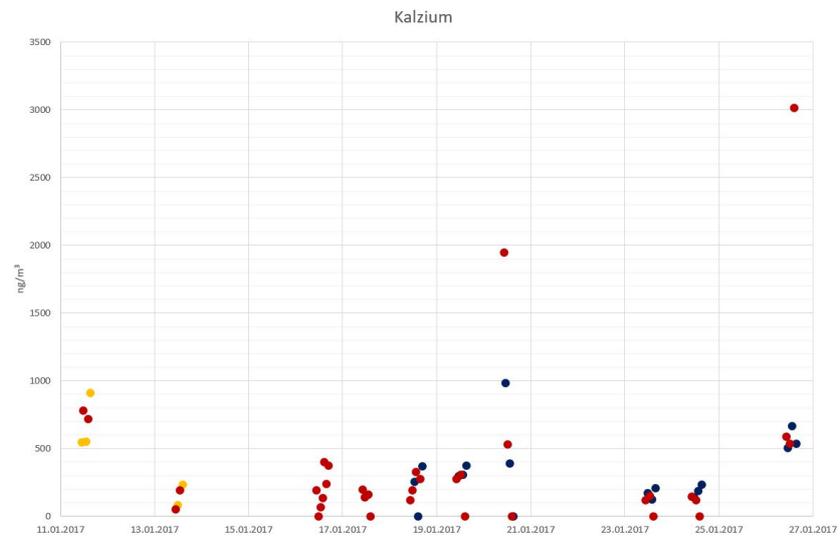


(d) Blei

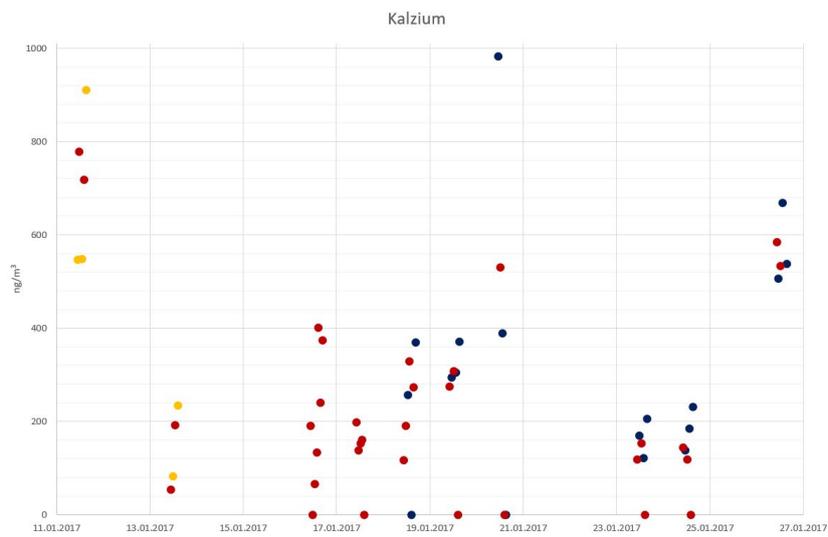
● Folienring ● Papierring ● Kalibrierung

(e) Legende

Abbildung 5.19: Vergleich der Quantifizierung der Sammlung mit Ring und der Quantifizierung mit Kalibrierung der Stufe 2.5-10 μm



(a) Kalzium vollständig



(b) Kalzium Detail

● Folienring ● Papierring ● Kalibrierung

(c) Legende

Abbildung 5.20: *Detailbetrachtung von Kalzium in der Stufe 2.5-10 μm*

Stufe 1-2.5 μm Auch in folgenden Diagrammen sind die Massen einzelner Elemente pro Kubikmeter von jedem gemessenen Zeitpunkt dargestellt.

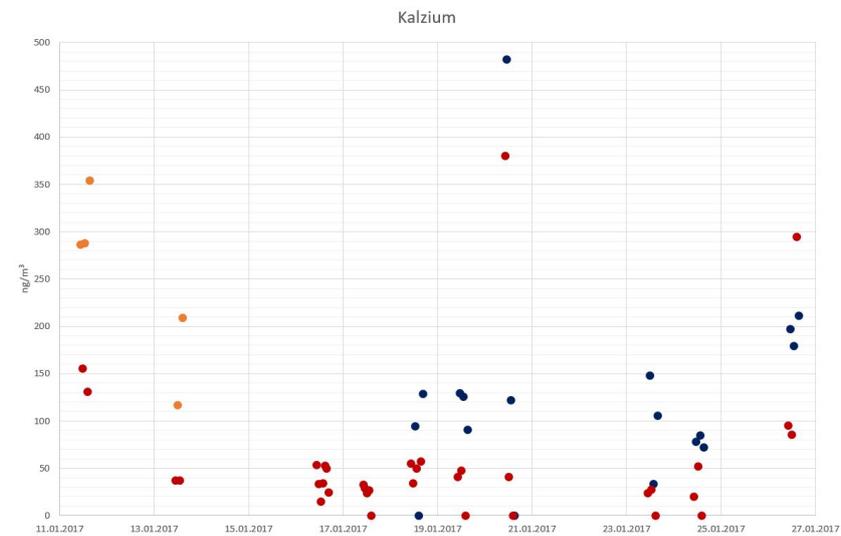
In dunkelblau die Sammlung mit einem Folienring, in gelb mit einem Papierring und in dunkelrot sieht man das Ergebnis von den Sammlungen die ohne Ring durchgeführt wurden und mit obiger Kalibrierung analysiert wurden.

In den Abbildungen 5.21 und 5.22 fällt auf, dass die Massen die bei der Quantifizierung mittels obiger Kalibrierung herauskommen geringer sind, als jene der Sammlungen mit einem Ring (dunkelblau und gelb).

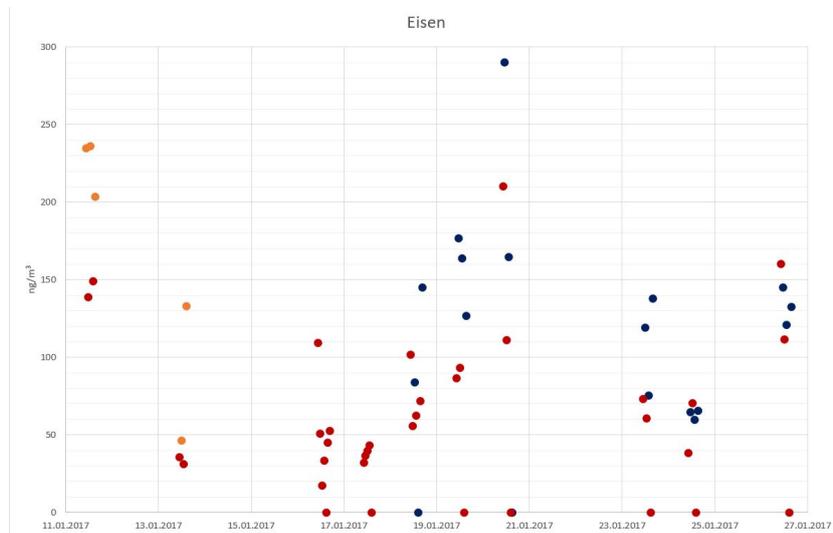
Das Punktmuster der Stufe 1-2.5 μm besteht aus 20 Punkten und hat eine recht komplizierte Form, die der Reproduzierbarkeit gewisse Schwierigkeiten bringt. Auf Grund der komplexen Geometrie dieses Punktmusters, kann es zur (Selbst-)Absorptionseffekten kommen. Das ist vermutlich die größte Schwachstelle der Kalibrierung. Die Reproduzierbarkeit scheitert an der Komplexität des Musters.

Weiters sind mögliche nicht stets gleich ablaufende Wechselwirkungen nicht auszuschließen.

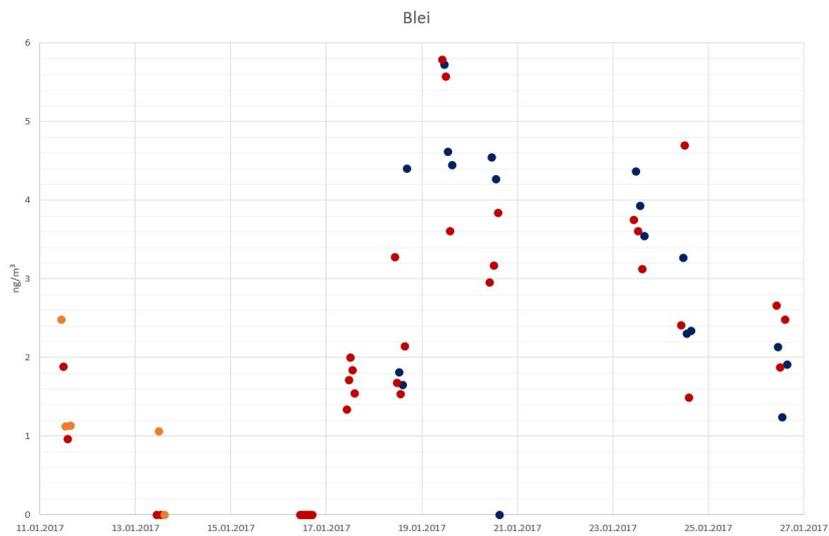
Hierfür bräuchte es weitere Untersuchungen. Bei der Methode mit einem Ring kann man davon ausgehen, dass die gesamte Probe angeregt und vom Detektor erfasst wird. Zusätzlich ist die Homogenität der Probe nicht unrealistisch und damit die Quantifizierung mit einem Geometriefaktor möglich.



(a) Kalzium



(b) Eisen

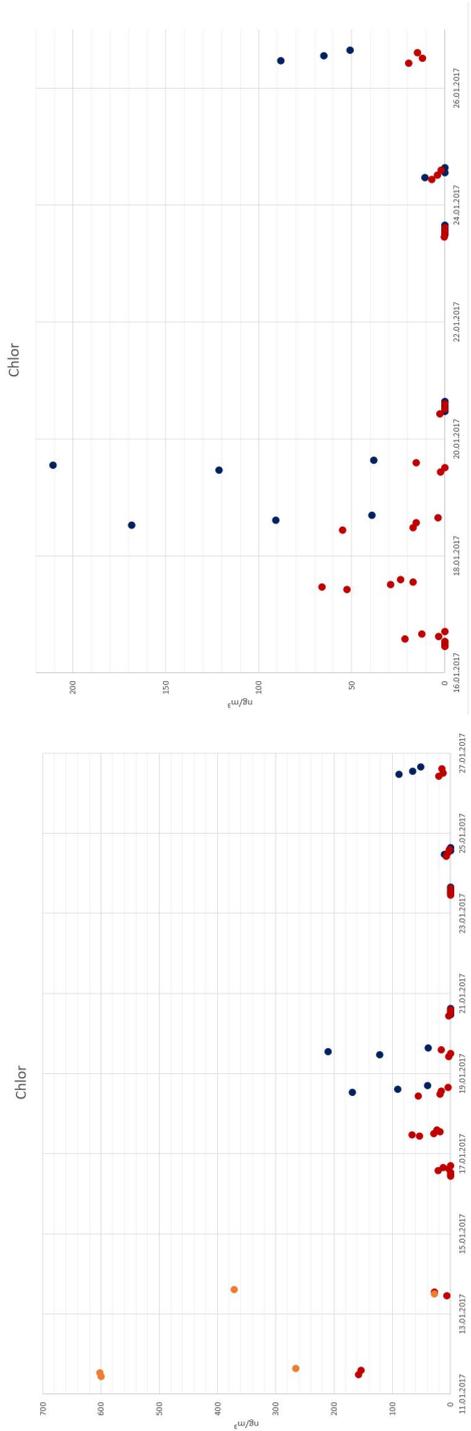


(c) Blei

● Folienring ● Papierring ● Kalibrierung

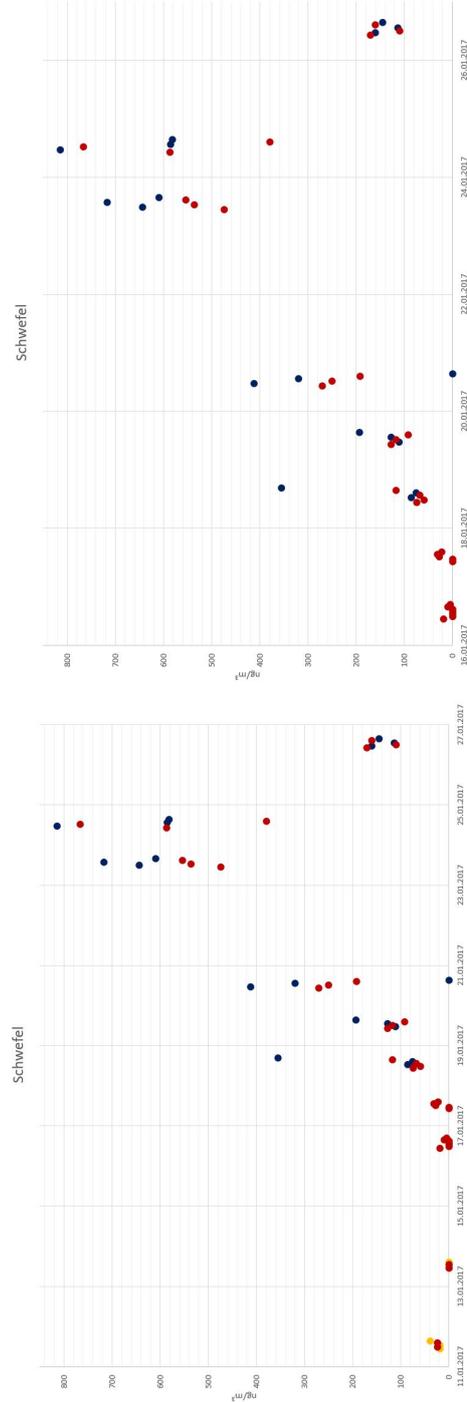
(d) Legende

Abbildung 5.21: Vergleich der Quantifizierung der Sammlung mit Ring und der Quantifizierung mit Kalibrierung der Stufe 1-2.5 μm



(a) Chlor gesamter Zeitraum

(b) Chlor nur die Sammlungen mit/ohne Folienring



(c) Schwefel gesamter Zeitraum

(d) Schwefel nur die Sammlungen mit/ohne Folienring

Abbildung 5.22: *Detailbetrachtung von Chlor und Schwefel der Quantifizierung der Sammlung mit Ring und der Quantifizierung mit Kalibrierung der Stufe 1-2.5 μm*

5.5.3 Vergleich Beschichtung

Wie schon erwähnt spielt die Beschichtung eine im wahrsten Sinne des Wortes tragende Rolle bei der Verminderung des Bounce-off Effektes. Im Februar 2017 wurden im Zuge dieser Diplomarbeit Sammlungen abwechselnd einerseits mit Silikonöl und andererseits mit einem Gemisch aus Vaseline und Petrol-Ether durchgeführt. Da das Ergebnis sehr deutlich den Erwartungen entsprach wurden insgesamt nur 12 Aerosol-Sammlungen gemacht.

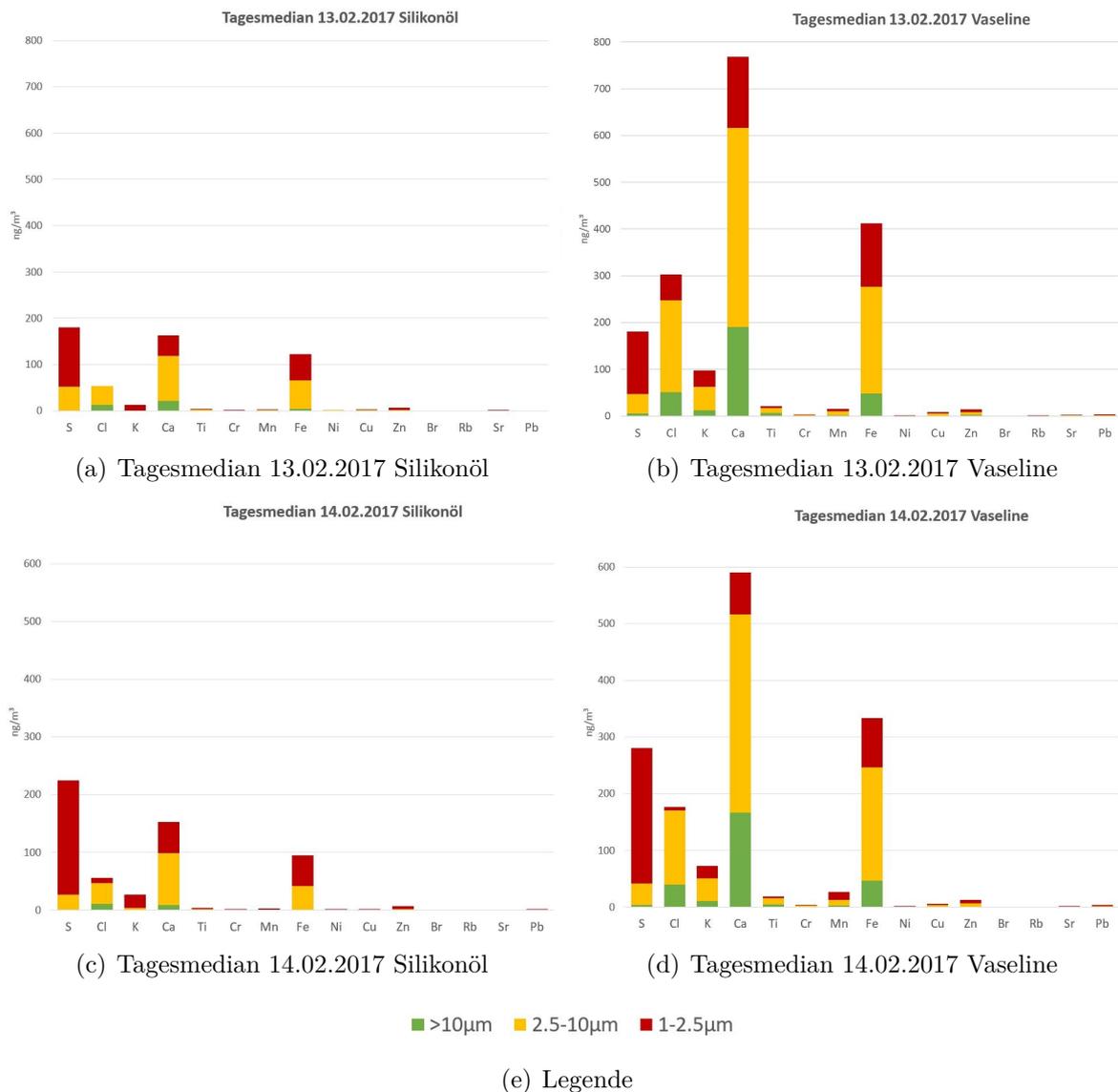
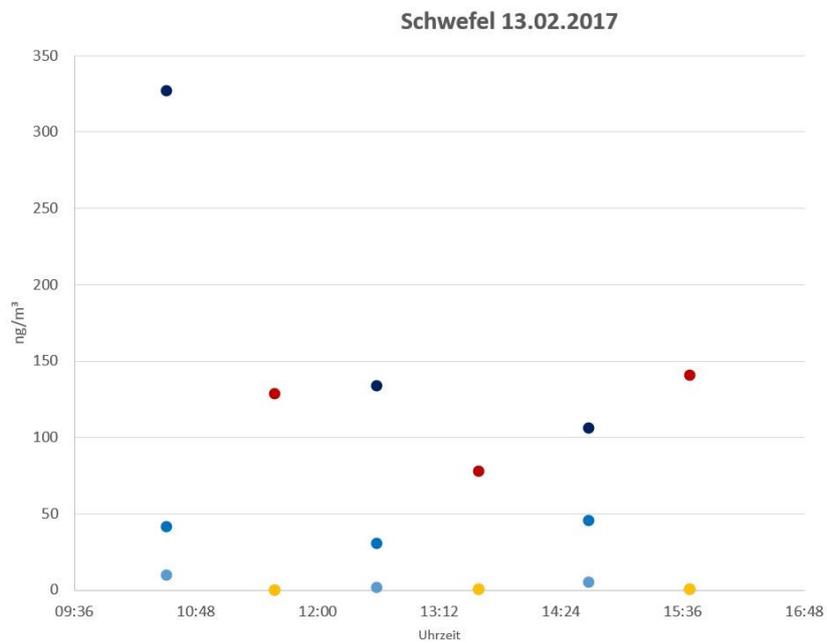


Abbildung 5.23: Vergleich der Tagesmediane auf unterschiedlichen Beschichtungen mit Silikonöl und Vaseline

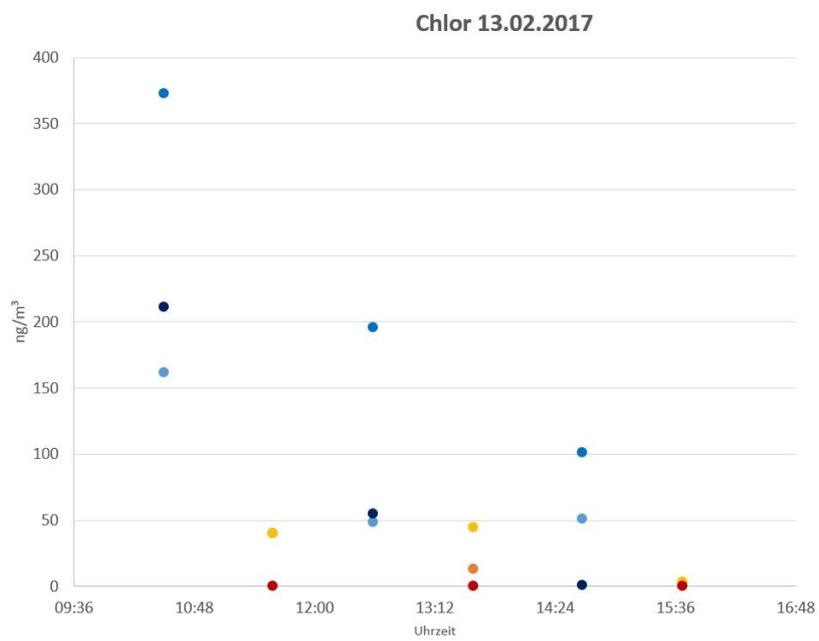
Wie in Abbildung 5.23 deutlich wird, sind die Tagesmediane der Proben mit Vaseline-Beschichtung deutlich größer. In rot ist der Tagesmedian der Stufe 1-2.5 μm , in gelb der der Stufe 2.5-10 μm und in grün der der Stufe mit Partikeln $>10 \mu m$ dargestellt. Die Skalierung der Ordinate ist pro Tag gleich.

Dies lässt sich auch anhand der einzelnen Elemente gut nachweisen.

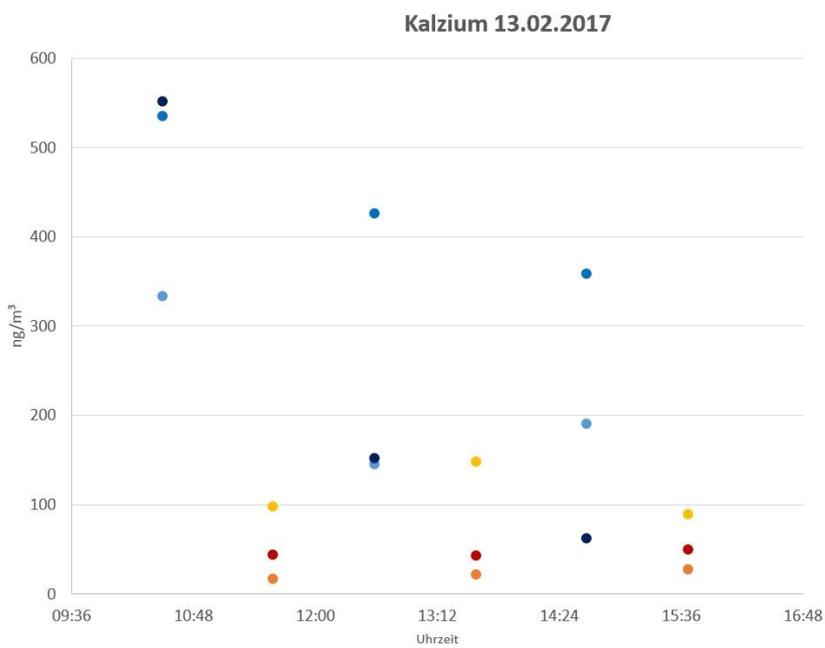
In Abbildung 5.24 sind die gesammelten Konzentrationen des 13. Februar 2017 dargestellt. Alle blauen Punkte sind jene Konzentrationen die auf Reflektoren mit Vaseline-Pethrol-Ether beschichtet wurden. Die gelben, orangen und roten Punkte zeigen wiederum Konzentrationen die auf mit Silikonöl beschichteten Reflektoren gesammelt wurden. Am 13. Februar 2017 wurde mit einem Folienring gesammelt.



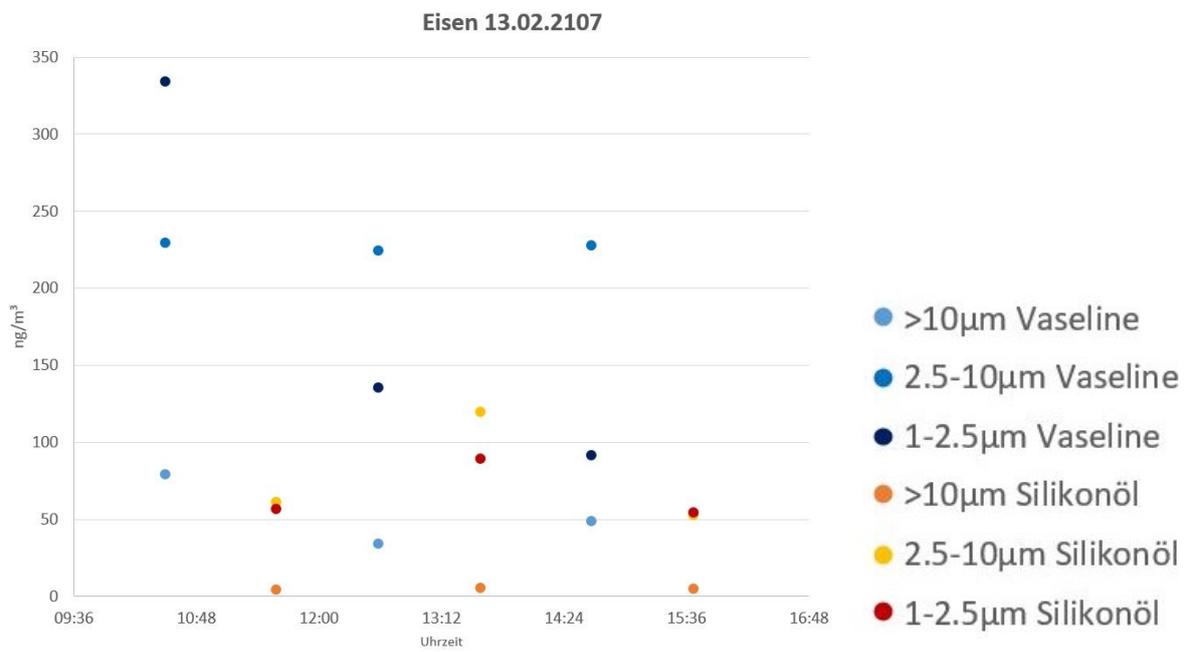
(a) Schwefel



(b) Chlor



(c) Kalzium

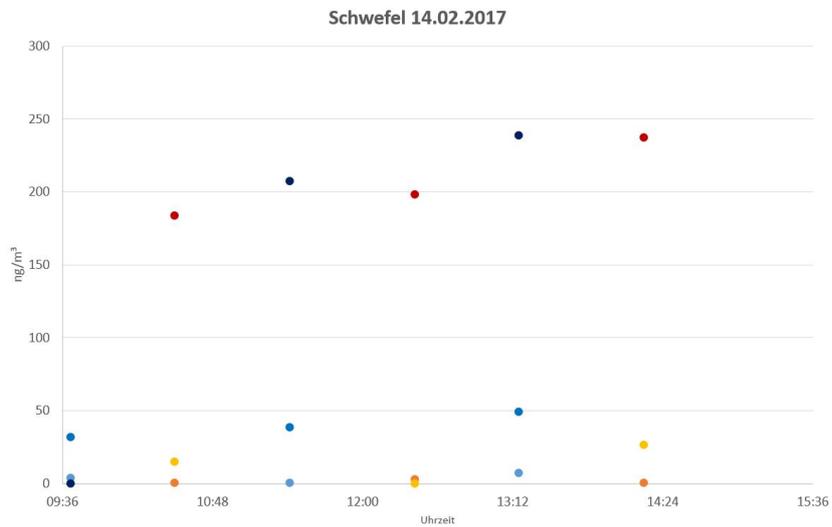


(d) Eisen

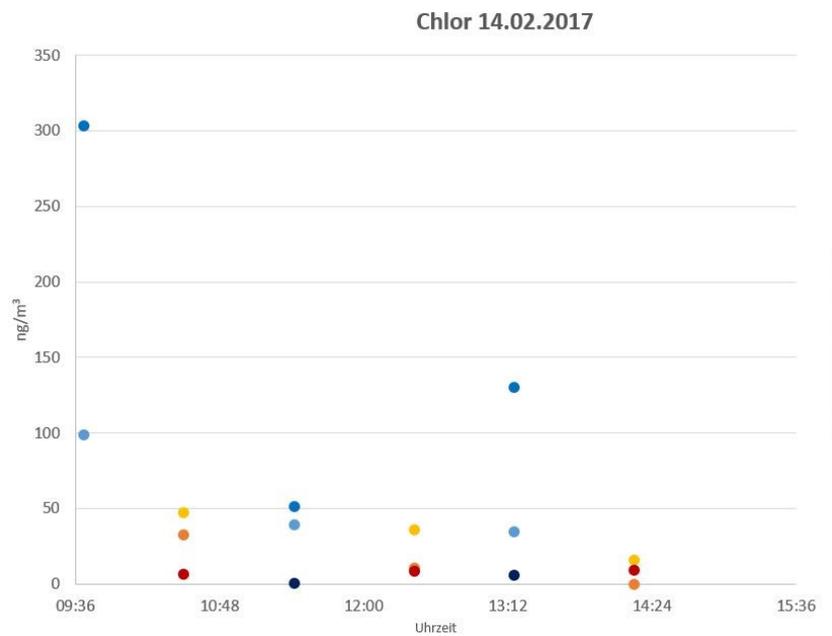
(e) Legende

Abbildung 5.24: Vergleich der Elementkonzentrationen am 13.02.2017 mit unterschiedlichen Beschichtungen: Silikonöl / Vaseline

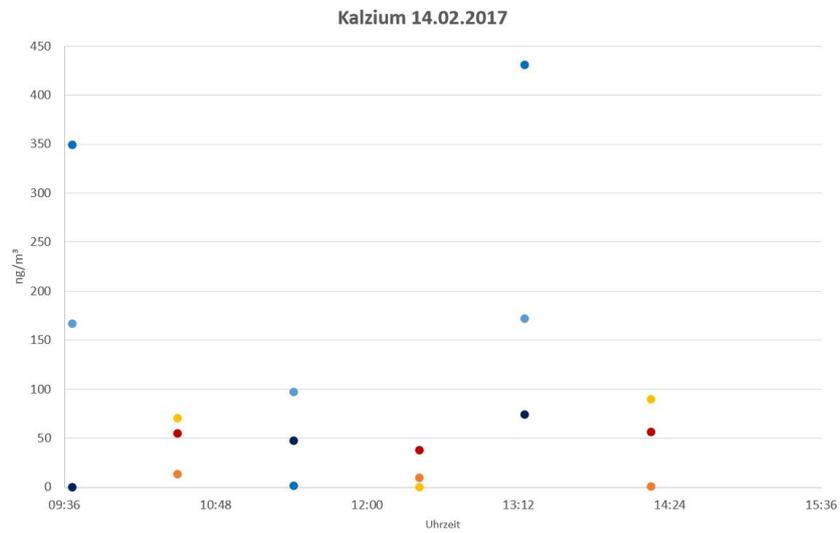
In Abbildung 5.25 sind die gesammelten Konzentrationen des 14. Februar 2017 dargestellt. Hier wurde ohne Folienring gesammelt und daher mit geeigneter Kalibrierung quantifiziert. Beachte: in beiden Abbildungen ist die Skala der Ordinate elementabhängig.



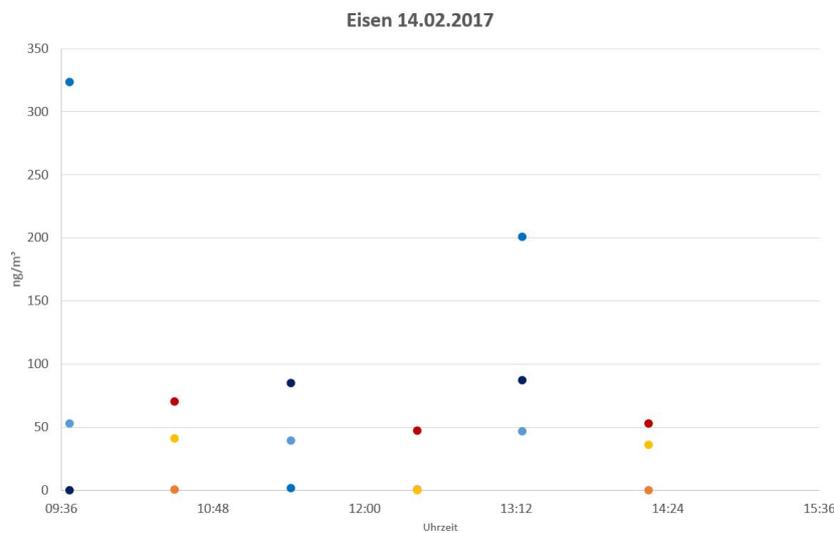
(a) Schwefel



(b) Chlor



(c) Kalzium



(d) Eisen

- >10µm Vaseline
- 2.5-10µm Vaseline
- 1-2.5µm Vaseline
- >10µm Silikonöl
- 2.5-10µm Silikonöl
- 1-2.5µm Silikonöl

(e) Legende

Abbildung 5.25: Vergleich der Elementkonzentrationen am 14.02.2017 mit unterschiedlichen Beschichtungen: Silikonöl / Vaseline

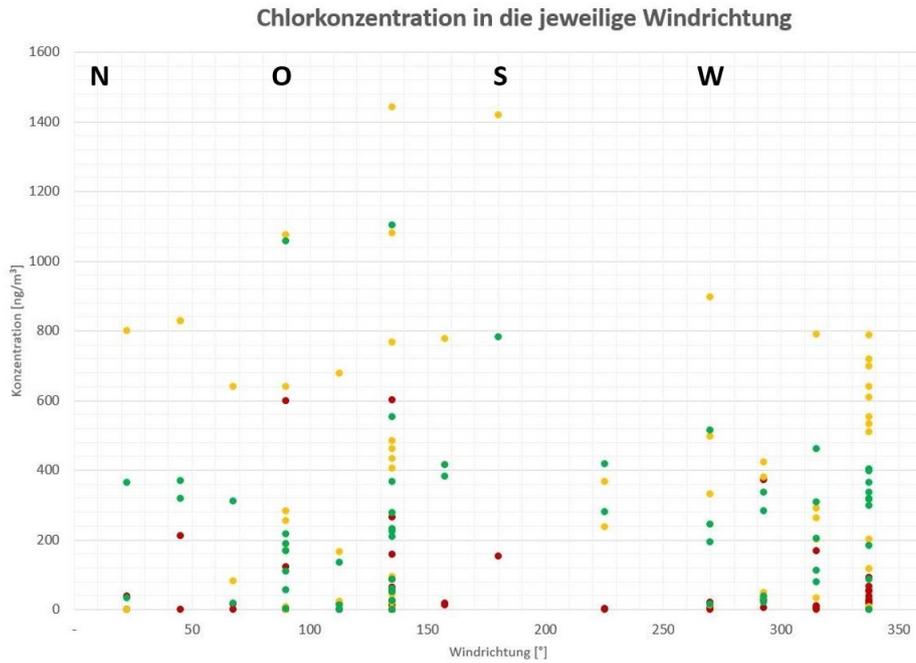
In beiden Abbildungen (5.24 & 5.25) ist, wie oben schon erwähnt, der Unterschied zwischen Vaseline und Silikonöl als Beschichtung erkennbar. Hervorzuheben ist, dass der Unterschied deutlicher wird, wenn man mit einem Folienring sammelt (am 13.02.2017). Das kann auf die unterschätzende Kalibrierung zurückführbar sein.

Zusätzlich lassen sich daraus noch weitere Ergebnisse filtern:

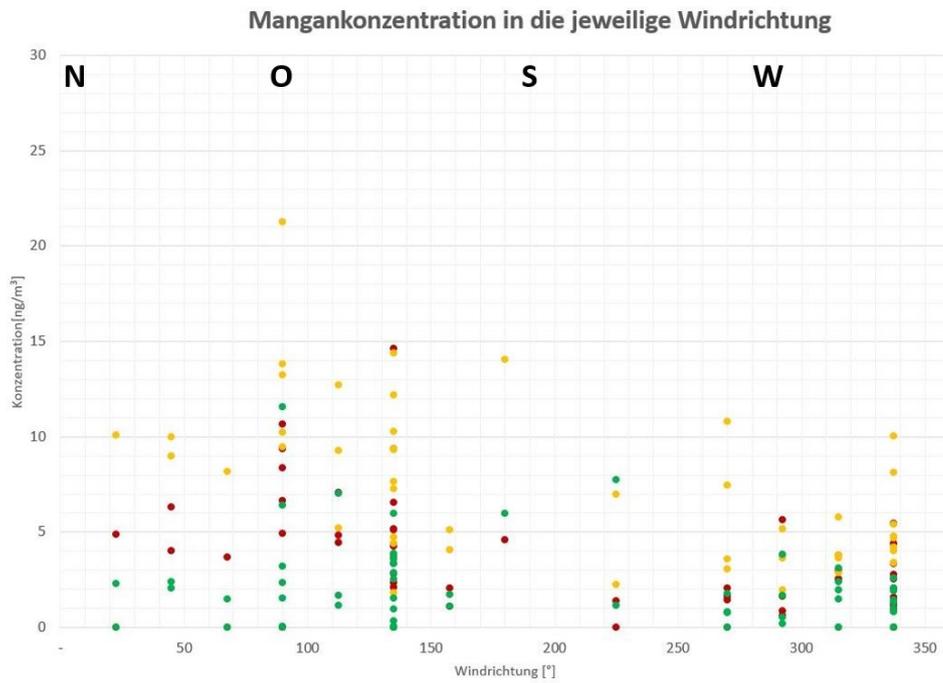
- (a) Schwefel kommt hauptsächlich in der kleinsten Fraktion vor
- (b) Der Salzstreuwagen fuhr in der Früh, sodass die Konzentration von Chlor zum Abend hin langsam abnimmt. Chlor findet man hauptsächlich in der groben Fraktion.
- (c) Kalzium ist in allen Größen vorhanden und stark variabel.
- (d) Eisenpartikel sind auf Grund ihrer Herkunft in der mittleren Fraktion vertreten.

5.5.4 Korrelation von Elementen mit der Windrichtung

Auf Grund der Lage des Atominstutits ist es nicht auszuschließen, dass gewisse Konzentrationen von gewissen Elementen mit einer Windrichtung ansteigen könnten. Anstoß zu dieser These gibt zum Beispiel das Kraftwerk Simmering, welches aus Gas-, Öl- und Biomasse-Verbrennung Strom erzeugt. Aber auch großräumige Betrachtungen: Es macht einen Unterschied in der Elementkonzentration ob die Luftmasse mit einer zonalen Strömung auf direktem Wege vom Ozean über den Kontinent nach Wien kommt oder schon länger in einem stabilem Tiefdruckgebiet über dem Kontinenten rotiert.



(a) Chlor



(b) Mangan



(c) Eisen



(d) Zink

● 1-2.5 μm ● 2.5-10 μm ● >10 μm

(e) Legende

Abbildung 5.26: *Elementkonzentrationen in Windrichtungen aufgeschlüsselt*

In Abbildung 5.26 und 5.27 sind die einzelnen normierten Messwerte zu den Stundenmittelwerten der Windrichtung zum Sammelzeitpunkt aufgetragen. In rot die Partikelkonzentration der Stufe 1-2.5 μm , in gelb die der Stufe 2.5-10 μm und in grün die Partikel die größer als 10 μm sind. Die Windrichtungen sind in Grad angegeben.

Für Chlor, Mangan, Eisen und Zink kann man keinen direkten Zusammenhang zwischen einer bestimmten Windrichtung und einem Anstieg der Elementkonzentration finden. Hier sind die Messwerte über alle Himmelsrichtungen gleichverteilt. Bei Schwefel bilden sich zwei Windrichtungen mit erhöhten Konzentrationen in der kleinsten Stufe (mit roten Punkten eingezeichnet) heraus, nämlich bei 135° und bei 315°.

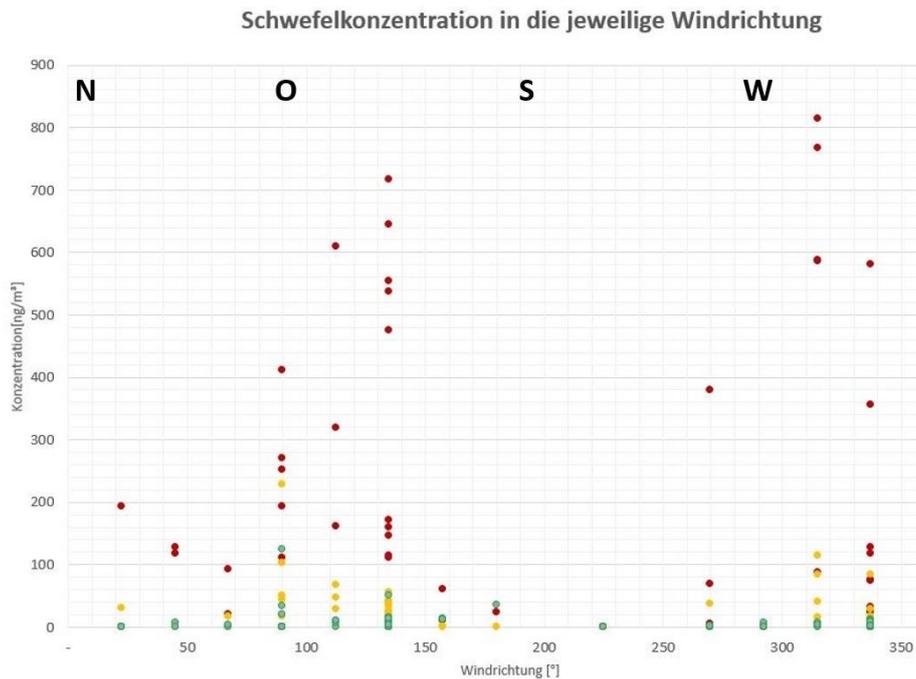


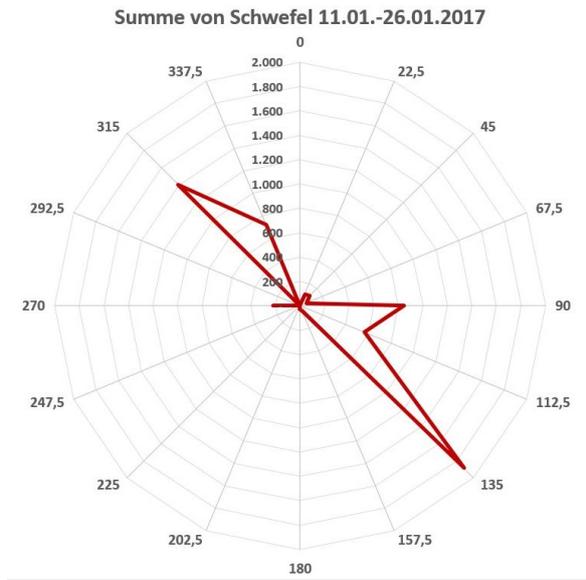
Abbildung 5.27: Schwefelkonzentration aufgeschlüsselt in Windrichtungen

In Abbildung 5.28 sind die Summen der Massen, die im Jänner gesammelt wurden, dargestellt. Die Partikeln stammen aus 59 Sammlungen, wo $26,251 \text{ m}^3$ Luft untersucht wurden. Die Summen sind in Nanogramm angegeben und die Windrichtung in Grad.

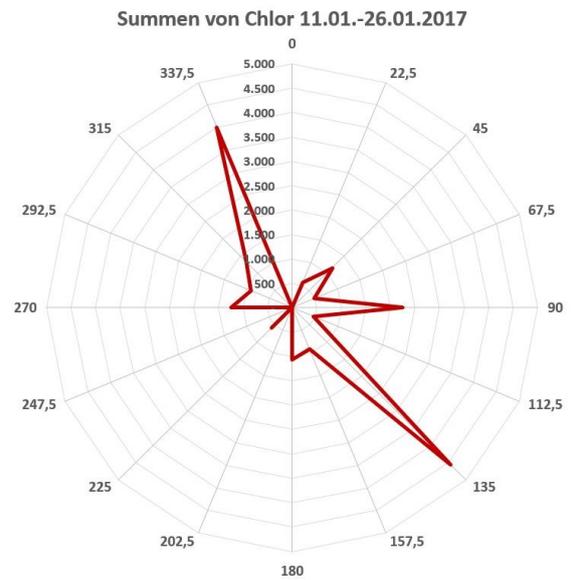
In Abbildung 5.29 ist die Windrichtungsverteilung im Jänner dargestellt. Da erkennt man, dass vorwiegend aus Westnordwest ($292,5^\circ$) bis Nordnordwest ($337,5^\circ$) und Südost (135°) geweht hat.

Im Allgemeinen zeigen die Summen der einzelnen Elemente in etwa dasselbe Bild wie die Windrichtungsverteilung. Daraus lässt sich schließen, um die wirkliche Abhängigkeit der Elementkonzentration von der Windrichtung zu erhalten, müsste wesentlich länger gesammelt werden.

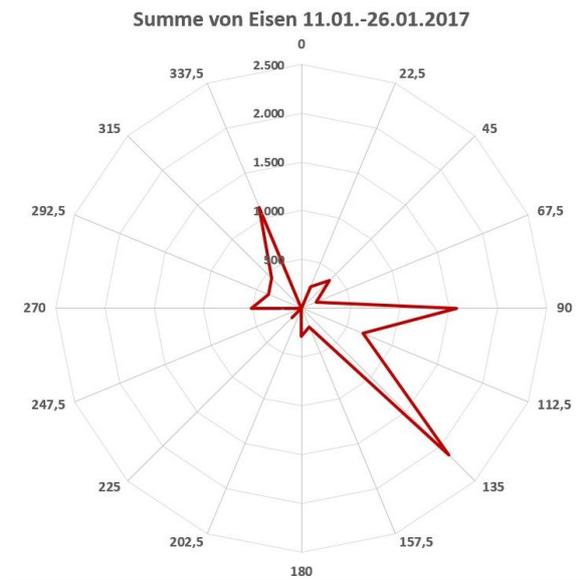
Das Einzige, das sich zeigt, ist bei allen eine hohe Summe der Partikelmasse aus Osten, obwohl aus östlicher Richtung der Wind eher selten kam. Diese erhöhten Konzentrationen könnten ihren Ursprung in der südöstlich gelegenen Raffinerie, dem Kraftwerk oder dem Autobahnkreuz haben. Die Elementkonzentrationen können ihren Ursprung auch von viel weiter weg haben. So etwas lässt sich schlussendlich mit Rückwärtstrajektorien berechnen, wie es zum Beispiel das Modell „HYSPLIT“ kann. Das „HYSPLIT“-Modell von Draxler und Rolph, 2010, kann Zugbahnen von Luftmassen bis auf 72 Stunden zurückrechnen.



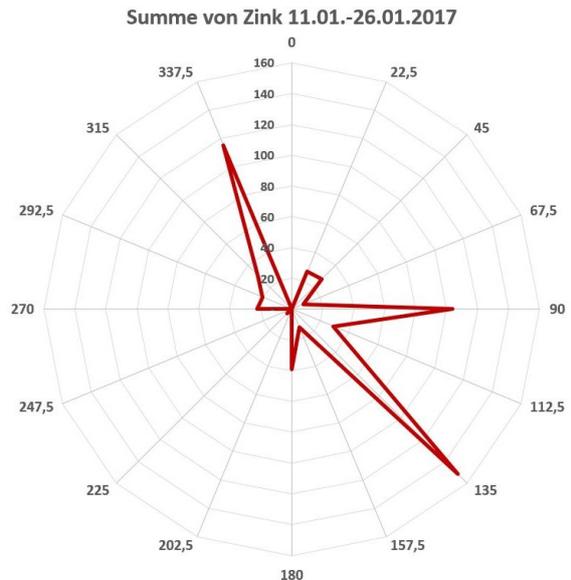
(a) Schwefel



(b) Chlor



(c) Eisen



(d) Zink

Abbildung 5.28: *Summen der Jänner-Sammlung in Nanogramm*

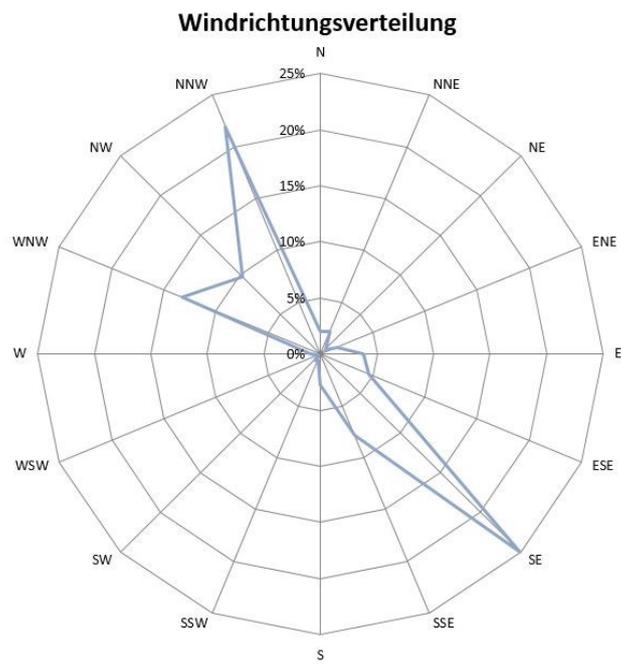
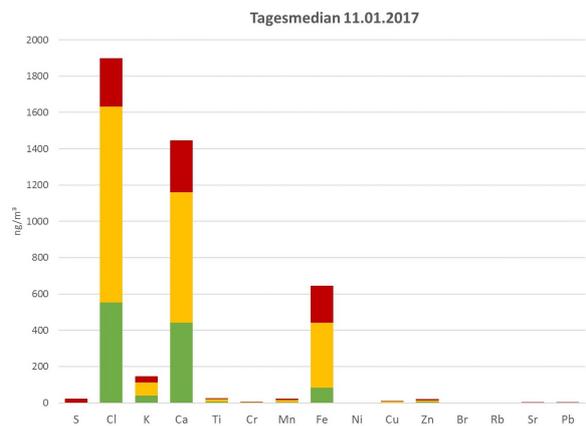


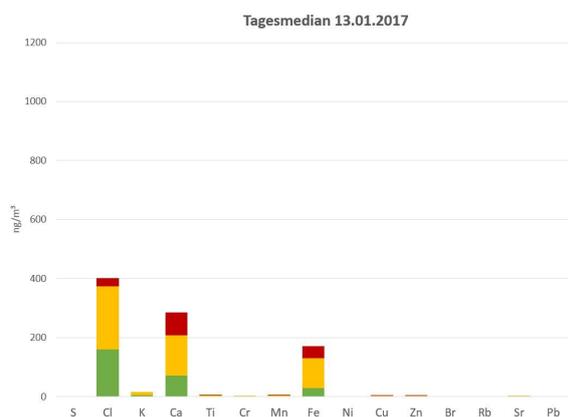
Abbildung 5.29: Windrichtungsverteilung im Jänner [44]

5.5.5 Allgemeine Ergebnisse

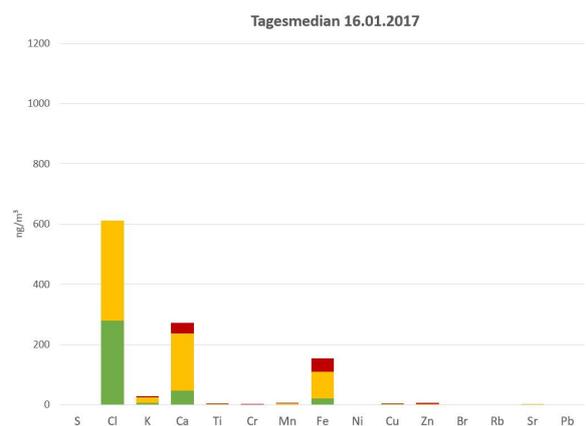
In Abbildung 5.30 sind alle genormten Tagesmediane im Jänner zu sehen. Sie sind größenfraktioniert dargestellt: rot die Partikel-Konzentration der Größe 1-2.5 μm , gelb Partikel der Größe 2.5-10 μm und grün alle gesammelten Partikel größer als 10 μm .



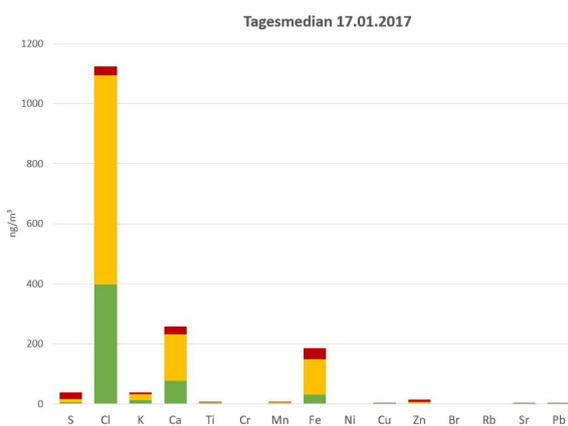
(a) Tagesmedian 11.01.2017



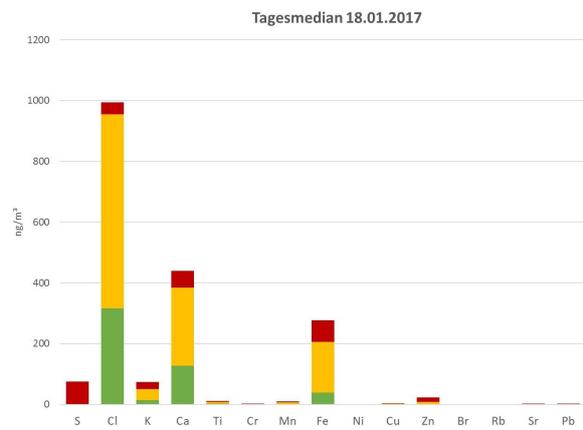
(b) Tagesmedian 13.01.2017



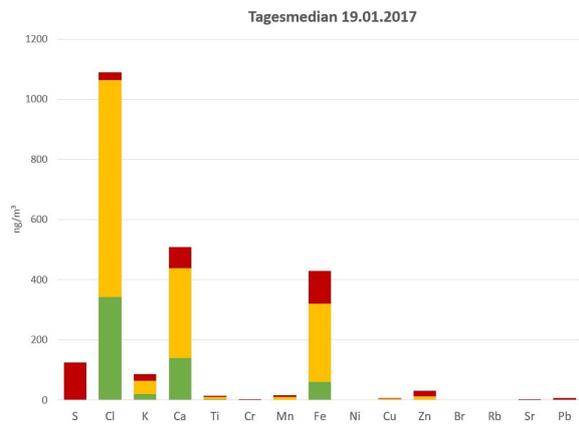
(c) Tagesmedian 16.01.2017



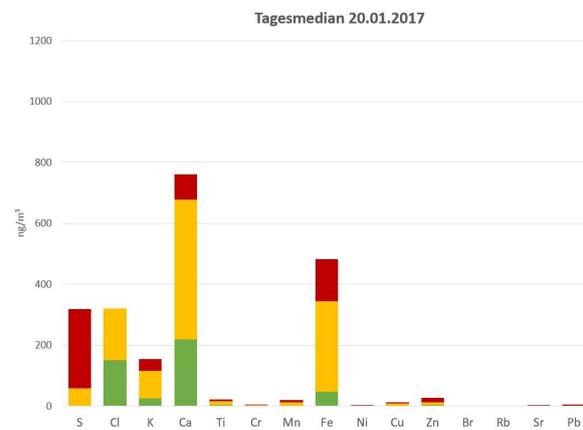
(d) Tagesmedian 17.01.2017



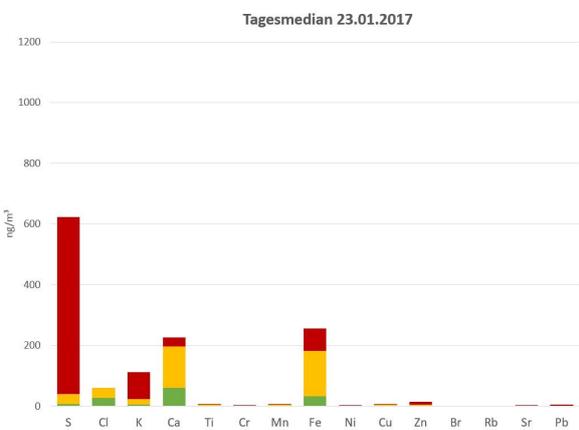
(e) Tagesmedian 18.01.2017



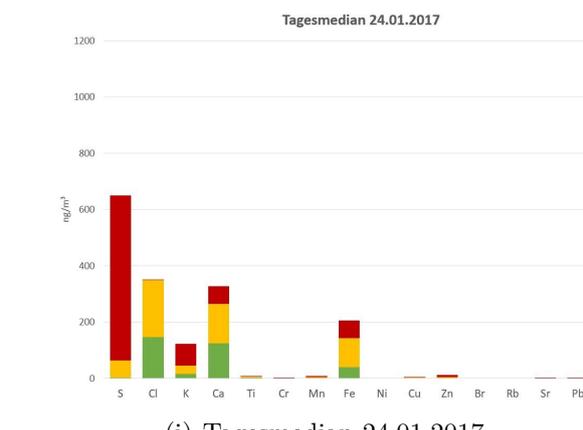
(f) Tagesmedian 19.01.2017



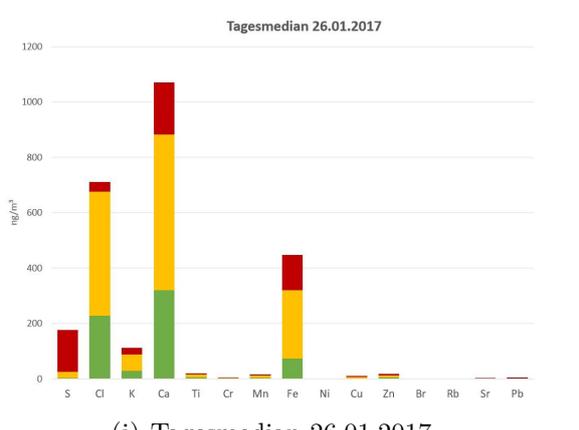
(g) Tagesmedian 20.01.2017



(h) Tagesmedian 23.01.2017



(i) Tagesmedian 24.01.2017



(j) Tagesmedian 26.01.2017

■ >10µm ■ 2.5-10µm ■ 1-2.5µm

(k) Legende

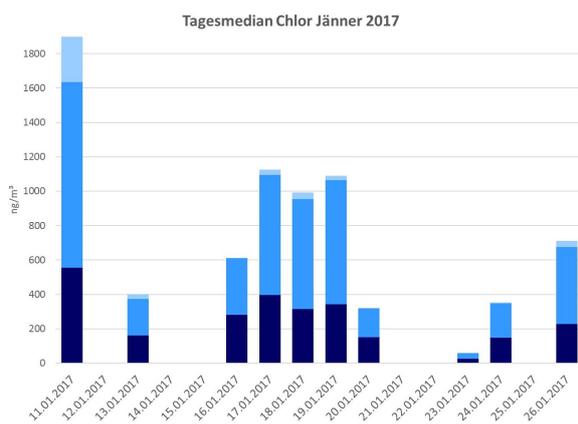
Abbildung 5.30: Tagesmediane im Jänner 2017

Bei einer Sammelkampagne, die ein Monat dauert, sieht man wie unterschiedlich die Luftzusammensetzung pro Tag ist. In den Diagrammen oben sind die Achsen alle gleich skaliert auf $1200 \text{ ng}/\text{m}^3$ als Maximum, außer die des 11.01.2017 da liegt das Maximum bei $2000 \text{ ng}/\text{m}^3$.

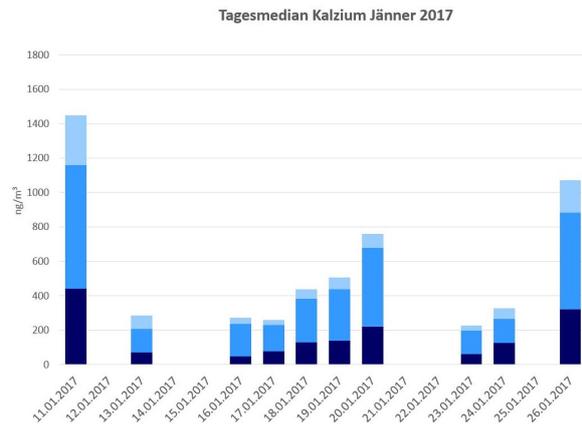
Zu den Elementen die beinahe jeden Tag ihren Median über $200 \text{ ng}/\text{m}^3$ haben, zählen: Chlor, Kalzium und Eisen. Diese drei Elemente sind am stärksten in den Stufen $>10 \mu\text{m}$ und $2.5\text{-}10 \mu\text{m}$ zu finden.

In der kleinsten Stufe des DekatiTM PM 10 Impaktors dominiert Schwefel, sofern er vorhanden ist.

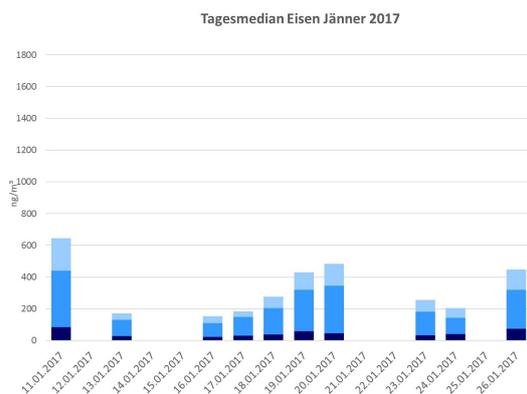
Um einen genaueren Einblick in die Größenverteilung dieser Elemente zu bekommen, sind in Abbildung 5.31 die Tagesmediane von Chlor, Kalzium, Eisen und Schwefel als Zeitreihe im Jänner aufgetragen. Diesmal ist die Größendarstellung in blau: je dunkler desto größer die Partikel.



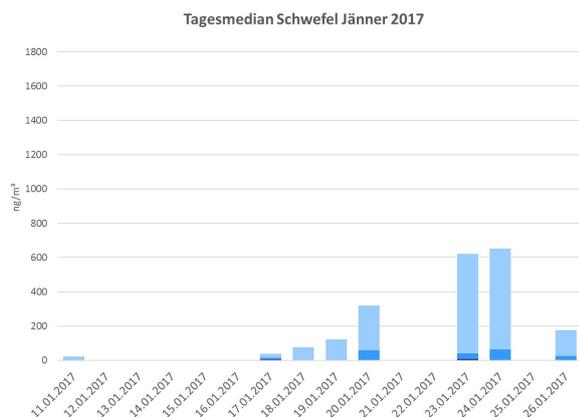
(a) Tagesmediane Chlor im Jänner



(b) Tagesmedian Kalzium im Jänner



(c) Tagesmedian Eisen im Jänner



(d) Tagesmedian Schwefel im Jänner

■ >10 μm ■ 2.5-10 μm ■ 1-2.5 μm

(e) Legende

Abbildung 5.31: Tagesmediane einzelner Elemente im Jänner 2017

Interessant ist auch die jahreszeitliche Abhängigkeit der Luftzusammensetzung. Zum Beispiel der große Anteil an groben Chlor-Partikeln, die als ihre Hauptquelle Streusalz auf der Straßen haben, ist etwas, das klarerweise nur im Winter vorkommt. Auch der hohe Schwefelanteil, der auch als Verbrennungsprodukt aus Haushaltsheizungen stammt, tritt vermehrt im Winter auf.

Analyse des Backup-Filters Bei Aerosolpartikeln sind jene Partikel im Submikrometer-Bereich besonders interessant. Einerseits sind diese lungengängig und damit am gesundheitsschädlichsten und andererseits repräsentieren sie einen wesentlichen Anteil an der Gesamtaerosolpartikelanzahl. Um ein Beispiel zu zeigen wie viele Nanogramm von Submikrometer-Partikel in einem Kubikmeter Luft enthalten sind, wurde ein Backup-Filter des DekatiTM PM10 Impaktors mit einem 45°-XRF-Spektrometer „Epsilon 5“ (IAEA) analysiert, da die Filteroberflächen nicht für TXRF-Analyse verwendbar sind. Die Analyse wurde dankenswerterweise von Dr. Peter Kregsamer unter Verwendung einer zur Analyse von aerosolbeladenen Filtern erstellten Kalibrierung durchgeführt. Der analysierte Filter befand sich von 17. bis 20. Jänner 2017 im Impaktor. In diesem Zeitraum fanden 23 Sammlungen je 45 Minuten statt. Das untersuchte Luftvolumen entsprach 10,35 m³.

Der Filter besteht aus Cellulose (hergestellt von der Firma Merck Millipore) und hat einen Durchmesser von 47 mm, das heißt die Fläche die zur Sammlung zur Verfügung steht, hat einen Durchmesser von rund 40 mm und einen Wert von 12,57 cm².

In Abbildung 5.32 sind die normierten Elementkonzentrationen der Partikel kleiner als 1 μm dargestellt.

Die Skala wurde so gewählt, dass die geringeren Konzentrationen gut dargestellt sind. Die hohe Schwefelkonzentration (rund 3300 ng/m³) fällt als erstes auf, gefolgt von Kalium mit einer Konzentration von fast 400 ng/m³, aber auch die nicht vernachlässigbaren Konzentrationen der Elemente Cl, Ca, Fe, Zn und Pb. Genaue Elementkonzentrationen siehe Tabelle 5.11.

Der aerodynamische Durchmesser dieser Partikel ist für den DekatiTM PM10 Impaktor zu klein. Folglich kann man diese Partikel nur über den Backup-Filter analysieren.

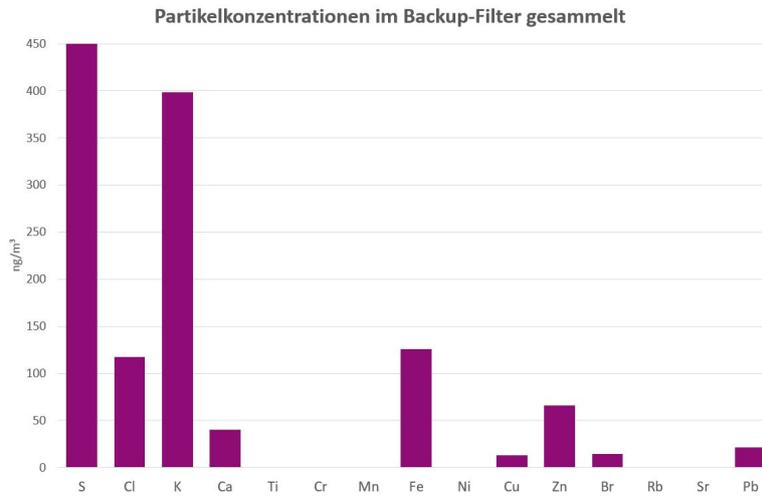


Abbildung 5.32: Elementkonzentration im Backup-Filter des DekatiTM PM10 Impaktors analysiert mit Epsilon 5

Elemente	[ng/m ³]
S	3281
Cl	118
K	399
Ca	40,4
Ti	0
Cr	0
Mn	0
Fe	126
Ni	0
Cu	13,2
Zn	66,1
Br	14,5
Rb	0
Sr	0
Pb	21,3
Gesamtmasse	4079,5

Tabelle 5.11: Messwerte des Backup-Filters via Epsilon 5

6 Konklusio und Ausblick

Im Winter gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Elemente in der Luft, insbesondere über Städten, in denen geheizt wird, Inversionswetterlagen häufiger auftreten und der Verkehr wegen des kalten Wetters zunimmt. Auf Grund seiner Lage ist das Dach des Atominstututs ein guter Ort zum sammeln und eine Sammelzeit von 45 Minuten ist in einem Stadtgebiet für TXRF-Analyse ausreichend.

Allgemein eignet sich der DekatiTM PM10 Kaskadenimpaktor durch seine robuste Art zum Sammeln von Aerosole. Er ist auch einfach und schnell zu bedienen, aber er bringt auch seine Schwierigkeiten mit sich:

1. Er eignet sich nur zum Sammeln an einem fixen Ort, da er zu schwer und zu groß ist um ihn (beispielsweise am Körper) herumzutragen. Weiters liegen die Reflektoren nur auf Platten auf und sind nicht befestigt.
2. Die Frage nach der Partikelgröße ist eine wichtige. Per Definition zählen Teilchen mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner als $10\ \mu\text{m}$ zum „Feinstaub“. Partikel der Größe $2.5\text{-}10\ \mu\text{m}$ zur „coarse mode“ und ganz besonders interessant sind jene Partikel die noch kleiner sind, da diese in den menschlichen Körper tief eindringen können.
Der DekatiTM PM 10 Impaktor beginnt schon bei Partikel die einen aerodynamischen Durchmesser größer als $10\ \mu\text{m}$ haben und endet bei Partikeln mit einem aerodynamischen Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$. Folglich landet jede Information über den Submikrometer-Bereich im Backup-Filter, der sich nicht mit TXRF analysieren lässt.
3. Ein weiterer heikler Punkt ist die Quantifizierung des durch den DekatiTM PM 10 Impaktor generierten Punktmusters in den zwei kleineren Stufen.

Die Schwierigkeit der Quantifizierung des komplizierten Punktmusters des DekatiTM PM10 in den Stufen die Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser $1\text{-}2.5\ \mu\text{m}$ und $2.5\text{-}10\ \mu\text{m}$ kann mit Hilfe einer mechanischen Abdeckung, in diesem Fall einem sauberen Folienring, gelöst werden.

Mit einer geeigneten Kalibrierung wäre eine Quantifizierung auch möglich. Aber gerade für die kleinste Stufe mit 20 Punkten ist es sehr schwer dieses Muster mit einem Multi-Elementstandard reproduzierbar aufzubringen. Hier können Wechselwirkungsprozesse oder Abschattungen nicht ausgeschlossen werden. Weitere Untersuchungen wären darüber sehr interessant, zum Beispiel auch ob es eine rotationsabhängige Wechselwirkung gibt. Denn obwohl die oben erklärte Kalibrierung eine gute Linearität aufweist, werden die Werte in der kleinsten Stufe stets unterschätzt.

Die mechanische Entfernung des äußeren Ringes des Punktmusters liefert plausible Ergebnisse. Bei dieser Methode wird die gesamte Probe (repräsentiert durch den inneren

Ring) detektiert und quantifiziert. Die Homogenität darf angenommen werden und somit mit einem geeigneten Geometriefaktor die Konzentrationen der untersuchten Luft ausgerechnet werden.

Zur Verminderung des Bounce-off-Effekts werden die Probenträger beschichtet. Der Vergleich zwischen in Petrol-Ether aufgelöster Vaseline mit Silikonöl, stellte sich sehr klar die Effizienz von Vaseline als besser heraus. Hier muss nur auf die Schichtdicke achtgegeben werden: wenn die Schicht zu dick ist, lässt sie sich nicht in einem tolerierbaren Zeitraum durch den Plasmaaschvorgang beseitigen. Dies resultiert in einem hohen Anteil an streuender Matrix, die wiederum den Hintergrund im Spektrum erhöht und somit die Nachweisgrenzen verschlechtert. Wenn sich zu viel Vaseline auf den Reflektoren befindet, laufen diese auch Gefahr im Spektrometer hängen zu bleiben. Durch das Auflösen der Vaseline in Petrol-Ether verteilt sich die Vaseline gleichmäßig über den gesamten Reflektor.

In dieser Arbeit wurden kurz eventuelle Windabhängigkeiten angesprochen. Um darüber aber verlässliche Aussagen treffen zu können, bedarf es einer wesentlich längeren Sammelkampagne und einer Untersuchung der Rückwärtstrajektorien. Partikel haben teilweise eine geringe Depositionsgeschwindigkeit und damit eine hohe atmosphärische Verweildauer. Folglich können sie auch mit Luftmassen weite Wege zurücklegen und ihre Quellen weit weg ihres Detektiertwerdens haben.

Tagesmediane und vor allem tageszeitliche Verläufe zeigen ein sehr variables Bild der Partikelkonzentrationen. Auch sind unterschiedliche Elemente in unterschiedlichen Größenfraktionen vorherrschend.

Von Chlor, Kalzium und Eisen ist der Tagesmedian fast täglich über 200 ng/m^3 , zusätzlich findet man von diesen Elementen die höchsten Konzentrationen von Partikeln mit einem aerodynamischen Durchmesser bis zu $2.5 \text{ }\mu\text{m}$. Kalium, Mangan, Zink und Blei sind Elemente die eher in geringen Konzentrationen auftreten und in allen Stufen vertreten sind, aber ihr Maximum in der kleinsten und mittleren Stufe haben. In noch geringeren Konzentrationen treten Titan, Chrom, Kupfer, Brom, Rubidium und Strontium auf.

Die Analyse des Backup-Filters zeigt aber wie viele Partikel nicht vom DekatiTM PM10 Impaktor mit der Analyse via TXRF erfasst werden können. Hierfür wäre ein Impaktor der Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner als $1 \text{ }\mu\text{m}$ sammeln kann besser. Ein Beispiel hierfür wäre der „SIOUTAS-Personal-Cascade-Impaktor“. Dieser unterteilt die Partikel mit den Durchmessern:

- (A) $> 2.5 \text{ }\mu\text{m}$
- (B) $1.0 \text{ bis } 2.5 \text{ }\mu\text{m}$
- (C) $0.5 \text{ bis } 1.0 \text{ }\mu\text{m}$

(D) 0.25 bis 0.5 μm

Der „SIOUTAS-Impaktor“ verfügt auch über einen Backup-Filter der alle Partikel kleiner als 0.25 μm sammelt.

Somit ist es mit den Stufen des „SIOUTAS-Impaktors“ möglich mehr Informationen über den Submikrometer-Bereich zu erlangen.

Ideal wäre eine Sammelkampagne mit beiden Impaktoren, da man so einerseits grobe Partikel und andererseits ultrafeine Partikel analysieren kann.

Aus dieser einmonatigen Sammelkampagne könnte man noch mehr Ergebnisse herausholen, als die hier präsentierten. Weiters würde natürlich eine längere Sammelkampagne, zum Beispiel über ein Jahr, noch mehr Aufschlüsse geben, auch über jahreszeitliche Veränderungen der Partikelkonzentrationen und ihrer Bestandteile.

Das Thema Feinstaub und dessen Bestandteile ist ein sehr spannendes und weit gefächertes. Es gibt noch viele Aspekte die man untersuchen kann. Die Methode mit dem DekatiTM PM10 Impaktor zu Sammeln und mit TXRF die Elementkonzentrationen zu quantifizieren, eignet sich sehr gut um weitere interessante Ergebnisse zu liefern.

Abbildungsverzeichnis

2.1	<i>Definition eines Elektronenvolts [1]</i>	3
2.2	<i>Elektromagnetisches Spektrum mit Beispielen [2]</i>	4
2.3	<i>(a) Schematische Darstellung der Entstehung von Bremsstrahlung. (b) Inelastischer Stoß eines ankommenden Elektrons mit einem Hüllenelektron der Anodenatome. [5, S.254]</i>	8
2.4	<i>Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung am Beispiel eines schweren Atoms.[1, S.66]</i>	8
2.5	<i>Schematische Darstellung des Auger-Effektes [8]</i>	9
2.6	<i>Kontinuierliche Röntgenstrahlung, überlagert von charakteristischen Linien von Wolfram [5]</i>	10
2.7	<i>Mögliche Übergänge [9]</i>	10
2.8	<i>Notationen „Siegbahn“ und „IUPAC“ Gegenüberstellung [6]</i>	11
2.9	<i>Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre [5]</i>	12
2.10	<i>Schematische Darstellung der Wechselwirkungsprozesse von Photonen mit Materie [7, S.58]</i>	14
2.11	<i>Übersicht über den dominierenden Wechselwirkungsprozess in Abhängigkeit von der Photonenenergie der Strahlung und der Ordnungszahl des Absorbermaterials. μ_t... linearer Schwächungskoeffizient; μ_{en}... Energie-Absorptionskoeffizient [7, S.62]</i>	15
2.12	<i>WDXRF-Aufbau [10]</i>	17
2.13	<i>EDXRF-Aufbau [11]</i>	17
2.14	<i>Vergleich zwischen der konventionellen Methode von RFA und TXRF [12]</i>	18
2.15	<i>Si(Li)-Detektor</i>	20
2.16	<i>Beispiel für eine Kalibriergerade für Ca Kα mit Y als internen Standard</i>	23
2.17	<i>Positionen der Escape peaks von einem Si(Li) oder SDD Detektor (links) und einem HPGe Detektor (rechts) hängen von der Energie ihrer Ursprungselemente („mother peak“) ab. Die Prozente geben die Höhe des Escape Peaks in Bezug auf die Höhe des ursprünglichen Peaks an. [14, S.199]</i>	24
2.18	<i>Energiedispersives Spektrum von FeBr₂ angeregt durch eine Mo-Röntgenröhre und aufgenommen mit einem Si(Li) Detektor. Die Silizium-Escape peaks sind mit Punkten gekennzeichnet. In schwarz sind die Escape peaks wenn ein Ge Detektor verwendet worden wäre. [14, S.198]</i>	25
3.1	<i>Typische Größenverteilung und Entstehungsmechanismen von Partikeln (nach Kouimtzis & Samara, 1995) [18]</i>	27
3.2	<i>Typische Partikelzahl- (oben), Oberflächen- (Mitte) und Volumenverteilung (unten) von städtischem Aerosol (nach Seinfeld & Pandis, 1998) [18]</i>	28
3.3	<i>Schematischer Überblick zur Entstehung, Veränderung und Ausscheidung von Aerosolen[17]</i>	29

3.4	<i>Übersicht über aerodynamischen Durchmesser und Eindringtiefe in den menschlichen Körper [21]</i>	32
3.5	<i>Ansichten von Denver bei Fehlen antropogener Aerosole (links, Computermodell) und bei Anwesenheit der häufig auftretenden smogbildenden Aerosolen (rechts). (L.L. Mauch, US National Park Service [17])</i>	33
3.6	<i>Übersicht der geschätzten jährlichen Strahlungsbilanz der Erde [22] [23]</i>	34
4.1	<i>Bilder des DekatiTM PM10 Impaktors</i>	37
4.2	<i>schematische Darstellung des Inneren des DekatiTM PM10 Impaktors</i>	38
4.3	<i>Punktmuster</i>	38
4.4	<i>Pumpe der Firma Zambelli (DigitIso)</i>	39
4.5	<i>Vergleich Silika-Gel vor und nach 24-Stunden-Trocknung</i>	40
4.6	<i>Atomika 8030C</i>	41
4.7	<i>Skizze eines Multilayer-Monochromators [37]</i>	42
4.8	<i>Die Nanoliter-Applikationseinheit</i>	43
4.9	<i>der Plasmaäischer</i>	44
4.10	<i>Aufnahmen via Elektronenmikroskop</i>	47
5.1	<i>Umgebung des Atominstituts der TU Wien in südöstliche Richtung [40]</i>	48
5.2	<i>Umgebung des Atominstituts der TU Wien in nordwestliche Richtung [40]</i>	49
5.3	<i>Aufbau am Dach des Atominstitutes der TU Wien</i>	50
5.4	<i>Ergebnis nach 20 Minuten Sammeln</i>	51
5.5	<i>Dekon90-Wassergemisch beim Köcheln</i>	52
5.6	<i>Reflektoren mit Partikel</i>	53
5.7	<i>Reflektoren im Plasma während des Plasmaaschvorgangs</i>	54
5.8	<i>Punktmuster der 2 kleineren Stufen. Links: Partikelgröße 2.5µm – 10µm; Rechts: Partikelgröße von 1µm – 2.5µm</i>	56
5.9	<i>Zentraler Punkt der größten Stufe für Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser größer 10 µm</i>	56
5.10	<i>Nanoliterapplikationseinheit beim Aufbringen der Kalibrierstandards im Punktmuster</i>	58
5.11	<i>Kalibriergeraden einzelner Elemente</i>	65
5.12	<i>Vergleich der Mittelwerte der drei aufpipettierten Proben und den zertifizierten Werten von NIST 1643e Standard</i>	66
5.13	<i>Vergleich der Mittelwerte der drei aufpipettierten Proben und der bekannten Multielement-IAEA-Probe im Punktmuster der Stufe 2.5-10 µm</i>	68
5.14	<i>Vergleich der Mittelwerte der drei aufpipettierten Proben und der bekannten Multielement-IAEA-Probe im Punktmuster der Stufe 1-2.5 µm</i>	70
5.15	<i>Skizze der unterschiedlichen Durchmesser</i>	72
5.16	<i>Messung eines zuvor sauberen Reflektors nachdem ein Ring für 45 min darauf fixiert war</i>	73
5.17	<i>Reflektor nach einer Sammlung mit einem Folienring</i>	74
5.18	<i>Spektrum 11.01.2017 11:45-12:30</i>	75

5.19	<i>Vergleich der Quantifizierung der Sammlung mit Ring und der Quantifizierung mit Kalibrierung der Stufe 2.5-10 μm</i>	78
5.20	<i>Detailbetrachtung von Kalzium in der Stufe 2.5-10 μm</i>	79
5.21	<i>Vergleich der Quantifizierung der Sammlung mit Ring und der Quantifizierung mit Kalibrierung der Stufe 1-2.5 μm</i>	81
5.22	<i>Detailbetrachtung von Chlor und Schwefel der Quantifizierung der Sammlung mit Ring und der Quantifizierung mit Kalibrierung der Stufe 1-2.5 μm</i>	82
5.23	<i>Vergleich der Tagesmediane auf unterschiedlichen Beschichtungen mit Silikonöl und Vaseline</i>	83
5.24	<i>Vergleich der Elementkonzentrationen am 13.02.2017 mit unterschiedlichen Beschichtungen: Silikonöl / Vaseline</i>	86
5.25	<i>Vergleich der Elementkonzentrationen am 14.02.2017 mit unterschiedlichen Beschichtungen: Silikonöl / Vaseline</i>	88
5.26	<i>Elementkonzentrationen in Windrichtungen aufgeschlüsselt</i>	92
5.27	<i>Schwefelkonzentration aufgeschlüsselt in Windrichtungen</i>	93
5.28	<i>Summen der Jänner-Sammlung in Nanogramm</i>	94
5.29	<i>Windrichtungsverteilung im Jänner [44]</i>	95
5.30	<i>Tagesmediane im Jänner 2017</i>	97
5.31	<i>Tagesmediane einzelner Elemente im Jänner 2017</i>	99
5.32	<i>Elementkonzentration im Backup-Filter des DekatiTM PM10 Impaktors analysiert mit Epsilon 5</i>	100

Tabellenverzeichnis

2.1	<i>Vergleich zwischen WDXRF und EDXRF [6]</i>	16
2.2	<i>Variablenerklärung der Formel 5</i>	21
3.1	<i>Größenbereiche und Bezeichnungen der Aerosole [17]</i>	27
4.1	<i>Eigenschaften von Quarz-Reflektoren</i>	45
4.2	<i>Eigenschaften von Glassy-Carbon-Reflektoren</i>	46
5.1	<i>Punktmuster der Stufe 2.5 bis 10μm</i>	58
5.2	<i>Punktmuster der Stufe 1 bis 2.5μm</i>	58
5.3	<i>genaue Massenangabe der Kalibrierung des Punktmusters der Stufe >10 μm</i>	60
5.4	<i>genaue Massenangabe der Kalibrierung des Punktmusters der Stufe 2.5-10 μm</i>	60
5.5	<i>genaue Massenangabe der Kalibrierung des Punktmusters der Stufe 1-2.5 μm</i>	61
5.6	<i>Mittelwerte und Standardabweichungen der drei Proben und die Werte der zertifizierten Referenzlösung NIST 1643e</i>	67
5.7	<i>Mittelwerte und Standardabweichungen der drei Proben und die Werte der bekannten Multielement-IAEA-Probe im Punktmuster der Stufe 2.5-10 μm</i>	69
5.8	<i>Mittelwerte und Standardabweichungen der drei Proben und die Werte der bekannten IAEA-Probe im Punktmuster der Stufe 1-2.5 μm</i>	71
5.9	<i>Vergleich des Ringmaterials</i>	73
5.10	<i>Gesammelte Konzentrationen [ng/m^3] der Sammlung am 11.01.2017 von 11:45 bis 12:30</i>	76
5.11	<i>Messwerte des Backup-Filters via Epsilon 5</i>	100

Literatur

- [1] Hanno Krieger. *Grundlagen der Strahlenphysik und des Strahlenschutzes*. Vieweg+Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2009, 2009.
- [2] Norbert Vana and Michael Hajek. *Foliensatz zur Lehrveranstaltung „Strahlenschutz nichtionisierender Strahlung“ VO 141.721*. 2016.
- [3] J.J. Thomson. On the Structure of the Atom: an Investigation of the Stability and Periods of Oscillation of a Number of Corpuscles arranged at equal Intervals around the Circumference of a Circle; with Application of the Results to the Theory of Atomic Structure. *Phil. Mag.*, 7(39), 1904.
- [4] E. Rutherford. The scattering of alphas and beta-particles by matter and the structure of the atom. *Phil. Mag.*, (21), 1911.
- [5] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer, 2016.
- [6] Christina Strelt and Karin Poljanc. *Foliensatz zur Vorlesung „Strahlenphysik“*. 2010.
- [7] Wilfried Angerstein. *Grundlagen der Strahlenphysik und radiologischen Technik in der Medizin*. H. Hoffmann GmbH. Verlag Berlin,
- [8] Cepheiden. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3a/atom_model_for_auger_process_de.svg. *Wikipedia*, 2009-02-04.
- [9] Universität Stuttgart. Mögliche Übergänge innerhalb eines Atoms. <http://www.ipf.uni-stuttgart.de/lehre/online-skript/mehrelatom/roentspek.gif>, 2015-11-14.
- [10] X-Ray Optical Systems (XOS). <https://xos.com/technologies/xrf/wavelength-dispersive-x-ray-fluorescence-xrf/>. 2017-10-17.
- [11] X-Ray Optical Systems (XOS). <https://xos.com/technologies/xrf/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/>. 2017-10-17.
- [12] Peter Wobrauschek. Total reflection x-ray fluorescence analysis - a review. *X-RAY Spectrometry*, 36:289–300, 2007.
- [13] Lothar Spieß, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, and Gerd Teichert. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Springer-Verlag, 2009.
- [14] Reinhold Klockenkamper and Alex Von Bohlen. *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*, volume 181. JOHN WILEY & SONS INC, 2015.

- [15] XRF Group IAEA Laboratories. *Quantitative X Ray Anaylysis System*. A-2444 Seibersdorf Austria, 2006/2007.
- [16] Bundeskanzleramt. <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=10011027>. 2017-11-29.
- [17] Dieter Mayer. *Athmosphärische Strahlung und Athmosphärenchemie*. 2011.
- [18] Jürgen Schneider. Schwebestaub in Österreich, 2006.
- [19] H. Horvath, M. Kasahara, and P. Pesava. The size distribution and composition of the atmospheric aerosol at a rural and nearby urban location. *J. Aerosol Sci.*, 27(3):417–435, 1996.
- [20] Annette Peters. Epidemiologie von Luftschadstoffen. *Helmholtz-Zentrum München*, 2012.
- [21] © StaeGi 2015. <http://www.staegi.de/luftreinigung/grundlagen/>. 2017-11-20.
- [22] RAOnline. http://www.raonline.ch/pages/edu/cli2/gloccli_reports02a000a.html. 2017-12-02.
- [23] Intergovernmental Panel of Climate Change. *IPPC 4th Assessment Report of the IPCC 2007-Climate Change 2007*. 2007.
- [24] Peter Wobrauschek. Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse, 1975.
- [25] B. Schneider. The determination of atmospheric trace metal concentrations by collection of aerosol particles on sample holders for total-reflection x-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B*, 44:519–523, 1989.
- [26] Jasna Injuk and René Van Grieken. Optimisation of total-reflection X-ray fluorescence for aerosol analysis. *Spectrochimica Acta Part B*, 50:1787–1803, 1995.
- [27] F. Esaka, K. Watanabe, T. Onodera, T. Taguchi, M. Magara, and S. Usuda. The use of Si-carriers for aerosol particle collection and subsequent elemental analysis by total-reflexion X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(12):2145–2155, 2003.
- [28] M. Schmeling and D. Kockow. Sample collection and preparation for analysis of airborne particulate matter by total reflection x-ray fluorescence spectromerty. *Analytica Chimica Acta*, 436:121–126, 1997.
- [29] M. Theisen and R. Niessner. Elemental analysis of airborne dust samples with TX-RF: Comparision of oxygen-plasma ashing on sapphire carriers and acid digestion for sample preparation. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 365:332–337, 1999.

- [30] U.E.A. Fittschen, F. Meirer, C. Strelı, P. Wobrauschek, J. Thiele, G. Falkenberg, and G. Pepponi. Characterization of atmospheric aerosols using Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence and Fe K-edge total reflection X-ray fluorescence-X-ray absorption near-edge structure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63:1489–1495, 2008.
- [31] J. Boman. Trace element analysis of urban aerosol particles using x-ray fluorescence spectrometry. *SpectroscopyEurope*, 21(6):11–14, 2009.
- [32] Annemarie Wagner and Margarete Mages. Total-reflection x-ray fluorescence analysis of elements in size-fractionated particulate matter sampled on polycarbonate filters - composition and sources of aerosol particles in göteborg, sweden. *Elsevier*, 65:471–477, 2010.
- [33] Veronika Groma, János Osán, Szabina Török, Florian Meirer, Christina Strelı, Peter Wobrauschek, and Gerald Falkenberg. Trace element analysis of airport related aerosols using SR-TXRF. *Időjárás*, 112(2):83–97, 2008.
- [34] Andreas Windbichler. Untersuchung der Sammelzeit für Aerosolprobe direkt auf Quarzreflektoren für die Messung mit Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse. *mathesis*, 2016.
- [35] Dekati Ltd. Tykkitie 1 FI-36240 Kangasala Finland. <http://www.dekati.com/products/Fine%20Particle%20Measurement/Dekati%20AE%20PM10%20Impactor>. 2017-09-05.
- [36] ATI TU Wien. <http://www.ati.ac.at/index.php?id=264>. 2017-09-05.
- [37] Germany HUBER Diffractionstechnik GmbH & Co. KG Sommerstrasse 4 D-83253 Rimsting. <http://www.xhuber.de/de/produkte/4-zubehoer/42-strahlanwendungen/roentgenoptiken/multilayer-monochromator/>. 2017-09-05.
- [38] Franziska Stadlbauer. Entwicklung und Realisierung einer computergestützten Nanoliter-Applikationseinheit zur exakten Positionierung von reproduzierbaren Flüssigkeitsvolumina auf Probenträger für die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse. Master’s thesis, 2010.
- [39] Josef Prost. Technische Verbesserung an einem Spektrometer für Niederleistungs-Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse und Anwendungen bei Umweltproblemen. Master’s thesis, 2012.
- [40] Google Maps. <https://www.google.at/maps/place/Atominstitut,+Sch%C3%BCttelstra%C3%9F+115,+1020+Wien/@48.1930665,16.4178188,3265m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x476d07450a0bb8ed:0xb67dc01e4e3a32b18m2!3d48.1968324!4d16.412822>. 2017-09-06.

- [41] Bernd Kraft GmbH Stempelstraße 6 47167 Duisburg.
<http://www.berndkraft.de/de/>. 2017-10-25.
- [42] National Institute of Standards & Technology. *Certificate of Analysis - Standard Reference Material 1643e*. 2009.
- [43] Seibersdorf IAEA Laboratories. *Worldwide Open Proficiency Test for Total Reflection X Ray Fluorescence Laboratories PTXRFIAEA11 Determination of Minor and Trace Elements in water samples*. 2015-04.
- [44] Dieter Hainz and Siegfried Shrbeny. *Wetterstation Atominstitut TU Wien*. 2017.