



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5704

**Herkunftsbestimmung von
Feinstaubimmissionen mit
Sekundärmassenspektrometrie**

C.-J. Häcker

Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

Januar 1996

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5704

**Herkunftsbestimmung von Feinstaubimmissionen
mit Sekundärmassenspektrometrie**

Claus-Jochen Häcker

Institut für Radiochemie

Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1996

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Herkunftsbestimmung von Feinstaubimmissionen mit Sekundärmassenspektrometrie

Kurzfassung

Staubpartikel in einem Größenbereich zwischen 0.01 und 100 µm tragen in erheblichem Maße zur Verunreinigung der Atmosphäre bei. Atmosphärische Feinstäube sind nicht nur von klimatischem Einfluß, sie bergen auch gesundheitliche Risiken für den Menschen, da eingeatmete Partikel mit Durchmessern < 1 µm in der Lunge resorbiert werden. Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung stellen luftgetragene Mikropartikel ein komplexes Gemisch von Materialien verschiedenster Art und Herkunft dar. Ein wichtiges Ziel der Umweltanalytik besteht darin, durch die chemische Analyse von Immissionen die Quellen einzelner Immissionsbestandteile zu identifizieren. Sind die Quellen von Schadstoffkomponenten bekannt, besteht die Möglichkeit, durch geeignete Maßnahmen den Schadstoffausstoß einzelner Emittenten zu vermindern.

Zur chemischen Analyse von Partikelproben wurde in dieser Arbeit die Sekundärmassenspektrometrie eingesetzt. Bei dieser Methode wird durch sukzessiven Ionenbeschuß das Probenmaterial schichtweise abgetragen und massenspektrometrisch analysiert. Die Analyse neutraler Atome, als Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) bezeichnet, ermöglicht eine quantitative Elementbestimmung, die Analyse ionischer Teilchen, als Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) bezeichnet, ermöglicht eine weitergehende Verbindungscharakterisierung. Eine Kombination beider Methoden gewährleistet somit eine umfassende Charakterisierung atmosphärischer Aerosolpartikel, was zu deren Herkunftsbestimmung genutzt werden kann.

Liegen Referenzproben potentieller Emittenten vor, so ist eine exakte Herkunftsbestimmung durch Vergleich der Elementmuster von unbekannter Probe und den Mustern der vorliegenden Referenzproben möglich. "Die Partial Least Squares" (PLS) Regression hat sich für die Erkennung komplexer Elementmuster als geeignetes Verfahren erwiesen. Da Vergleichsproben potentieller Emittenten jedoch nicht immer verfügbar sind und da man zudem oftmals nicht an der Emission einer einzelnen Quelle, sondern an der Emission einer Gruppe von Quellen interessiert ist (z. B. einzelnes Kfz ⇔ gesamter Straßenverkehr), wurden Elementmuster erarbeitet, die eine Unterscheidung verschiedener Immissionsklassen ermöglichen. Im einzelnen können Ruße, biogene Materialien, Haushaltsflugaschen, industrielle Kohleflugaschen und mineralische Bodenstäuben anhand von Elementmustern unterschieden werden. Mit Hilfe der PLS-Regression gelingt es, Immissionsbeiträge individueller Quellen sowie ganze Klassen von Immissionsbeiträgen quantitativ zu erfassen, sofern sie in Anteilen > 10 % vorliegen. Die Verbindungscharakterisierung mit SIMS ermöglicht eine verfeinerte Unterscheidung zwischen verschiedenen kohlenstoffhaltigen Immissionskomponenten. Durch Auswahl geeigneter SIMS-Signale konnte zwischen Verkehrsrußen, Heizölrüßen, Reifenabrieben, biogenen Blattstäuben und carbonathaltigen Komponenten (Kalkböden) unterschieden werden. Zur statistisch begründeten Erkennung von SIMS-Signalmustern erwies sich die Hauptkomponentenanalyse (PCA) als am besten geeignet.

Die erarbeiteten Kenntnisse über quellenspezifische Merkmale wurden zu einem Gesamtverfahren zusammengefügt, welches zur Herkunftsbestimmung von Außenluftaerosolpartikeln eingesetzt wurde, die im Abstand von 2 m, 20 m, 80 m, 200 m und 700 m von einer Autobahn gesammelt wurden. Die Charakterisierung der kohlenstoffhaltigen Aerosolkomponenten ergab, daß diese überwiegend aus Verkehrsruß bestanden. Die analytisch ermittelte Konzentration an Verkehrsruß fiel mit zunehmendem Abstand von der Autobahn exponentiell ab, was in Übereinstimmung mit Literaturdaten steht. Die Möglichkeit einer Unterscheidung verschiedener Verbrennungsprodukte auf der Basis von Konzentrationsprofilen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH's) wurde genutzt, um eine von den sekundärmassenspektrometrischen Methoden unabhängige Herkunftsbestimmung durchzuführen. Die mit Hochleistungs-Flüssigkeits - Chromatographie ermittelten PAH-Profile der gesammelten Aerosolpartikel bestätigten hierbei die Ergebnisse der sekundärmassenspektrometrischen Methoden. Neben Verkehrsruß konnten mit SNMS und SIMS Bodestaub, Fahrbahnabrieb, $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$, NH_4NO_3 und NaNO_3 als Aerosolbestandteile identifiziert werden. Plausibilitätsbetrachtungen, Vergleiche mit Literaturdaten sowie übereinstimmende Ergebnisse von zwei unabhängigen Analysemethoden belegen die Leistungsfähigkeit des entwickelten Verfahrens zur Herkunftsbestimmung atmosphärischer Aerosolpartikel unter umweltnahen Bedingungen.

Determination of the Contributions of Pollution Sources to Aerosol Particles by Secondary Mass Spectrometry

Abstract

Atmospheric aerosol particles with particle sizes between 0.01 and 100 μm form an essential part of the air pollution. Dust particles do not only influence the climate, they are furthermore dangerous for human health, because inhaled particles smaller than 1 μm are effectively resorbed in human lungs. Concerning their composition, airborne microparticles are a complex mixture of materials of different kind and origin. One of the most important intention of the environmental analysis is the identification of pollution sources. If the sources of air pollutions are known, one has the possibility to take proper measures for the reduction of air pollution.

In this work secondary mass spectrometry was used for analysing particulate samples. Under successive ion bombardment, the sample material is eroded layerwise and analysed by mass spectrometry. The analysis of neutral atoms, known as secondary neutral mass spectrometry (SNMS), enables elemental quantification, the analysis of ionic particles, known as secondary ion mass spectrometry (SIMS), permits especially a further characterisation of chemical compounds. The combined SNMS and SIMS analysis was found to guarantee an extensive characterisation of atmospheric aerosol particles. This analytical information can be used for the determination of the sources of aerosol components.

If reference samples of potential emittents are available, an exact source determination of pollutions is possible by comparing the elemental patterns of unknown samples and reference samples. The "Partial Least Squares" (PLS) Regression was found feasible for the recognition of complex elemental patterns. As reference samples of potential emittents are not always available and as one isn't often interested in the emission of a single source but in the emission of a whole class of souces (for example single motor vehicle \Leftrightarrow total traffic), elemental patterns were selected, by which unknown samples can be classified according to their origin. On the basis of elemental concentrations the distinction of soots, biogenic materials, fly ashes from domestic heating systems, industrial coal fly ashes and mineral soil dusts is possible. By PLS-Regression the emissions of individual sources as well as emissions of classes of sources can be quantified, if they contribute more than 10 % to total aerosol mass. The characterisation of compounds by SIMS permits a further distinction between carbon containing particulate components. By selection of proper SIMS-signals, one can distinguish between traffic soot, oil combustion soot, tyre abrasion, biogenic dust and carbonaceous components (calcareous soils). For statistically based pattern recognition of SIMS-signals, Principle Component Analysis (PCA) was found to best suited.

The elaborated knowledges about source specific features were combined to a procedure, which was used to determine the sources of outdoor aerosol particles, collected in distances of 2 m, 20 m, 80 m, 200 m und 700 m from a motorway. The characterisation of the carbon containing aerosol components showed, that they mostly consisted of traffic soot. The measured atmospheric soot concentration decreased exponentially with increasing distance from the motorway. This observation is conform with observations described in scientific literature. On the basis of concentration profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) it is possible to distinguish between different combustion products. This method was used for an alternative source determination. The PAH profiles, measured with high performance liquid chromatography, confirmed the results of secondary mass spectrometry. Besides traffic soot, soil dust, road abrasion, $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$, NH_4NO_3 und NaNO_3 could be identified with SNMS and SIMS. The results of the source determination with SNMS and SIMS are plausible, they are conform with literature and correspond with results of an analytical reference method. So the developed procedure proved to be a powerful method to assign particles from outdoor aerosols to their sources even under environmental conditions.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VII
1. Einleitung	1
2. Zielsetzung	3
3. Das atmosphärische Aerosol	5
3.1. Quellen atmosphärischer Aerosolpartikel	5
3.2. Methoden der Herkunftsbestimmung	7
4. Grundlagen	9
4.1. Prinzip der Sekundärmasenspektrometrie	9
4.2. Der Sputterprozeß	10
4.2.1. Mechanismus	10
4.2.2. Sputterausbeute	11
4.2.3. Eigenschaften des Erosionsflusses	12
4.2.4. Bildungsmechanismen mehratomiger Sekundärionen	13
4.3. Elementquantifizierung mit SNMS	14
4.4. Verbindungscharakterisierung mit SIMS	15
4.5. Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie	16
4.6. Multivariate Signalauswertung	17
4.6.1. (Daten-)Clusteranalyse	18
4.6.2. Hauptkomponentenanalyse (PCA)	19
4.6.3. Partial Least Squares Regression (PLS-Regression)	19
5. Experimentelles	23
5.1. Vorgehensweise bei der Herkunftsbestimmung	23
5.2. Auswahl der Referenzproben	23
5.3. Probenahme atmosphärischer Aerosolpartikel	26
5.4. SNMS und SIMS mit der INA-3 Anlage	27
5.4.1. Probenpräparation	27
5.4.2. Apparatives	27
5.4.3. Meßbedingungen	29
5.4.3.1. SNMS	29
5.4.3.2. SIMS	30
5.4.4. Datenauswertung	30
5.4.4.1. SNMS	30
5.4.4.2. SIMS	30
5.5. Lateral hochauflösende SIMS	31
5.6. Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie	33
5.6.1. Auswahl der Verbindungen	33
5.6.2. Probenpräparation	33
5.6.3. Apparatives	33
5.6.4. Beschreibung des Analysenvorgangs	34
5.6.5. Datenauswertung	35
5.7. Multivariate Signalauswertung	35

6. Vorbereitende Untersuchungen.....	37
6.1. Elementquantifizierung mit Plasma-SNMS	37
6.1.1. Optimierung der Analysenbedingungen.....	38
6.1.2. Überprüfung der Elementquantifizierung anhand zertifizierter Standardproben.....	39
6.1.3. Überprüfung der Elementquantifizierung mit SNMS in Mischungen mehrerer Komponenten.....	42
6.1.4. Berechnung von Bestimmungsgrenzen	44
6.2. Herkunftsbestimmung mit Hilfe von Elementdaten	45
6.2.1. Identifizierung individueller Quellen	46
6.2.2. Allgemeine Klassifizierung.....	48
6.2.2.1. Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben	49
6.2.2.2. Unterscheidung verschiedener Rußarten.....	50
6.2.2.2. Unterscheidung von Flugaschen und Bodenstäuben	55
6.2.3. Untersuchungen zur Herkunftsbestimmung durch Mustererkennung mit PLS-Regression.....	60
6.3. Herkunftsbestimmung mit Hilfe von SIMS-Daten	69
6.3.1. Statische oder dynamische Beschußbedingungen ?	69
6.3.2. Eigenschaften von nSIMS-Spektren.....	72
6.3.3. Kriterien für die Auswahl von Signalen	73
6.3.4. Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben.....	76
6.3.5. Unterscheidung verschiedener Ruße.....	77
6.3.6. Quantitative Aussagen mit SIMS	83
6.3.7. Einzelpartikelanalyse	85
6.4. Herkunftsbestimmung anhand von PAH-Profilen	87
6.4.1. Bestimmung der Retentionszeiten	87
6.4.2. Kalibration	88
6.4.3. Analyse von Referenzproben	88
7. Analyse atmosphärischer Aerosolpartikel	95
7.1. Probennahme	95
7.2. Physikalische Eigenschaften der Partikel.....	97
7.3. Elementanalyse mit SNMS	99
7.4. Tiefenprofile mit SNMS	100
7.5. Tiefenprofile mit SIMS	103
7.6. Herkunftsbestimmung	105
7.6.1. Auswahl potentieller Immissionsbestandteile.....	106
7.6.2. Ausschlußverfahren	106
7.6.3. Vorüberlegungen zur Quantifizierung mit PLS-Regression.....	109
7.6.4. Molekulare Charakterisierung mit SIMS	111
7.6.4.1. Anteile anorganischer Salze.....	112
7.6.4.2. Klassifizierung kohlenstoffhaltiger Immissionskomponenten	112
7.6.5. Identifizierung und Quantifizierung mit PLS-Regression.....	115
7.7. HPLC-Analyse.....	121
7.8. Einzelpartikelanalyse.....	124
7.9. Diskussion der Herkunftsbestimmung.....	127
8. Zusammenfassung.....	131
9. Literatur.....	135
Anhang A.....	139
Anhang B.....	145
Anhang C.....	146

Abbildungsverzeichnis

1	Prinzip der Sekundärmassenspektrometrie	9
2	Stoßmechanismen	10
3	Winkel- und Energieabhängigkeit der Sputterausbeute	12
4	Energie- und Winkelverteilung der Sekundärteilchen	13
5	Prinzip der Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie	16
6	Berner-Kaskadenimpaktor	27
7	INA-3-Anlage	28
8	TOF-SIMS III-Anlage	32
9	Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage zur Analyse von PAH's	34
10	SNMS-Spektrum von Dieselruß 1	37
11	SNMS-Zeitprofil von Dieselruß 1	39
12	Überprüfung der relativen Detektionsfaktoren an drei zertifizierten Umweltstandardproben	41
13	Überprüfung des Einflusses von Partikelgröße und Sputterausbeute auf die Elementquantifizierung heterogener Partikelmischungen mit SNMS	43
14	Dendrogramm einer Clusteranalyse von Einzelmessungen verschiedener Flugaschen und Bodenstäube (SNMS)	47
15	Dendrogramm einer Clusteranalyse aller untersuchten Referenzproben (SNMS)	49
16	Dendrogramm einer Clusteranalyse von Verkehrs- und Heizölrüßen (SNMS)	52
17	Dendrogramm einer Clusteranalyse von Verkehrsrußen und Reifenabrieben (SNMS)	53
18	Dendrogramm einer Clusteranalyse von Verkehrsrußen, Heizölrüßen und Reifenabrieben (SNMS)	54
19	Dendrogramm einer Clusteranalyse von Haushaltsflugaschen und industriellen Kohleflugaschen (SNMS)	55
20	Dendrogramm einer Clusteranalyse von Haushaltsflugaschen und Bodenstäuben (SNMS)	57
21	Dendrogramm einer Clusteranalyse von industriellen Kohleflugaschen und Bodenstäuben (SNMS)	59
22	Kalibrationsmodell zum Nachweis von Kohleflugasche 1. Projektion der Element- muster potentieller Immissionsbestandteile auf die Hauptkomponenten 1 und 2	62
23	Kalibrationsmodell zum Nachweis von Kohleflugasche 1. Projektion der Element- muster potentieller Immissionsbestandteile auf die Hauptkomponenten 3 und 4	63
24	Validierung des Modells zur Quantifizierung von Kohleflugasche 1	64
25	Identifizierung und Quantifizierung einzelner Quellenbeiträge mit PLS-Regression	64

26	Identifizierung und Quantifizierung von Immissionsbestandteilen mit PLS-Regression anhand allgemeiner Referenzproben.....	66
27	Identifizierung und Quantifizierung von Immissionsbestandteilen mit PLS-Regression anhand allgemeiner Referenzproben.....	67
28	nSIMS-Spektrum von Graphit (Beschußparameter: Ar ⁺ , 5 keV, 20 nA/cm ²). Messung 1, unbehandelte Probe.....	70
29	nSIMS-Spektrum von Graphit (Beschußparameter: Ar ⁺ , 5 keV, 20 nA/cm ²). Messung 2, Probe zuvor auf 600°C erhitzt.....	70
30	nSIMS-Spektrum von Graphit (Beschußparameter: Ar ⁺ , 5 keV, 20 nA/cm ²). Messung 3, Probe nach dem Ausheizen ca. 1 h der Atmosphäre ausgesetzt.....	70
31	nSIMS-Spektrum von Graphit (Beschußparameter: Ar ⁺ , 5 keV, 20 nA/cm ²). Messung 4, Probe zuvor auf 600°C erhitzt und ohne Atmosphärenexposition gemessen.....	70
32	Intensitäts-Zeit-Profil von Verkehrsruß (nSIMS).....	72
33	nSIMS-Spektrum von Dieselruß 1.....	73
34	Hochaufgelöster Peak des Intensitätssignals I(48 D) eines Spektrums von Anthracen.....	76
35	Hochaufgelöster Peak des Intensitätssignals I(36 D) eines Spektrums von Anthracen.....	76
36	Dendrogramm einer (Daten-)Clusteranalyse von Rußen und biogenen Blattstäuben (nSIMS).....	78
37	Mischclusterintensitätsverhältnis I ₂₄ (26 D) in Abhängigkeit vom N/C-Konzentrationsverhältnis von Mischungen aus Ruß und (NH ₄) ₂ SO ₄	80
38	Unterscheidung organischer Immissionsbestandteile anhand des Intensitätsverhältnisses I ₂₄ (12 D).....	81
39	Unterscheidung organischer Immissionsbestandteile anhand des Intensitätsverhältnisses I ₂₄ (13 D).....	81
40	Unterscheidung organischer Immissionsbestandteile anhand des Intensitätsverhältnisses I ₂₄ (36 D).....	81
41	Unterscheidung organischer Immissionsbestandteile anhand des Intensitätsverhältnisses I ₂₄ (48 D).....	81
42	Dendrogramm einer (Daten-)Clusteranalyse auf der Basis der Intensitätsverhältnisse I ₂₄ (12 D), I ₂₄ (13 D), I ₂₄ (36 D) und I ₂₄ (48 D).....	82
43	Hauptkomponentenanalyse der Signalmuster von Rußen und biogenen Blattstäuben.....	83
44	Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse I ₂₄ (36 D) und I ₂₄ (48 D) vom Anteil an Verkehrsruß.....	84
45	Projektion von SIMS-Intensitätsmustern auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile.....	84
46	Projektion von SIMS-Intensitätsmustern auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile.....	86
47	Chromatogramm der EPA-Standardlösung PAH Mixture 610-M.....	89
48	Chromatogramm eines Extrakts von Dieselruß 1.....	89

49	Dendrogramm einer (Daten-)Clusteranalyse, Klassifizierung anthropogener Verbrennungsprodukte mit Hilfe von PAH-Profilen	91
50	Hauptkomponentenanalyse von PAH-Profilen anthropogener Verbrennungsprodukte, Projektion der Daten auf die Hauptkomponenten 1 und 2	93
51	Hauptkomponentenanalyse von PAH-Profilen anthropogener Verbrennungsprodukte, Projektion der Daten auf die Hauptkomponenten 1 und 3	94
52	Landkarte von Karlsruhe-Wolfartsweier	96
53	Atmosphärische Staubkonzentration während der fünf Partikelsammlungen	97
54	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Aerosolpartikeln der Impaktorstufe 2 der Partikelsammlung 1	98
55	Korngrößenverteilung der Partikelsammlung 1	98
56	Elementkonzentrationen der Aerosolpartikel der Partikelsammlung 1	99
57	Elementkonzentrationen der Aerosolpartikel der Partikelsammlung 5	100
58	SNMS-Tiefenprofil der Partikelsammlung 1 in 2 m Abstand, Impaktorstufe 2	101
59	SNMS-Tiefenprofil der Partikelsammlung 5 in 700 m Abstand, Impaktorstufe 2	102
60	nSIMS-Tiefenprofil der Partikelsammlung 1 in 2 m Abstand, Impaktorstufe 2	103
61	nSIMS-Tiefenprofil der Partikelsammlung 5 in 700 m Abstand, Impaktorstufe 2	104
62	pSIMS-Tiefenprofile der Partikelsammlungen 1 (2 m Abstand) und 5 (700 m Abstand), Impaktorstufe 2	105
63	H _C /C-Verhältnis für die untersuchten Partikelfractionen	110
64	nSIMS-Spektrum der Aerosolpartikel der Sammlung 1, Impaktorstufe 2	111
65	pSIMS-Spektrum der Aerosolpartikel der Sammlung 1, Impaktorstufe 2	112
66	Projektion der nSIMS-Intensitätsmuster der Partikel der Impaktorstufe 1 aller Partikelsammlungen auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile	113
67	Projektion der nSIMS-Intensitätsmuster der Partikel der Impaktorstufe 4 aller Partikelsammlungen auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile	114
68	Projektion der Datenmuster der Partikel der Impaktorstufe 4 aller Partikelsammlungen auf die Hauptkomponente 1 bzw. das H _C /C-Konzentrationsverhältnis	114
69	Vergleich zwischen direkt mit SNMS bestimmten Elementkonzentrationen und Elementkonzentrationen, die sich aus den mit PLS-Regression ermittelten Quellenbestandteilen ergeben	119
70	Vergleich zwischen direkt mit SNMS bestimmten Elementkonzentrationen und Elementkonzentrationen, die sich aus den mit PLS-Regression ermittelten Quellenbestandteilen ergeben	119
71	Abstandsprofil von Verkehrsruß	121
72	Summenkonzentration der 15 analysierten PAH's als Funktion der atmosphärischen Rußkonzentration	122
73	PAH-Profil der Partikelsammlung 1	122

74	Projektion der PAH-Profile auf die zur Klassifizierung technischer Verbrennungsprodukte berechneten Hauptkomponenten 1 und 2.....	123
75	Projektion der PAH-Profile auf die zur Klassifizierung technischer Verbrennungsprodukte berechneten Hauptkomponenten 1 und 3.....	123
76	Lateral aufgelöste SIMS-Bilder	124
77	Hauptkomponentenanalyse einzelner Partikel der Sammlung 1	125
78	Dendrogramm einer (Daten-)Clusteranalyse einzelner Partikel der Sammlung 1	125
79	Projektion der nSIMS-Intensitätsmuster der Partikel der Impaktorstufe 3 der Partikelsammlungen 1, 3, 4 und 5 auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile	126
80	Projektion der nSIMS-Intensitätsmuster einzelner Partikel der Partikelsammlungen 1 und 5 auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile	126

Tabellenverzeichnis

1	Abschätzung der weltweiten Produktionsrate atmosphärischer Aerosolpartikel	6
2	Anthropogene Rußemissionen.....	24
3	Biogene Blattstäube	24
4	Flugaschen aus industriellen Feuerungsanlagen.....	25
5	Flugaschen aus Feuerungsanlagen privater Haushalte	25
6	Mineralische Bodenstäube.....	25
7	Meersalz, NaCl sowie Folgeprodukt durch chemische Umsetzung mit NO _x und SO _x	25
8	Durch Reaktion von NH ₃ mit NO _x bzw. SO _x hervorgegangene sekundäre Aerosole.....	25
9	Experimentelle Parameter, wie sie im Rahmen dieser Arbeit für Messungen mit Plasma-SNMS gelten	29
10	Wellenlängenselektive Detektion der 15 EPA-PAH's	35
11	Bestimmungsgrenzen.....	45
12	Unterscheidung zwischen Rußen und Blattstäuben mittels Elementkonzentrationen.....	50
13	Unterscheidung zwischen Verkehrsrußen, Heizölrüßen und Reifenabrieben mittels Elementkonzentrationen	51
14	Unterscheidung von Flugaschen und mineralischen Bodenstäuben mittels Elementkonzentrationen	56
15	Typische Molekülonen organischer Verbindungen sowie mögliche Überlagerungen durch Clusterionen anorganischer Verbindungen.....	74
16	Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben anhand von nSIMS-Signalverhältnissen	77
17	Unterscheidung zwischen verschiedenen Rußen anhand von nSIMS-Signalverhältnissen....	78
18	Retentionszeiten der 15 fluoreszenzaktiven EPA-PAH's	88
19	Unterscheidung verschiedener Ruße auf der Basis von PAH-Profilen	91
20	Unterscheidung verschiedener Verbrennungsprodukte auf der Basis von PAH-Profilen.....	92
21	Daten zur Probennahme atmosphärischer Aerosolpartikel	96
22	Im Ausschlußverfahren vorgegebene Klassen von potentiellen Immissionsbestandteilen	107
23	Ergebnisse des Ausschlußverfahrens, demonstriert am Beispiel der Partikel der Impaktorstufe 1 der Partikelsammlung 4.....	108
24	Elementverhältnisse zur Unterscheidung verschiedener Bodenarten	109

25	Partikelsammlung 1 (2 m), Anteile mit PLS-Regression nachgewiesener Komponenten.....	115
26	Partikelsammlung 2 (20 m), Anteile mit PLS-Regression nachgewiesener Komponenten.....	116
27	Partikelsammlung 3 (80 m), Anteile mit PLS-Regression nachgewiesener Komponenten.....	116
28	Partikelsammlung 4 (200 m), Anteile mit PLS-Regression nachgewiesener Komponenten.....	116
29	Partikelsammlung 5 (700 m), Anteile mit PLS-Regression nachgewiesener Komponenten.....	116
30	Mittlere Abweichungen zwischen mit SNMS gemessenen und anhand der gefundenen Immissionskomponenten berechneten Elementkonzentrationen	118
31	Atmosphärische Konzentrationen einzelner Immissionskomponenten.....	120
32	Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen von Referenzproben.....	139
33	Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen von Referenzproben.....	139
34	Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen von Referenzproben.....	140
35	Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen von Referenzproben.....	140
36	Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen von Referenzproben.....	141
37	Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen, Partikelsammlung 1 (2 m).....	141
38	Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen, Partikelsammlung 2 (20 m).....	142
39	Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen, Partikelsammlung 3 (80 m).....	142
40	Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen, Partikelsammlung 4 (200 m).....	143
41	Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen, Partikelsammlung 5 (700 m).....	143
42	In der vorliegenden Arbeit verwendete Detektionsfaktoren D_{AM}	144
43	Mit HPLC bestimmte PAH-Konzentrationen, Partikelsammlung 1-5.....	145
44	Loadingsmatrix zur Klassifizierung kohlenstoffhaltiger Komponenten, SIMS.....	146
45	Loadingsmatrix zur Klassifizierung technischer Verbrennungsprodukte, HPLC.....	146

Kapitel 1

Einleitung

Die Luftverschmutzung stellt besonders in urbanen Ballungszentren eine Belastung dar, die langfristig vermindert werden muß. Neben gasförmigen Komponenten tragen auch kolloid verteilte, flüssige und feste Teilchen in einem Größenbereich zwischen 0.01 und 100 µm zur Verunreinigung der Luft bei. Feste Aerosolteilchen, auch als Feinstäube bezeichnet, sind nicht nur von klimatischem Einfluß, sie bergen auch gesundheitliche Risiken für den Menschen, da eingeatmete Partikel mit Durchmessern < 1 µm in der Lunge resorbiert werden [1].

Luftgetragene Mikropartikel stellen ein komplexes Gemisch von Materialien verschiedenster Art und Herkunft dar. Zu den natürlichen Bestandteilen zählen mineralische Bodestäube, Meersalz oder biogene Blattstäube, die wichtigsten anthropogenen (vom Menschen bedingten) Quellen für partikuläre Luftverunreinigungen sind der Verkehr und industrielle sowie private Feuerungsanlagen [2]. Von besonderer Schadstoffrelevanz sind anthropogene Verbrennungsprodukte wie Ruße und Flugaschen. Ruße besitzen erhebliche physiologische Bedeutung als Träger cancerogener Verbindungen, die beim Verbrennungsprozeß entstehen oder nachfolgend durch Wechselwirkung mit der Atmosphäre gebildet werden [3]. Weitere Bedeutung kommt den Rußen wegen ihres hydrophoben Charakters zu. Im Vergleich zu hydrophilen Aerosolpartikeln sind sie besonders schlecht auswaschbar und besitzen somit eine hohe Verweilzeit in der Atmosphäre [5]. Flugaschen sind als Träger von cancerogenen Verbindungen und Schwermetallen physiologisch ebenfalls bedenklich [4]. Ein Ziel der Umweltanalytik besteht darin, durch die chemische Analyse von Immissionen die Quellen einzelner Immissionsbestandteile zu identifizieren. Sind die Schadstoffquellen bekannt, so besteht die Möglichkeit, durch geeignete Maßnahmen Abhilfe zu schaffen und den Schadstoffausstoß einzelner Emittenten zu vermindern.

Für eine Charakterisierung atmosphärischer Aerosolpartikel ist eine Analysenmethode erforderlich, die eine empfindliche Analyse des Element- und auch des Verbindungsinventars ermöglicht. In der Atmosphäre finden an der Oberfläche von Mikropartikeln Kondensationsprozesse und heterogene Reaktionen mit atmosphärischen Bestandteilen statt, was häufig zu Schichtstrukturen im Partikelgefüge führt. Um diese Schichtstrukturen analytisch nachweisen und für die Herkunftsbestimmung ausnutzen zu können, sollte die gewählte Analysenmethode tiefenauflösend sein, wobei aufgrund der Partikelgrößen eine Tiefenauflösung weit unter 1 µm erforderlich ist. Da im Bereich der Umweltüberwachung eine erhebliche Anzahl an Proben anfallen kann, sollte sich die angewandte Analysenmethode zudem durch eine hohe Analysengeschwindigkeit auszeichnen.

Unter der Vielzahl analytischer Methoden ist die Sekundärmasenspektrometrie am besten geeignet, die geforderten analytischen Bedingungen zu erfüllen. Sie verbindet hohe Empfindlichkeit mit der geforderten hohen Tiefenauflösung und liefert sowohl Informationen über das Element wie auch das Verbindungsinventar. Herkömmliche Analysenmethoden wie zum Beispiel Atomabsorptionsspektroskopie, Atomemissionsspektroskopie sowie chromatographische Methoden erfordern eine naßchemische Probenvorbereitung und werden somit der Forderung einer orts aufgelösten Analyse nicht gerecht. Eine naßchemische Probenpräparation birgt zudem erhebliche Fehlermöglichkeiten, die die instrumentell bedingten Meßunsicherheiten häufig bei weitem übertreffen. In der Sekundärmasenspektrometrie werden Festkörperproben ohne naßchemische Präparation direkt analysiert, was verminderte Fehlermöglichkeiten sowie einen

geringeren zeitlichen Aufwand bei der Probenvorbereitung zur Folge hat. Weiter zeichnen sich sekundärmassenspektrometrische Methoden durch eine hohe Analysengeschwindigkeit aus. So lassen sich aus einem einzigen Spektrum (ca. 20 min Analysendauer) alle Elemente quantitativ erfassen. Im Vergleich mit anderen ortsauflösenden Analysemethoden ist die Massenspektrometrie wesentlich empfindlicher als elektronenspektroskopische Methoden. Bei der Sekundärmassenspektrometrie wird die Probenoberfläche unter Ionenbeschuss abgetragen. Der Erosionsfluß besteht unter anderem aus atomaren und ionischen Teilchen. Die Analyse neutraler Atome wird als Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) bezeichnet und ermöglicht eine quantitative Elementerfassung [11], die Analyse ionischer Teilchen wird als Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) bezeichnet und ermöglicht eine weitergehende Verbindungscharakterisierung [20]. Eine Kombination beider Methoden sollte eine umfassende Charakterisierung atmosphärischer Aerosolpartikel ermöglichen und somit beste Voraussetzungen zur Entwicklung eines herkunftsorientierten Analyseverfahrens bieten.

Kapitel 2

Zielsetzung

Im Rahmen dieser Dissertation sollte ein Verfahren entwickelt werden, das es ermöglicht, auf der Basis sekundärmassenspektrometrischer Analysenergebnisse Aussagen über die Herkunft atmosphärischer Aerosolpartikel aus anthropogenen Verbrennungsprozessen zu treffen. Durch Analyse mit SNMS und SIMS sollte das Element- sowie Verbindungsinventar immissionsrelevanter Referenzproben charakterisiert werden, wobei vor allem die SIMS-Analytik aufbauend auf vorangegangenen Arbeiten [21, 22] methodisch weiterzuentwickeln war. Die gewonnenen Erkenntnisse sollten eingesetzt werden, um quellencharakteristische Merkmale unterschiedlicher Immissionsbestandteile bzw. Klassen von Immissionsbestandteilen herauszuarbeiten, die eine Herkunftsbestimmung atmosphärischer Aerosolpartikel zulassen. Die Untersuchungen zur Herkunftsbestimmung sollten unter zwei Aspekten erfolgen:

1. Es sollte untersucht werden, ob die Emissionen einzelner Großemittenten (z. B. Kohlekraftwerk 1) mit Sekundärmassenspektrometrie erfassbare Eigenschaften aufweisen, anhand derer sie sowohl von Emissionen anderen Großemittenten (Kohlekraftwerk 2) als auch von natürlichen Immissionsbestandteilen (z. B. mineralischen Bodestäuben) unterschieden werden können.
2. Da man oftmals nicht an dem Beitrag einer einzelnen Quelle, sondern an dem Beitrag einer spezifischen Gruppe von Quellen interessiert ist (z. B. einzelnes Kfz \Leftrightarrow gesamter Straßenverkehr), sollte untersucht werden, ob verschiedene Immissionsbestandteile einer Quellengruppe (z. B. Verkehrsemissionen) Merkmale aufweisen, die sie von Immissionsbestandteilen anderer Quellengruppen (z. B. Heizölemissionen privater Haushalte) abgrenzen, so daß sie in einer Aerosolpartikelmatrix als Gruppe identifiziert werden können.

Für den Fall, daß einzelne Immissionskomponenten bzw. Klassen von Immissionskomponenten charakteristische Merkmale aufweisen, sollte der auswertetechnische Apparat bereitgestellt werden, um diese Quellenbeiträge in atmosphärischen Aerosolpartikelproben nachweisen zu können. Zur Erkennung quellenspezifischer Signalmuster waren statistische Verfahren zur Mustererkennung vorgesehen.

Die Bildungstendenz verschiedener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH's) ist charakteristisch für die Bedingungen während des Verbrennungsprozesses und somit auch charakteristisch für die Art und Betriebsweise von Emissionsquellen [23, 66]. Es existiert eine große Anzahl von Veröffentlichungen, die über eine Herkunftsbestimmung vor allem anthropogener Verbrennungsaerosole auf der Basis von PAH-Konzentrationsprofilen berichten [19, 23]. Um die neuentwickelten Verfahren auf der Basis massenspektrometrischer Methoden mit der eingeführten PAH-gestützten Herkunftsbestimmung überprüfen zu können, sollte eine PAH-Analytik in Form einer Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie-Anlage (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) aufgebaut und zu Vergleichsmessungen eingesetzt werden.

Das auf der Basis massenspektrometrischer Analysendaten entwickelte Verfahren zur Quellenbestimmung sollte am Beispiel der Analyse urbaner Aerosolpartikel getestet werden. Mittels lateral hochauflösender SIMS sollte zudem die Herkunftsbestimmung von Einzelpartikeln erprobt werden.

Kapitel 3

Das atmosphärische Aerosol

3.1. Quellen atmosphärischer Aerosolpartikel

Die Bedeutung der Herkunftsbestimmung von Aerosolpartikeln erwächst aus deren Einfluß auf die Chemie der Atmosphäre sowie deren Gefährdungspotential für die menschliche Gesundheit. Um Einfluß auf anthropogene Staubemissionen nehmen zu können, müssen deren Quellen bekannt sein. Zu diesem Zweck sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Aerosolpartikel sehr aufschlußreich. Zur Herkunftsbestimmung anthropogener Emissionen müssen jedoch auch Komponenten natürlicher Herkunft betrachtet und in ein entsprechendes Auswerteverfahren einbezogen werden, da nur so die zuverlässige Separierbarkeit anthropogener Anteile sichergestellt werden kann. Von besonderer Bedeutung für die Eigenschaften partikulärer Immissionsbestandteile ist neben deren chemischer Zusammensetzung auch deren Korngrößenverteilung. Sie bestimmt die Aufenthaltszeit einzelner Partikel in der Atmosphäre sowie in Kombination mit klimatischen Parametern wie Windrichtung und Windgeschwindigkeit deren Ausbreitungsverhalten. Aus der Korngrößenverteilung sind zudem Rückschlüsse über die Entstehungsweise von Partikeln und somit auch deren Quellen möglich [2]. Nachfolgend sind die wesentlichen Quellen und Bildungsmechanismen natürlicher und anthropogener Aerosolpartikel aufgeführt:

Anthropogene Verbrennungsprozesse:

Der Großteil anthropogener Staubemissionen stammt aus Verbrennungsprozessen. Der Bildungsmechanismus sowie sich daraus ergebende Eigenschaften partikulärer Verbrennungsprodukte sind recht uneinheitlich und hängen von der Art des Brennstoffes, von der Brennstoffaufbereitung sowie von den Verbrennungsbedingungen ab. Grob klassifiziert man anthropogene Verbrennungsemissionen in Ruße und Flugaschen.

Ruß entstehen bei der Verbrennung kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoffe unter Sauerstoffmangel und bestehen aus elementarem Kohlenstoff sowie unverbrannten Kohlenwasserstoffen. Für kettenförmige Kohlenwasserstoffe erfolgt die Rußbildung durch sukzessive Wasserstoffabspaltung und Ringschlüsse, wobei über Alkine, Polyalkine, Aromaten und polycyclische Aromaten die Rußteilchen gebildet werden [87]. Ruß kann auch prinzipiell bei der Verbrennung von Gasen entstehen, Rußemissionen bei der Verbrennung flüssiger oder fester Brennstoffe sind jedoch bedeutender. Große Mengen von Ruß entstehen bei der Verbrennung von Kohle, Heizöl und Treibstoffen. In der Bundesrepublik Deutschland entfielen im Jahr 1987 ca. 30 % aller Rußemissionen auf den Verkehr, die restlichen 70 % auf stationäre Quellen, vor allem Privathaushalte, Kraftwerke und Industriebetriebe [74]. Rußteilchen weisen zum größten Teil Partikeldurchmesser $< 1 \mu\text{m}$ auf, Agglomerate können jedoch auch größer sein.

Flugaschen entstehen bei der Verbrennung fester, mineralhaltiger Brennstoffe und bestehen überwiegend aus nicht brennbaren, mineralischen Bestandteilen. Den Mechanismus der Partikelemission industrieller Kohlefeuerungen stellt man sich wie folgt vor: Bei der Kohleverbrennung werden flüchtige Bestandteile freigesetzt und verbrennen, mineralische Bestandteile verbleiben zunächst größtenteils im Kohlekorn. Größere Aschepartikel ($1\text{-}20 \mu\text{m}$) entstehen durch die Agglomeration mineralischer Einschlüsse auf der Oberfläche abbrennender Kohlepartikel.

Kleinere Teilchen ($< 0.1 \mu\text{m}$) entstehen durch die Verdampfung und anschließende homogene Nukleation eines kleinen Teils der mineralischen Bestandteile in der Grenzschicht um das abbrennende Korn. Auf diesen Partikeln können wiederum Alkalidämpfe kondensieren und durch Koagulationsprozesse können einzelne dieser Feinstaubpartikel zu größeren Agglomeraten ($0.1\text{-}1 \mu\text{m}$) zusammenwachsen. Flugaschen bestehen zu ca. 85-90 % aus SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und K_2O . Neben diesen Hauptbestandteilen weisen Flugaschen eine Vielzahl von Spurenelementen auf, die für die Herkunftsbestimmung herangezogen werden können. Neben Industriebetrieben stellen Privathaushalte die Hauptemittenten von Flugaschen dar [88].

Gas-Partikel-Konversion:

Gase bilden in chemischen Reaktionen kondensierbare Produkte, die anschließend atmosphärische Aerosolpartikeln bilden können. Kondensierbare Reaktionsprodukte können entweder auf bereits vorhandene Partikel aufkondensieren oder neue Partikel im Aitken-Bereich ($D < 0.08 \mu\text{m}$) bilden. Der zweite Mechanismus führt über Koagulation und heterogene Kondensation zu Partikeln in Größenbereichen $< 1 \mu\text{m}$. Die bekannteste Reaktion einer Gas-Partikel-Konversion ist die Oxidation von SO_2 zu SO_3 sowie dessen nachfolgender Neutralisation mit NH_3 zu Sulfat. Weitere wichtige Reaktionen sind die Neutralisation von NO_x mit NH_3 sowie die Reaktionen flüchtiger organischer Substanzen mit O_3 , SO_x und NO_x zu kondensierbaren Produkten. Die Bildung von Aerosolpartikeln beträgt nach diesem Mechanismus ca. $669 \cdot 10^6 \text{ t/a}$, davon sind ca. $275 \cdot 10^6 \text{ t/a}$ anthropogenen Ursprungs [2].

Mineralische Quellen:

Unter klimatischen Einflüssen wird mineralisches Gestein mechanisch zerkleinert und durch Windturbulenzen in die Atmosphäre befördert. Ein Eintrag in die Atmosphäre erfolgt ab Windgeschwindigkeiten $> 0.2 \text{ m/s}$, nur Partikel $< 100 \mu\text{m}$ besitzen größere Verweilzeiten in der Atmosphäre. Durch Aufwirbelung werden pro Jahr ca. $500 \cdot 10^6 \text{ t}$ erodiertes Gestein in die Atmosphäre eingetragen, der Großteil dieser Partikel weist Durchmesser $> 1 \mu\text{m}$ auf [2].

Biogene Quellen:

Partikel biogenen Ursprungs werden von Pflanzen in Form von Pollen, Sporen, Blattteilen, etc. freigesetzt. Ihre Konzentration schwankt örtlich und jahreszeitlich ganz erheblich, biogene Partikel weisen üblicherweise Partikeldurchmesser $> 1 \mu\text{m}$ auf [2].

Meersalz:

Durch Versprühen salzhaltiger Wassertropfchen aus der Meeresoberfläche gelangen jährlich ca. $1000 \cdot 10^6 \text{ t}$ Meersalz in die Atmosphäre. Die resultierenden Salzpartikel weisen Größen zwischen 1 und $10 \mu\text{m}$ auf. Durch heterogene Reaktion mit sauren Spurengasen wie NO_x und SO_x findet eine teilweise Umsetzung zu Nitraten und Sulfaten statt [2].

Tab. 1: Abschätzung der weltweiten Produktionsrate atmosphärischer Aerosolpartikel. Die Zahlenwerte basieren auf einer umfassenden Zusammenstellung aus dem Jahr 1985 [2].

Natürliche Quellen	[10^6 t/a]	Anthropogene Quellen	[10^6 t/a]
Direkte Emission		Direkte Emission	
Mineralische Quellen	500	Verkehr	3
Meersalz	1000	Stationäre Energiegewinnung	44
Vulkane	25	Industrielle Prozesse	56
Waldbrände	36	Sonstige Quellen	32
Gas-Partikel-Konversion		Gas-Partikel-Konversion	
Sulfate	244	Sulfate	220
Nitrate	75	Nitrate	40
Kohlenwasserstoffe	75	Kohlenwasserstoffe	15
Summe	1965	Summe	410

Die Angaben in Tab. 1 stellen weltweite Abschätzungen dar und sind mit einer Unsicherheit von mindestens $\pm 100\%$ behaftet. Der Anteil anthropogener Quellenbeiträge beträgt nach dieser Abschätzung annähernd 20 % der Gesamtstaubbelastung und zeigt steigende Tendenz [26]. Die Zusammensetzung und Gesamtkonzentration von Aerosolen variiert geographisch ganz erheblich. Anthropogene Quellen sind meist in urbanen Gebieten konzentriert, während Meersalzaerosole z. B. über Ozeanen sowie in Küstengebieten vorherrschend sind. So beträgt die Massenkonzentration atmosphärischer Aerosolpartikel in ländlichen Gebieten teilweise unter $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, in stark belasteten Industrieregionen können Gesamtstaubkonzentrationen von über $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht werden. In urbanen Gebieten ist die Kontrolle partikulärer Immissionen somit besonders dringlich.

3.2. Methoden der Herkunftsbestimmung

In den letzten Jahren findet die Herkunftsbestimmung von Aerosolpartikeln zunehmendes Interesse. Die Herkunftsbestimmung versucht, anhand chemischer und physikalischer Eigenschaften von Aerosolpartikeln, die zu einer definierten Zeit an einem definierten Ort beobachtet wurden, auf die Beiträge bestimmter Quellen zurückzuschließen. Meist bedient man sich hierzu multivariater Auswertetechniken [26].

1. Ist eine Abschätzung der Anzahl potentieller Quellenbeiträge möglich und sind Quellenprofile (Eigenschaften von Quellenbeiträgen) zugänglich, so bedient man sich multivariater Regressionsmethoden, um quellenspezifische Muster zu erkennen und somit die einzelnen Komponenten einer Aerosolpartikelprobe zu identifizieren. Die Quellenprofile umfassen meist Konzentrationen von Elementen und Verbindungen, Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode sind lineare Verhältnisse zwischen Quellenprofilen und den Anteilen der zugrunde liegenden Quellenbeiträge. Wichtig ist zudem, daß jeder Quellenbeitrag ein individuelles Profil aufweist, das ihn eindeutig von den Profilen anderer Quellenbeiträge unterscheidet. Zur Herkunftsbestimmung werden als Elementdaten vorwiegend Konzentrationen von Spurenelementen verwendet, als verbindungspezifische Daten dienen meist Konzentrationen verschiedener PAH's.
2. Eine weitere Methode der Herkunftsbestimmung ist die Methode selektiver Tracer, die versucht, einzelne Quellenbeiträge anhand von Indikatoren zu identifizieren. Diese Methode ermöglicht im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen Methode keine Identifizierung individueller Quellen, sie ermöglicht lediglich eine quellenspezifische Charakterisierung von Aerosolpartikeln. Ein Beispiel für solch einen selektiven Tracer ist das Verhältnis $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, das eine Unterscheidung zwischen fossilem und nicht-fossilem Kohlenstoff erlaubt. Verkehrsruße wurden bisher anhand der Elemente Blei und Brom identifiziert. Im Zuge der Umstellung auf bleifreie Kraftstoffe verlieren diese beiden Tracer jedoch zunehmend an Bedeutung, so daß nach neuen Identifizierungsmerkmalen gesucht wird. Wie für Verkehrsruße wurden bisher zwar auch für weitere umweltbelastende Emissionen selektive Tracer postuliert, die wenigsten von diesen sind jedoch wirklich eindeutig.
3. Ist entweder die Anzahl möglicher Quellenbeiträge unbekannt oder sind Profile potentieller Quellen nicht zugänglich, so kann man mit Hilfe multivariater Methoden wie der (Daten-)Clusteranalyse, der Korrelationsanalyse oder der Faktoranalyse die Zahl potentieller Quellenbeiträge abschätzen und anschließend unter Umständen auch zu quantitativen Aussagen gelangen.

Da bislang nur eine begrenzte Anzahl selektiver Tracer zur Verfügung steht, ist bei Kenntnis potentieller Emissionsquellen die erste Methode hinsichtlich einer umfassenden und dezidierten Herkunftsbestimmung einer Aerosolpartikelmatrix am erfolgversprechendsten. Aus diesem Grund wurde diese Methode im Verlauf der vorliegenden Arbeit zur Herkunftsbestimmung angewandt. Als Datenmatrix dienten Elementdaten, wobei neben Spurenelementen auch die Hauptbestandteile berücksichtigt wurden. Die Elementdaten wurden durch molekülspezifische SIMS-Daten ergänzt, so daß genauere Aussagen bezüglich der Herkunft vor allem organischer Komponenten möglich wurden.

Kapitel 4

Grundlagen

4.1. Prinzip der Sekundärmassepektrometrie

Für die Analyse quellencharakteristischer Referenzproben und atmosphärischer Aerosolpartikelproben wurde die Sekundärmassepektrometrie eingesetzt, deren Prinzip in Abb. 1 dargestellt ist. Beschießt man eine Festkörperprobe mit Ionen genügend hoher Energie E_0 (sog. Primärionen, $E_0 > 100$ eV), so werden Sekundärteilchen in Form von Neutralteilchen, Ionen, Elektronen sowie Photonen aus der Oberfläche herausgelöst. Diesen Prozeß der beschußinduzierten Erosion von Material bezeichnet man als "Sputtern". Der massepektrometrischen Analyse sind die Neutralteilchen und die Ionen zugänglich. Die Analyse der Sekundärneutralteilchen bezeichnet man als Sekundärneutralmassepektrometrie (SNMS), die Analyse der Sekundärionen als Sekundärionenmassepektrometrie (SIMS). Während die Sekundärionen direkt massepektrometrisch analysiert werden können, müssen die Neutralteilchen vor der Analyse ionisiert werden. Dies kann über Elektronen und Photonen erreicht werden. In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Ionisation durch Elektronenstoß in einem Ar-Niederdruckplasma. Das Plasma befindet sich direkt vor der Probe und kann somit nicht nur als nachionisierendes Medium, sondern auch als Ionenquelle dienen. Hierzu wird die Probe auf ein negatives Potential gelegt, wodurch Ar^+ -Ionen aus dem Plasma extrahiert werden und das Probenmaterial zerstäuben (s. Abb. 1). Um Streuverluste von Primär- oder Sekundärteilchen in der Anlage zu minimieren, wird im Hochvakuum gearbeitet.

Sekundärmassepektrometrische Methoden sind sehr oberflächensensitiv. Trägt man Partikelproben jedoch unter sogenannten dynamischen Beschußbedingungen kontinuierlich ab, ermöglicht die massepektrometrische Analyse des Erosionsflusses eine tiefenaufgelöste Analyse der untersuchten Partikel. Eine integrale Meßwerterfassung ermöglicht eine Volumenanalyse des analysierten Tiefenbereichs.

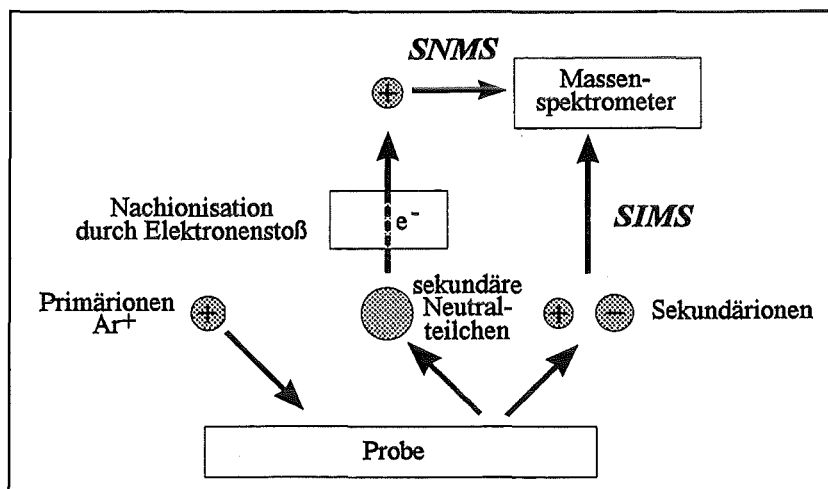


Abb. 1: Prinzip der Sekundärmassepektrometrie. Für SNMS ist nur die in der vorliegenden Arbeit verwandte Nachionisationsvariante dargestellt.

4.2. Der Sputterprozeß

4.2.1. Mechanismus

Beim Sputterprozeß dringt ein Teil der Primärionen je nach Energie und Festkörpergefüge unterschiedlich tief in die Probe ein, der andere Teil wird von der Festkörperoberfläche reflektiert, wobei das Verhältnis zwischen eindringenden und reflektierten Teilchen vor allem vom Beschußwinkel abhängt. Die in den Festkörper eindringenden Primärionen übertragen ihre Primärenergie in Form elastischer und inelastischer Stöße auf die Festkörperatome. Übersteigt die auf ein Festkörperatom übertragene Energie dessen Bindungsenergie, so wird es aus seinem Gitterplatz herausgelöst und überträgt seinerseits durch Stöße Energie auf benachbarte Atome. Dies kann zur Ausbildung sogenannter Stoßkaskaden führen. Einige Teilchen bekommen auf diese Art genügend Energie übertragen, so daß sie den Festkörper verlassen können, sofern ihre Bewegungsrichtung stimmt und sie sich beim Stoß genügend nahe an der Oberfläche befinden. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge von wenigen Atomabständen können nur Atome in entsprechend geringem Abstand von der Oberfläche den Festkörper verlassen. Daraus resultiert die Oberflächenempfindlichkeit der sekundärmassenspektrometrischen Methoden. Je nach Beschußbedingungen (Energie bzw. Masse der Primärionen) unterscheidet man zwischen verschiedenen Stoßbereichen [6]:

Direkter Stoß ("single-knock-on regime"): In einem Primärenergiebereich zwischen 0.1 und 1 keV und Primärteilchen kleiner Masse werden überwiegend nur direkt gestoßene Teilchen gesputtert. Nur diese besitzen eine zum Verlassen der Oberfläche genügend hohe Energie, die in den Festkörper eingetragene Energie reicht nicht zur Ausbildung von Stoßkaskaden aus. Die Probe wird nur in einem Tiefenbereich weniger Atomlagen geschädigt (s. Abb. 2a).

Kaskadenbereich ("linear cascade regime"): Bei Primärenergien zwischen etwa 1 keV und 100 keV findet eine Anregung des Festkörpers über Stoßkaskaden statt. Oberflächenteilchen werden nicht direkt, sondern über Stoßkaskaden emittiert. Die Einflußzone des Ionenstrahls erstreckt sich über einige Nanometer (s. Abb. 2b).

Volumenanregung ("spike regime"): Bei Primärenergien > 100 keV und schweren Projektilen werden praktisch alle Atome im Einflußbereich des Ionenstrahls angeregt und verlassen ihren Gitterplatz. Es entsteht ein lokales Plasma, was zur Emission überwiegend thermischer Teilchen führt (s. Abb. 2c).

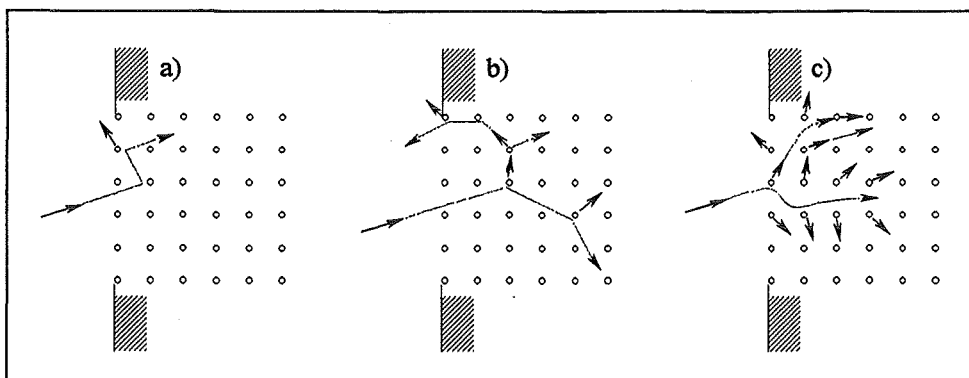


Abb. 2: Vereinfachte Darstellung der Stoßmechanismen [6].

In der vorliegenden Arbeit wurden für die SNMS-Analyse Anregungsenergien von 400 und 1000 eV eingesetzt. Die Sekundärneutralteilchen wurden nach der beschriebenen Stoßtheorie bei 400 eV überwiegend durch direkten Stoß emittiert, bei 1000 eV durch direkten Stoß und Stoß-

kaskaden. Für die SIMS-Analysen wurden Primärionen mit 5 keV verwendet. Die Sekundärionen wurden somit überwiegend durch Stoßkaskaden emittiert.

Der Ionenbeschuß eines Festkörpers führt im Einflußbereich des Ionenstrahls neben der Emission von Sekundärteilchen zu Veränderungen im Festkörpergefüge. Nur ein Teil der angeregten Atome kann den Festkörper verlassen, der andere Teil kommt im Festkörper zur Ruhe und bewirkt eine Vermischung der einzelnen Atomlagen. Bei Substanzen mit molekularen Bindungen führt der Ionenbeschuß zu Bindungsbrüchen. Es entstehen reaktive Teilchen, die chemische Reaktionen eingehen und so zu neuen Molekülen rekombinieren können. Bei mehrkomponentigen Verbindungen werden häufig die leichteren Komponenten bevorzugt gesputtert, wodurch sich die schwereren Komponenten im Oberflächenbereich anreichern [28]. Fortgesetzter Ionenbeschuß führt nach einer kurzen Anfangsphase zu einem stationären Zustand, dem sogenannten "Sputtergleichgewicht" [6]. Materialabtrag und beschußinduzierte Veränderungen in der Probe befinden sich im Gleichgewicht, es resultiert die sogenannte "veränderte Schicht", deren Dicke etwa der Eindringtiefe der Primärionen (einige nm) entspricht. Kennzeichnend für das Sputtergleichgewicht ist, daß der die Probe verlassende Fluß aus Gründen der Massenerhaltung gleich dem in die "veränderte Schicht" eintretenden Teilchenfluß ist. Die Zusammensetzung des Sputterflusses ist somit charakteristisch für die originäre Zusammensetzung der Probe im Bereich der Oberfläche [7].

4.2.2. Sputterausbeute

Für die quantitative Beschreibung des Sputterprozesses ist die sogenannte "Sputterausbeute" von entscheidender Bedeutung. Man unterscheidet zwischen der Gesamtsputterausbeute und der partiellen Sputterausbeute. Unter der Gesamtsputterausbeute Y_{ges} versteht man die Anzahl aller pro Primärion emittierten Atome. Sie umfaßt alle Atome, unabhängig von ihrem Ladungszustand oder davon, ob sie atomar oder als Bestandteile von Molekülfragmenten emittiert werden. Die partielle Sputterausbeute $Y(A)$ entspricht in Analogie zu Y_{ges} der Anzahl der pro Primärion gesputterten Atome des Elements A. Aus den Definitionen dieser beiden Größen folgt, daß die Gesamtsputterausbeute die Summe aller partiellen Sputterausbeuten darstellt.

Im Sputtergleichgewicht ist die partielle Sputterausbeute $Y(A)$ eines Elements A proportional seiner Atomkonzentration $c(A)$ [75].

$$Y(A) = c(A) \cdot Y_{\text{ges}} \quad \text{mit} \quad \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Elemente}}} c(A) = 1 \quad (1)$$

Die Sputterausbeute ist korreliert mit dem Energieeintrag in die Oberflächenregion der Probe. Sigmund et al. [6] haben für die Sputterausbeute einen quantitativen Zusammenhang zu makroskopischen Größen hergeleitet:

$$Y = a \cdot \nu \cdot \frac{E_0}{U_B} \cdot f(\Theta) \quad \text{mit} \quad \nu = \frac{4 \cdot M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2)$$

a : Korrekturfaktor für Rückstreuprozesse

ν : Energieübertragungsfaktor eines elastischen Stoßes

E_0 : Primärenergie des Projektils

U_B : Oberflächenbindungsenergie der Probenatome

$f(\Theta)$: Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute

M_1, M_2 : Masse des Primärions bzw. der Probenatome

Die Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute ist in Abb. 3 dargestellt. Unter schrägem Beschuß ist die Eindringtiefe der Primärionen in die Probe geringer, so daß mehr Energie im oberflächennahen Bereich deponiert wird und somit die Sputterausbeute zunimmt. Bei Beschußwinkeln $> 70^\circ$ steigt die Streuung der Primärionen an der Probenoberfläche jedoch stark an, so daß die Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute ein Maximum durchläuft. Die Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute läßt sich bis zu einem Winkel von 70° durch folgende Beziehung näherungsweise beschreiben [8]:

$$f(\Theta) = \cos^x(\Theta) \quad \text{mit } x = -1.7 \quad \text{für } \Theta < 70^\circ \quad (3)$$

Wie die Winkelabhängigkeit zeigt auch die Energieabhängigkeit der Sputterausbeute ein Maximum (s. Abb. 3). Mit zunehmender Energie und Projektillmasse steigt die im Oberflächenbereich deponierte Energie zunächst an. Bei sehr hohen Primärenergien dringen die Projektile jedoch so tief in den Festkörper ein, daß die Stoßkaskaden zunehmend nicht mehr die Oberfläche erreichen und die Sputterausbeute sinkt.

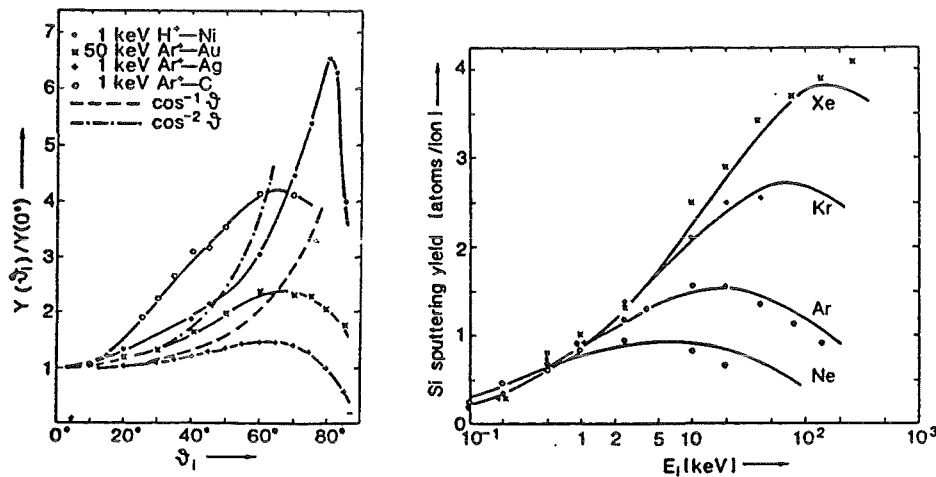


Abb. 3: Winkel- und Energieabhängigkeit der Sputterausbeute [8]

4.2.3. Eigenschaften des Erosionsflusses

Der Erosionsfluß besteht zum überwiegenden Teil ($> 95\%$) aus neutralen Atomen. Dies konnte für Metalle [9], Salze [10] und auch organisches Material [21] nachgewiesen werden. Damit repräsentiert der Anteil neutraler Atome annähernd die gesamte Probenmatrix und ermöglicht eine quantitative Elementbestimmung. Mehr als bei den gesputterten Neutralteilchen kommen bei den Sekundärionen molekulare Spezies vor, die auch als Clusterionen bezeichnet werden und besonders für die Charakterisierung von Verbindungen interessant sind.

Sekundärteilchen weisen je nach Art und Entstehungsweise unterschiedliche Energie- und Winkelverteilungen auf (s. Abb. 4). Die Energieverteilung der durch Kaskadensputtern erzeugten Sekundärteilchen entspricht einer Thompson-Verteilung, thermisch emittierte Teilchen folgen einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung [28]. Die Energieverteilungen der Sekundärneutralteilchen und der Sekundärionen weisen Maxima zwischen 1 und 10 eV auf. Die Winkelverteilung der Sekundärteilchen entspricht einer \cos^x -Funktion. Bei kleiner Primärenergie verlassen die Sekun-

därteilchen die Probe bevorzugt in Reflexionsrichtung, bei höheren Primärenergien verschiebt sich das Austrittsmaximum in Richtung der Oberflächennormalen.

Die Eigenschaften gesputterter Sekundärteilchen sind nicht vollständig unabhängig von der vorliegenden Probenmatrix. Dieser Effekt, auch als Matrixeffekt bezeichnet, stellt eine Störung der Elementquantifizierung auf der Basis atomarer Sekundärteilchen dar. Der Matrixeffekt bei der Zerstäubung atomarer Atome ist recht gering, wohingegen er bei der Emission atomarer Ionen um einige Dekaden variieren kann.

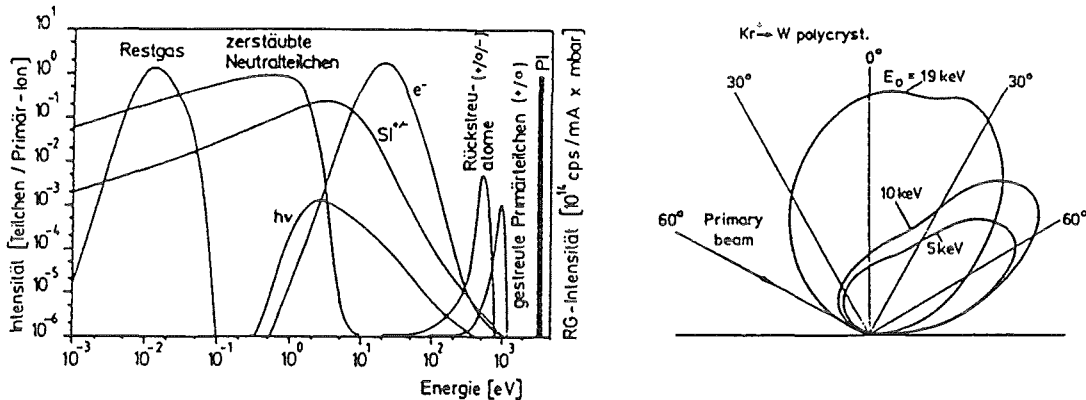


Abb. 4: Energie- und Winkelverteilung der austretenden Sekundärteilchen [11, 12]

4.2.4. Bildungsmechanismen mehratomiger Sekundärionen

Für die Bildung von Molekülionen werden zwei Mechanismen diskutiert [13]:

Direkte Emission: Die Bildung von Clusterionen durch Fragmentierung ursprünglicher Festkörperstrukturen wird als direkte Emission bezeichnet [14]. Zur Überwindung der Oberflächenbindungsenergie muß eine hohe Energie auf das Molekülfragment übertragen werden, ohne daß dieses dissoziiert. Nach diesem Mechanismus werden vor allem Cluster mit hoher intramolekularer Bindungsenergie und hoher Massendifferenz emittiert [15]. Für die Sputterausbeute eines Clusters AB gilt:

$$Y(AB) \approx Y_{ges} \quad (4)$$

Atomkombination: Durch Stöße zwischen gesputterten Atomen in oder sehr dicht über der Probenoberfläche kann es zur Assoziation von Teilchen kommen. Angesichts der kurzen Dauer einer Stoßkaskade von ca. 10^{-12} s kann eine Atomkombination nur während derselben Stoßkaskade stattfinden. Da sich der Einfluß einer Stoßkaskade nur über wenige Atomlagen erstreckt und wegen der geringen mittleren freien Weglänge im Festkörper können nur Atome im Abstand einiger Atomlagen zusammentreffen, so daß auch diese Cluster für die Probenmatrix charakteristisch sind. Nach diesem Mechanismus wird vor allem die Bildung homonuklearer Cluster postuliert [15]. Für die partielle Sputterausbeute $Y(AB)$ eines Clusters AB gilt [13]:

$$Y(AB) \approx Y(A) \cdot Y(B) \quad (5)$$

4.3. Elementquantifizierung mit SNMS

SNMS eignet sich zur quantitativen Elementbestimmung in Festkörperproben. Hierzu muß die Beziehung zwischen gemessener Signalintensität $I(A_i)$ des Isotops A_i von Element A und der Konzentration $c(A)$ im Festkörper bekannt sein. Diese Beziehung läßt sich im Sputtergleichgewicht quantitativ durch Gl. 6 beschreiben [16, 17]:

$$I(A_i) = \dot{N}_0 \cdot c(A) \cdot k_i(A) \cdot Y_{ges} \cdot D^0(A) \quad (6)$$

$$\text{mit } D^0(A) = \alpha(A) \cdot \beta(A) \cdot g(A) \cdot T(A) \quad (7)$$

- \dot{N}_0 : Primärteilchenstrom [Teilchen/s]
- $k_i(A)$: Isotopenanteil des gemessenen Isotops A_i von Element A
- Y_{ges} : Gesamtsputterausbeute
- $D^0(A)$: Absoluter Elementdetektionsfaktor von A
- $\alpha(A)$: Effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit neutraler Atome
- $\beta(A)$: Anteil neutraler Atome am gesamten Emissionsfluß der Atome A
- $g(A)$: Geometriefaktor
- $T(A)$: Transmissionsfunktion des Massenspektrometers

Der Geometriefaktor $g(A)$ umfaßt den Anteil emittierter Atome, der aufgrund seiner Winkelverteilung in den Akzeptanzbereich des Massenspektrometers fällt. Die SNMS-Analysen wurden in einer INA-3 Anlage durchgeführt (s. Kap. 5.4.2), wobei die Neutralteilchen in einem Ar-Niederdruckplasma nachionisiert wurden. Die effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit $\alpha(A)$ berücksichtigt neben der Ionisierungswahrscheinlichkeit beim Elektronenstoß auch Streuverluste von Element A im Plasma.

Die absoluten Elementdetektionsfaktoren $D^0(A)$ sind abhängig von den anlagenspezifischen Meßparametern $g(A)$ und $T(A)$, deren exakte Werte nur sehr aufwendig bestimmbar sind und deren Reproduzierbarkeit vom momentanen Zustand der Anlage abhängig ist. Es ist deshalb praktikabler, mit relativen Elementdetektionsfaktoren $D_R(A)$ zu arbeiten.

$$\frac{I(A)}{I(R)} = \frac{c(A) \cdot D^0(A)}{c(R) \cdot D^0(R)} = \frac{c(A)}{c(R)} \cdot D_R(A) \quad \text{mit } I(A) = \frac{I(A_i)}{k_i(A)} \quad (8)$$

- $I(A)$: Summenintensität aller Isotope des Elements A
- $I(R)$: Summenintensität aller Isotope des Referenzelements R
- $c(A), c(R)$: Atomkonzentration von A bzw. R
- $D_R(A)$: Relativer Elementdetektionsfaktor von A bezogen auf R
- $D^0(A), D^0(R)$: Absolute Elementdetektionsfaktoren von A und R

Mit Hilfe von Gl. 8 lassen sich anhand relativer Elementdetektionsfaktoren $D_R(A)$ Konzentrationen in unbekanntem Proben bestimmen. Um relative Detektionsfaktoren möglichst allgemein vergleichen zu können, werden sie üblicherweise nicht auf ein beliebiges Referenzelement R, sondern auf ein fiktives, mittleres Alkalimetall AM (Average Metal) normiert [45]. Die derart normierten relativen Detektionsfaktoren werden im folgenden als $D_{AM}(A)$ bezeichnet.

Um die Detektionsfaktoren D_{AM} universell anwenden zu können, sollten sie keinen bzw. einen möglichst geringen Matrixeffekt aufweisen. Würde das Probenmaterial vollständig in Form atomarer Neutralteilchen gleicher Energie- und Winkelverteilung gesputtert werden, wären die Detektionsfaktoren D_{AM} unabhängig von der Probenmatrix. Dieser Idealfall ist jedoch nicht

gegeben. Der Matrixeffekt kann berücksichtigt werden, indem man in Kalibriermessungen für verschiedene Probenmatrizes entsprechende Detektionsfaktoren bestimmt. Diese Vorgehensweise ist jedoch bei der Analyse atmosphärischer Aerosolpartikel nicht praktikabel, da deren Matrix in der Regel unbekannt ist. Um jedoch auch für unbekannte Probensysteme eine umfassende Elementquantifizierung zu ermöglichen, ist es sinnvoller, mit mittleren, universell anwendbaren Detektionsfaktoren zu arbeiten. Für eine Vielzahl von Elementen wurden diese in vorangegangenen Arbeiten [21, 22, 76] aus Messungen unterschiedlichster Verbindungen bestimmt. Es zeigte sich, daß die Elementquantifizierung auf der Basis mittlerer Detektionsfaktoren bei einer Beschußenergie von 400 eV mit einem mittleren Fehler von $\pm 40\%$ möglich ist [22]. Bei höheren Beschußenergien bis zu 1300 eV sinkt der mittlere Fehler auf 20-30%. Da mit SNMS alle Elemente quantifizierbar sind, können bei Kenntnis der D_{AM} aller Elemente nach Gl. 9 absolute Elementkonzentrationen in einer Probe bestimmt werden.

$$c(A) = \frac{I(A)}{\sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Elemente}}} \frac{D_{AM}(A)}{I(A)}} \quad (9)$$

$c(A)$: Atomkonzentration von A

$I(A)$: Summenintensität aller Isotope des Elements A

$D_{AM}(A)$: Relativer Detektionsfaktor des Elements A bezogen auf AM

4.4. Verbindungscharakterisierung mit SIMS

Durch die massenspektrometrische Analyse von Sekundärionen sind Rückschlüsse über die molekulare Zusammensetzung des Festkörpers möglich. Die Analyse der negativen Sekundärionen wird als nSIMS, die der positiven Ionen als pSIMS bezeichnet. Je nach Höhe des Primärstroms unterscheidet man zwischen statischer und dynamischer SIMS [18]:

Statische SIMS: Die Messung erfolgt bei Primärstromdichten $i_p < 10 \text{ nA/cm}^2$. Der Ionenbeschuß hat keine merkliche Destruktion der Probenoberfläche zur Folge ($< 1\%$). Es werden bevorzugt höhermolekulare Fragmente gesputtert, eine Tiefen- bzw. Volumenanalyse ist nicht möglich.

Dynamische SIMS: Um einen substantiellen Materialabtrag hervorzurufen, erfolgt die Messung bei Primärstromdichten $i_p > 10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$. Es werden bevorzugt kleine Fragmente gesputtert, die Analyse erfolgt unter Tiefenvorschub.

Da unter statischen Beschußbedingungen bevorzugt große Molekülfragmente gesputtert werden, wird diese Form des Beschusses vor allem für die Analyse organischer Substanzen eingesetzt [52, 53, 54]. Der Analyse sind unter diesen Beschußbedingungen jedoch nur die obersten Atomlagen einer Probe zugänglich. Im Gegensatz hierzu ermöglicht dynamische SIMS eine tiefenaufgelöste Verbindungscharakterisierung des gesamten Festkörpers. Da jedoch überwiegend kleine Clusterionen emittiert werden, ist die Charakterisierung von Proben nicht so spezifisch wie unter statischen Bedingungen. Durch multivariate Auswertung von Signalmustern gelingt jedoch auch anhand kleiner Clusterionen eine Charakterisierung von z. B. Salzen [77] und organischen Substanzen [21].

4.5. Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie

"Unter dem Begriff Chromatographie werden physikalische Methoden zusammengefaßt, bei denen eine Stofftrennung durch Verteilung zwischen einer ruhenden (stationären) und einer sich bewegenden (mobilen) Phase erfolgt" [44]. Die zu trennenden Stoffe sind in der mobilen Phase gelöst und werden durch die stationäre Phase transportiert. Jeder der zu trennenden Stoffe besitzt eine unterschiedliche Affinität zur stationären Phase, so daß die Stoffe aufgrund unterschiedlich starker Wechselwirkungen mit der stationären Phase voneinander getrennt werden. Von den verschiedenen Methoden der Flüssigkeits-Chromatographie wird besonders in der Spurenanalytik die instrumentelle Form der Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) eingesetzt. Einzige Voraussetzung für eine HPLC-Analyse ist, daß die nachzuweisenden Substanzen in der mobilen Phase löslich sind, womit im Gegensatz zur Gaschromatographie auch thermisch instabile Substanzen analysiert werden können.

Bei der HPLC wird die stationäre Phase, meist Teilchen mit Durchmessern von 3-10 μm , in eine Säule eingebracht, wobei üblicherweise Säulen mit Innendurchmessern von 2-4 mm eingesetzt werden. Für die Analyse werden die zu trennenden Stoffe auf die stationäre Phase aufgebracht und mit Hilfe der mobilen Phase vollständig aus der Säule herausgelöst (eluiert). Dieser Vorgang ist schematisch in Abb. 5 dargestellt. Als stationäre Phase dienen üblicherweise polare Substanzen wie Kieselgele oder Al_2O_3 , als mobile Phase werden Lösungsmittel unterschiedlichster Polarität eingesetzt, wobei die Lösungsmittel so ausgewählt werden, daß ihre Polarität eine optimale Trennung der nachzuweisenden Stoffe gewährleistet. Der Elutionsvorgang wird mit Hilfe eines geeigneten Detektors beobachtet und in Form eines Chromatogramms dargestellt. Im Chromatogramm werden vom Detektor nachgewiesene Substanzen in Form eines Peaks dargestellt, wobei den Peaks einzelner Substanzen qualitative und quantitative Informationen entnommen werden können. Unter konstanten Elutionsbedingungen ist die Retentionszeit einer Substanz, d. h. die Zeit, die sie für das Passieren der stationären Phase benötigt, eine charakteristische Größe, so daß eine unbekannte Substanz durch Vergleich ihrer Retentionszeit mit der entsprechender Vergleichssubstanzen identifiziert werden kann. Die Fläche eines Peaks steht in Beziehung zur auf die stationäre Phase aufgetragenen Substanzmenge, so daß diese die quantitative Bestimmung einer Substanz ermöglicht.

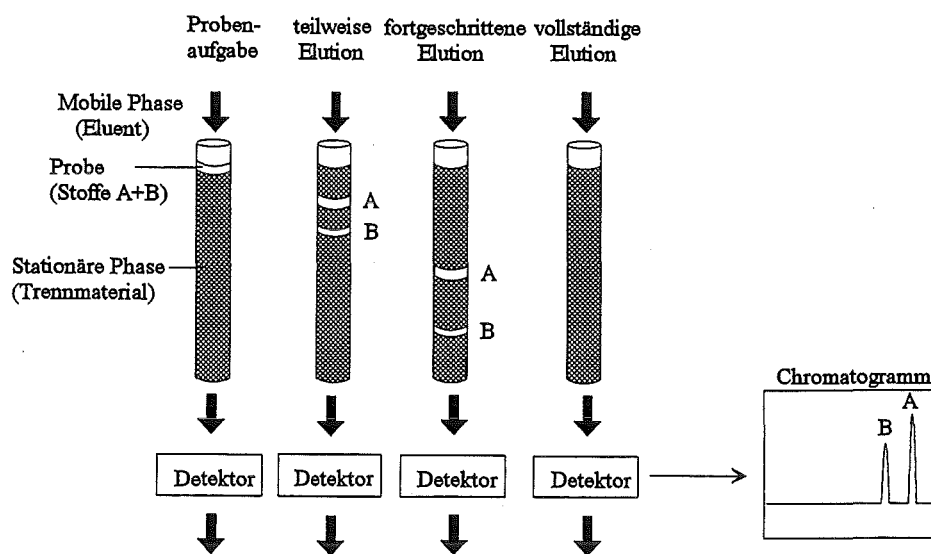


Abb. 5: Prinzip der Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie

Reversed-Phase-Chromatographie:

Die Stofftrennung durch HPLC an polaren stationären Phasen läßt sich modellhaft als eine Serie aufeinanderfolgender Adsorptiongleichgewichte beschreiben. Eine Besonderheit bilden Stofftrennungen über sogenannte Reversed-Phase (RP)-Matrizes. In einem Reversed-Phase-System ist im Gegensatz zum üblichen Adsorptionssystem die stationäre Phase unpolarer als die mobile Phase. Silanol-Gruppen eines Kieselgels werden mit einem Silylierungsreagenz umgesetzt, so daß an der Oberfläche Kohlenwasserstoff-Ketten kovalent angebunden werden. Bei der RP-Chromatographie führen zwei Mechanismen zur Trennung: die Verteilung zwischen der mobilen und der chemisch gebundenen Phase (Alkyl-Rest) und eine Umkehr-Phasen-Adsorption. Im Gegensatz zu polaren stationären Phasen werden die Probensubstanzen von der Oberfläche des unpolaren Säulenmaterials um so stärker zurückgehalten, je unpolarer sie sind. Wasser kann die unpolare, stationäre RP-Phase nicht benetzen und damit auch nicht in ein Gleichgewicht mit ihr kommen. Daher kann man mit dem Wassergehalt des Eluenten die Elutionszeit stark verändern. Je mehr Wasser im Eluenten ist, um so größer wird die Elutionszeit. Erhöht man hingegen die Konzentration der apolaren Komponenten im Eluenten, wird die Elution beschleunigt, die Selektivität wird allerdings vermindert. Die Eluentenzusammensetzung ist daher immer ein Kompromiß zwischen Schnelligkeit und Selektivität. Weisen verschiedene Substanzen ein sehr unterschiedliches Retentionsverhalten auf, so kann die Analysenzeit für die gesamte Trennung durch eine Veränderung der mobilen Phase während des Trennvorgangs verringert werden. Eine kontinuierliche Veränderung in der Zusammensetzung der mobilen Phase wird als Gradientenelution bezeichnet [68].

4.6. Multivariate Signalauswertung

Der Informationsgehalt umfangreicher Signalmuster kann nur mit Verfahren der multivariaten Datenanalyse zugänglich gemacht werden. Multivariate Datenanalyse ist derart definiert, daß an einem Objekt mehrere Variablen gleichzeitig beobachtet und gemeinsam analysiert werden. In der vorliegenden Arbeit entspricht einem Objekt eine gemessene Probe, als Variablen sind Konzentrationen bzw. Signalintensitäten anzusehen. Zur explorativen Datenanalyse, d. h. zur Berechnung und Visualisierung umfangreicher Konzentrations- und Signalmuster, wurde die (Daten-)Clusteranalyse [30] eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wird die "mathematische" Clusteranalyse näher als (Daten-)Clusteranalyse spezifiziert, um mögliche Verwechslungen mit der Analyse molekularer Cluster zu vermeiden. Geht aus dem Kontext jedoch eindeutig hervor, um welche Art der Clusteranalyse es sich handelt, wird auch oftmals nur der übliche Begriff der Clusteranalyse verwendet. Um quellspezifische Signalmuster, für die ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentrations- bzw. Signalmustern und den Anteilen der zugrunde liegenden Quellenbeiträgen besteht, zu erkennen und die entsprechenden Quellenbeiträge zu quantifizieren, fand die "Partial Least Squares Regression" (PLS-Regression) [31, 32] Verwendung. Besteht dieser linearer Zusammenhang nicht, so ist die PLS-Regression zur Mustererkennung nicht einsetzbar. Dennoch sollte durch Vergleich unbekannter Proben mit bereits klassifizierten Referenzproben eine Charakterisierung der unbekannteren Proben möglich sein. Zu diesem Zweck erschien die Hauptkomponentenanalyse (Prinzipal Components Analysis, PCA) am geeignetsten [34, 35].

4.6.1. (Daten-)Clusteranalyse

Zur Visualisierung charakteristischer Probenmerkmale wurde die (Daten-)Clusteranalyse eingesetzt. Definiert man jede von insgesamt m Konzentrationen bzw. Signalintensitäten als eine Dimension des m -dimensionalen Raums, so stellt in diesem Variablenraum jede gemessene Probe einen Datenpunkt dar, wobei sich ähnliche Proben zu Gruppen anordnen. Die Clusteranalyse ist in der Lage, ähnliche Proben in diesem multidimensionalen Raum zu erkennen, zu sogenannten (Daten-)Clustern zusammenzufassen und gegenüber andersartigen Proben abzugrenzen. Die sogenannte Ähnlichkeit s_{AB} zwischen zwei Proben A und B wird anhand ihrer Distanzen im Variablenraum definiert, wobei in der vorliegenden Arbeit euklidische Distanzen berechnet wurden. Die Ähnlichkeit s_{AB} berechnet sich nach Gl. 10:

$$s_{AB} = 1 - \frac{d_{AB}}{d_{\max}} \quad (10)$$

d_{AB} : Distanz zwischen den Proben A und B

d_{\max} : Maximale Distanz zwischen zwei Proben eines Datensatzes

Je geringer die Distanz zwischen zwei Proben ist, desto größer wird s_{AB} , d. h. desto ähnlicher sind die beiden Proben. Entsprechend der Definition kann s_{AB} maximal den Wert 1 annehmen, wobei ein Wert von 1 bedeutet, daß zwei Proben identische Element- bzw. Signalmuster aufweisen. Es existieren verschiedene Clustermethoden, die sich hauptsächlich darin unterscheiden, wie der Abstand zwischen neu gebildeten Clustern berechnet wird. In der vorliegenden Arbeit wurde durchgehend die Clusteranalyse nach der Methode "Flexible Link" angewandt. Der Abstand $d_{AB \Rightarrow C}$ zwischen dem Cluster AB (Probe A und B) und der Probe C wird nach dieser Methode nach Gl. 11 berechnet [33]:

$$d_{AB \Rightarrow C} = \sqrt{0.625d_{AC}^2 + 0.625d_{BC}^2 - 0.25d_{AB}^2} \quad (11)$$

d_{AC} : Abstand zwischen den Proben A und C

d_{BC} : Abstand zwischen den Proben B und C

d_{AB} : Abstand zwischen den Proben A und B

Die Clustermethode "Flexible Link" ist eine sogenannte hierarchische Clustermethode. Bei allen hierarchischen Methoden erfolgt die Zusammenfassung ähnlicher Proben schrittweise, indem anhand der berechneten Distanzen die beiden ähnlichsten Proben zu einem Cluster zusammengefaßt werden. Im nächsten Schritt wird die Distanz zwischen diesem neuen Cluster und allen anderen Proben berechnet, die kleinste Distanz im Datensatz wird ermittelt und die entsprechenden zwei Proben bzw. Cluster werden zu einem neuen Cluster zusammengefaßt. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis alle Cluster bzw. Proben zu einem einzigen Cluster zusammengefaßt sind. Das Ergebnis solch einer hierarchischen Clusteranalyse wird üblicherweise in Form eines sogenannten Dendrogramms (Baumdiagramm) dargestellt. Ähnliche Proben werden dabei als feine Verästelungen desselben Astes dargestellt. Je unähnlicher Proben sind, desto weiter sind sie von einer gemeinsamen Verzweigungsstelle entfernt.

4.6.2. Hauptkomponentenanalyse (PCA)

PCA ermöglicht es, komplexe Datenmuster in einem niedrigerdimensionalen Raum mit ihren wesentlichen Eigenschaften darzustellen. Daten werden durch Koordinatentransformation auf neue Koordinatenachsen, die sogenannten Hauptkomponenten oder Faktoren, abgebildet. Die berechneten Hauptkomponenten sind orthogonal, was besonders im Hinblick auf die faktorielle Regression wichtig ist (s. Kap. 4.6.3). Die ursprünglichen Meßdaten werden in Form einer $n \times m$ Matrix X vorgegeben, wobei n der Anzahl vorgegebener Proben, m der Anzahl beobachteter Konzentrationen bzw. Signalintensitäten entspricht. Die Datenmatrix X wird so durchgeführt, daß die Datenmatrix X in eine sogenannte Scores-Matrix T und eine sogenannte Loadings-Matrix L^T zerlegt wird.

$$X = T L^T \quad (12)$$

Die Loadings-Matrix enthält die berechneten Hauptkomponenten, die Scores-Matrix die Projektionen der ursprünglichen Meßdaten auf die neu berechneten Hauptkomponenten. Die Hauptkomponenten stellen Linearkombinationen der ursprünglichen Konzentrationen bzw. Signalintensitäten dar und werden jeweils so berechnet, daß sie eine möglichst große Varianz des Datensatzes erfassen. Die erste Hauptkomponente stellt eine Regressionsgerade im Datenraum dar, die die Abstände der Meßpunkte von dieser Geraden minimiert. Die zweite Hauptkomponente ist orthogonal zur ersten und stellt ebenfalls eine Regressionsgerade dar, die wiederum eine möglichst große Varianz im Datensatz beschreibt. Weitere Hauptkomponenten werden auf die gleiche Weise berechnet, bis die Anzahl der Hauptkomponenten gleich der der ursprünglichen Variablen ist. Auf diese Weise wird die gesamte Information der ursprünglichen Meßdaten, Meßfehler eingeschlossen, beschrieben. Die durch die Hauptkomponenten beschriebene Varianz, auch als Eigenwert bezeichnet, nimmt für jede neu berechnete Hauptkomponente kleinere Werte an. Da die relevante Information in den ersten Hauptkomponenten konzentriert ist, kann man eine gewisse Anzahl höherer Komponenten vernachlässigen, wodurch man die Einbeziehung statistischer Meßfehler in die Analysenergebnisse vermeidet. Die Datenmatrix X kann somit anhand von k Hauptkomponenten und einem Fehler ε , der im Idealfall statistische Meßfehler enthält, in die Scores-Matrix T_k und die Loadings-Matrix L_k^T zerlegt werden:

$$X = T_k L_k^T + \varepsilon \quad (13)$$

Die Anzahl der relevanten Faktoren k wird nach einem Verfahren berechnet, das in [33] beschrieben ist. Da die relevante Information des ursprünglichen Datensatzes durch die Hauptkomponentenanalyse auf eine geringere Anzahl von Variablen projiziert wird, eignet sich diese Methode, um komplexe Datenmuster vereinfacht darzustellen. Diese Möglichkeit wurde in der vorliegenden Arbeit genutzt, um Datenmuster einer Mustererkennung zugänglich zu machen, für die der lineare Zusammenhang zwischen abhängigen und unabhängigen Variablen nicht gewährleistet ist und die somit durch multivariate lineare Regressionsmethoden nicht zugänglich sind.

4.6.3. Partial Least Squares Regression (PLS-Regression)

Mittels Regression wird in der vorliegenden Arbeit eine Korrelation zwischen Elementkonzentrationen und den Konzentrationen einzelner Komponenten modelliert, wobei als Komponenten potentielle Immissionsbestandteile bezeichnet werden. Die Regression erfolgt multivariat, d. h. die Modellierung beruht nicht nur auf einer, sondern auf mehreren Elementkonzentrationen bzw. ganzen Mustern von Elementkonzentrationen. Multivariate Kalibrationsmodelle sind gegenüber univariaten Modellen von Vorteil, da aufgrund der simultanen Auswertung mehrerer Meßgrößen,

vor allem in Bezug auf Störungen durch mögliche Signalüberlagerungen durch weitere Komponenten, eine höhere Präzision im Nachweis einzelner Komponenten erreicht wird.

Will man die Konzentration γ einer Komponenten anhand von Elementkonzentrationen c_j ($j = 1, 2, \dots, m$) bestimmen, so muß zuerst der Zusammenhang zwischen γ und den c_j bekannt sein. Dieser wird durch Regression bestimmt.

$$\gamma = \lambda_0 + \lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 + \dots + \lambda_m c_m + \varepsilon \quad (14)$$

γ : Konzentration einer Komponenten
 c_j : Konzentration des Elements j
 λ_j : Regressionskoeffizient für das Element j
 ε : Regressionsfehler

Für mehrere Komponenten i ($i = 1, 2, \dots, n$) lautet Gl. 14:

$$\gamma_i = \lambda_0 + \lambda_1 c_{i1} + \lambda_2 c_{i2} + \dots + \lambda_m c_{im} + \varepsilon \quad (15)$$

oder in Matrix-Schreibweise:

$$y = X\lambda + \varepsilon \quad (16)$$

y : n -dimensionaler Vektor, bezeichnet die Konzentrationen γ_i der Komponenten i
 X : $n \times m$ Matrix der Elementkonzentrationen c_{ij}
 λ : m -dimensionaler Regressionsvektor
 ε : $n \times m$ Fehlermatrix

Der Regressionsvektor λ wird berechnet, indem der Fehlerterm ε minimiert wird, wobei in der vorliegenden Arbeit die Minimierung von ε durch Minimierung der Fehlerquadrate erfolgte. Der Regressionsvektor λ wird nach Gl. 17 berechnet.

$$\lambda = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (17)$$

Anhand des erstellten Kalibrationsmodells erfolgt in einem zweiten Schritt die Bestimmung der Konzentrationen $\hat{\gamma}_i$ der Komponenten i in einer unbekannt Probe, die sogenannte Vorhersage (Prediction).

$$\hat{y} = x_t \lambda \quad (18)$$

\hat{y} : n -dimensionaler Vektor, bezeichnet die Vorhersagewerte für die Konzentrationen $\hat{\gamma}_i$ der Komponenten i
 x_t : m -dimensionaler Vektor, enthält die Elementkonzentrationen einer zu quantifizierenden Probe

Der beschriebene Ansatz entspricht dem einer Multivariaten Linearen Regression (MLR) und bildet die Grundlage für alle multivariaten Regressionsverfahren. Voraussetzung für die Matrixinversion in Gl. 17 ist, daß die Elementmuster der Komponenten i in der Matrix X linear unabhängig sind. Um auch linear abhängige Elementmuster modellieren zu können, bedient man sich faktorieller Methoden, bei denen die transformierten Daten definitionsgemäß orthogonal sind (s. Kap. 4.6.2). Speziell bei der angewendeten PLS-Regression wird die Matrix X vor der Regression einer der Hauptkomponentenanalyse ähnlichen Datentransformation unterzogen.

$$X = URV^T \quad (19)$$

Die Matrix V entspricht der Loadings-Matrix L in Gl. 12, die Scores-Matrix T wird bei der PLS-Regression in das Matrixprodukt UR zerlegt. Das Matrixprodukt UR und die Matrix V sind nicht identisch mit den Scores- und Loadings-Matrizes einer Hauptkomponentenanalyse, da bei der Berechnung von U und V Korrelationen zwischen abhängigen und unabhängigen Variablen mitberücksichtigt werden, was zu einer höheren Zuverlässigkeit der Regression bei vor allem linear abhängigen Daten führt (näheres s. [33]). Für \hat{y} ergibt sich:

$$\hat{y} = x_i \lambda \quad \text{mit} \quad \lambda = VR^{-1}U^T y \quad (20)$$

Um die Güte eines erstellten Kalibrationsmodells zu überprüfen, wird eine Validierung durchgeführt, d. h. das Modell wird mit Hilfe des berechneten Regressionsvektors λ an Proben getestet, deren Zusammensetzung bekannt ist. Dies geschieht bei dem in der vorliegenden Arbeit angewendeten PLS-Verfahren in einem iterativen Prozeß während der Regression, indem bei jedem Iterationsschritt eine bestimmte, vorher bestimmbare Anzahl Proben bei der Regression nicht berücksichtigt wird. Für diese Proben erfolgt anhand des berechneten Regressionsvektors λ eine Vorhersage, aus deren Ergebnissen eine Fehlerabschätzung für die Anwendung des Regressionsvektors λ auf unbekannte Proben möglich ist (näheres s. [33]).

Kapitel 5

Experimentelles

5.1. Vorgehensweise bei der Herkunftsbestimmung

Quellenspezifische Referenzproben wurden mit SNMS und SIMS charakterisiert. Zur Behandlung der massenspektrometrischen Ergebnisse sind verschiedene Verfahren erprobt worden, um eine für die Quellenzuordnung von Außenluftstäuben geeignete Vorgehensweise auszuarbeiten. Dazu gehörte vor allem die Auswahl signifikanter Elemente (SNMS) und Signale (SIMS), die eine Unterscheidung verschiedener Immissionskomponenten bzw. verschiedener Klassen von Immissionskomponenten ermöglichen. Um anhand der ausgewählten quellenspezifischen Signalmuster eine quantitative Herkunftsbestimmung durchführen zu können, wurden die PLS-Regression und die Hauptkomponentenanalyse eingesetzt. Diese beiden Methoden wurden dabei an die speziellen Probleme der Herkunftsbestimmung von Außenluftstäuben angepaßt. Das so entwickelte Auswerteverfahren wurde an Modellmischungen erprobt und optimiert. In der praktischen Erprobung wurde das entwickelte Verfahren an der Analyse atmosphärischer Aerosolpartikel getestet. Ferner wurden Referenzproben technischer Verbrennungsprozesse mit HPLC auf ihre PAH-Konzentrationsprofile untersucht. Da von PAH-Profilen bekannt ist, daß sie eine Unterscheidung verschiedener Verbrennungsprodukte ermöglichen [23], wurden sie zur Überprüfung der Ergebnisse der Untersuchungen natürlicher Aersole mit SNMS und SIMS herangezogen.

5.2. Auswahl der Referenzproben

Der Auswahl der Referenzproben mußte besondere Beachtung gewidmet werden, da gewährleistet sein sollte, daß die gewählten Proben repräsentativ für übliche anthropogene Verbrennungsaerosole sind. Die Auswahl der Referenzproben mußte jedoch auch andere potentielle Bestandteile urbaner Außenluftaerosole umfassen, um sowohl Unterscheidungskriterien gegenüber natürlichen Aerosolkomponenten als auch deren Einflüsse auf eine mögliche Auswertung durch Mustererkennungsmethoden herausarbeiten zu können. Die Referenzproben einer Quellengruppe wurden bewußt so ausgewählt, daß sie ein möglichst großes Spektrum möglicher Elementkompositionen abdeckten und somit für die entsprechende Quellengruppe repräsentativ waren. Nach [2] kommen biogene Materialien, geogene Bodestäube sowie anthropogen verursachte Emissionen wie z. B. Ruß und Flugaschen als Hauptbestandteile urbaner Außenluftaerosole in Betracht. Weitere wichtige Komponenten sind Meersalzaerosole nebst ihren Umwandlungsprodukten sowie aus Spurengasen in chemischen Umsetzungen hervorgegangene sekundäre Aerosole (s. Kap. 3.1). Die untersuchten, quellenspezifischen Referenzproben sind in den Tabellen 2-8 aufgeführt.

Tab. 2: Anthropogene Rußemissionen

Referenzprobe ('Kurzform')	Herkunft	Nummer
Dieselruß Lkw+Pkw (Dieselruß 1)	Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe	1
Dieselruß Toyota Landcruiser Turbo (Dieselruß 2)	TÜV Südwest, Typ- und Prüfzentrum, Böblingen	2
Dieselruß Volvo 760 Turbo (Dieselruß 3)	TÜV Südwest, Typ- und Prüfzentrum, Böblingen	3
Dieselruß Mercedes-Benz 200 (Dieselruß 4)	TÜV Südwest, Typ- und Prüfzentrum, Böblingen	4
Dieselruß Renault Espace (Dieselruß 5)	TÜV Südwest, Typ- und Prüfzentrum, Böblingen	5
Dieselruß Volkswagen T 4 (Dieselruß 6)	TÜV Südwest, Typ- und Prüfzentrum, Böblingen	6
Dieselruß Daihatsu Rocky (Dieselruß 7)	TÜV Südwest, Typ- und Prüfzentrum, Böblingen	7
Verkehrsruß	NIES ¹ Standard No 8	8
Reifenabrieb 1	Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe	9
Reifenabrieb 2	Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe	10
Heizöluß 1	Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe	11
Heizöluß 2	Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe	12
Steinkohleruß	Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Berlin	13

Tab. 3: Biogene Blattstäube

Referenzprobe ('Kurzform')	Herkunft	Nummer
Pollen von Spitzwegerich (Pollen)	selbst gesammelt	14
Blattstaub von Buchenblättern (Blattstaub 1)	BCR ² Standard No 100	15
Blattstaub von Fichtennadeln (Blattstaub 2)	BCR ² Standard No 101	16
Blattstaub verschiedener Gräser (Blattstaub 3)	BCR ² Standard No 129	17
Blattstaub von Roggenras (Blattstaub 4)	BCR ² Standard No 281	18

¹ National Institute for Environmental Studies² Community Bureau of Reference

Tab. 4: Flugaschen aus industriellen Feuerungsanlagen

Referenzprobe	Herkunft	Nummer
Kohleflugasche 1	NBS ³ Standard No 2689	19
Kohleflugasche 2	NBS ³ Standard No 2690	20
Kohleflugasche 3	NBS ³ Standard No 2691	21
Kohleflugasche 4	BCR ² Standard No 38	22
Müllverbrennungsflugasche	BCR ² Standard No 176	23

Tab. 5: Flugaschen aus Feuerungsanlagen privater Haushalte

Referenzprobe	Herkunft	Nummer
Mischbrandflugasche	Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Berlin	24
Braunkohleflugasche	Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Berlin	25
Holz- und Brikettflugasche	Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe	26

Tab. 6: Mineralische Bodenstäube

Referenzprobe ('Kurzform')	Herkunft	Nummer
Kalkboden (Kalkboden 1)	BCR ² Standard No 141	27
Kalkboden (Kalkboden 2)	IAEA ⁴ Standard Soil-7	28
Calcit/Dolomit (Kalkboden 3)	CCMET ⁵ Standard Soil Sample SO-3	29
Lehmboden	CCMET ⁵ Standard Soil Sample SO-1	30
Sandboden	BCR ² Standard No 142 R	31
Fahrbahnabrieb	selbst gesammelt	32

Tab. 7: Meersalz, NaCl sowie Folgeprodukt durch chemische Umsetzung mit NO_x und SO_x

Referenzprobe	Herkunft	Nummer
Meersalz	U. Sabarth GmbH & Co Kg, Hage	33
NaCl p.a.	E. Merck, Darmstadt	34
NaNO ₃ p.a.	E. Merck, Darmstadt	35
Na ₂ SO ₄ p.a.	E. Merck, Darmstadt	36

Tab. 8: Durch Reaktion von NH₃ mit NO_x bzw. SO_x hervorgegangene sekundäre Aerosole

Referenzprobe	Herkunft	Nummer
NH ₄ NO ₃ p.a.	E. Merck, Darmstadt	37
(NH ₄) ₂ SO ₄ p.a.	E. Merck, Darmstadt	38

³ National Bureau of Standards² Community Bureau of Reference⁴ International Atomic Energy Agency⁵ Canada Centre for Mineral and Energy Technology

5.3. Probennahme atmosphärischer Aerosolpartikel

Die Sammlung von Aerosolpartikeln erfolgte mit einem fünfstufigen Berner-Kaskadenimpaktor und einem ebenfalls fünfstufigen Anderson-Kaskadenimpaktor. Der Berner-Impaktor ermöglicht eine flächige Partikelabscheidung, was bei der Analyse mit SNMS und SIMS hohe Intensitäten infolge geringer Aufladung durch elektrisch isolierende Partikel gewährleistet. Bei dem eingesetzten Anderson-Impaktor handelt es sich um einen "High Volume"-Kaskadenimpaktor, der für hohe Luftdurchflußraten ausgerichtet ist, und somit die Sammlung größerer Partikelmengen, wie sie für die HPLC-Analyse benötigt werden, ermöglicht.

Berner-Impaktor:

Dieser Impaktor besteht aus fünf übereinander angeordneten Trennstufen, von denen jede aus einer rotierenden Scheibe mit der Trägerfolie und einer darüber angeordneten Düsenplatte besteht. Der durch die Düsen beschleunigte Luftstrom strömt senkrecht auf die Trägerfolie, wobei Mikro-partikel oberhalb eines kritischen Trägheitsparameters ϕ_k auf die Folie aufprallen und so aus dem Luftstrom abgetrennt werden [36]. Die Prallflächen rotieren mit einer Geschwindigkeit von 3 Umdrehungen pro Minute unter den spiralförmig angeordneten Düsen einer Stufe, so daß die abgeschiedenen Partikel einen homogenen Kreisausschnitt von ca. 7 mm Breite bedecken. Die Haftung der Partikel auf der Metallfolie erwies sich als äußerst fest, so daß die Proben problemlos gehandhabt werden konnten.

$$\phi_k \approx \rho_p \cdot u_G \cdot d_p^2 \quad (21)$$

ρ_p : Partikeldichte

u_G : Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms

d_p : Aerodynamischer Partikeldurchmesser

Da die Düsenradien von Stufe zu Stufe kleiner werden, wird der Luftstrom von Stufe zu Stufe beschleunigt. Eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit hat nach Gl. 21 einen erhöhten Trägheitsparameter zur Folge, so daß mit steigender Stufenzahl kleinere Partikel abgeschieden werden. Der Luftdurchsatz des Impaktors beträgt 0.15 m³/min, wodurch laut Herstellerangaben (GIV, Breuberg, Österreich) während des Sammelvorgangs bei konstanter Partikeldichte etwa folgende Größenklassierung erzielt wird:

Stufe I	Stufe II	Stufe III	Stufe IV	Stufe V
0.1-0.3 µm	0.3-0.8 µm	0.8-1.8 µm	1.8-4.3 µm	4.3-10 µm

Anderson-Impaktor:

Die Abscheideeinheit des Anderson-Impaktors besteht aus sechs Platten, in die schlitzförmige Düsen eingelassen sind. Die Schlitzdüsen sind von Stufe zu Stufe gegeneinander versetzt angeordnet, so daß die Platte 1 nur als Düse, die Platte 6 nur als Abscheideplatte dient. Die Platten 2-4 dienen sowohl als Düsen als auch als Abscheideplatten. Die Schlitzdurchmesser werden wie auch beim Berner-Impaktor von Stufe zu Stufe kleiner, so daß der Abscheideradius der Partikel ebenso von Stufe zu Stufe kleiner wird. Der Luftdurchsatz des Anderson-Impaktors beträgt 1.1 m³/min. In Untersuchungen zum Abscheideverhalten dieses Impaktors wurde festgestellt, daß keine ausgeprägte Größenklassierung stattfindet. Insgesamt werden Partikel > 0.5 µm abgeschieden, die Abscheideeffizienz der einzelnen Impaktorstufen beträgt zwischen 0.1 und 0.8 [69]. Mit dem Anderson-Impaktor gesammelte Aerosolpartikel wurden aus diesem Grund nicht größenklassiert, sondern über alle Stufen integral analysiert.

Für beide Impaktoren wurde Indium als Abscheidefolie gewählt, da es in der Natur nur in äußerst geringen Mengen vorkommt. Die verwendete Folie ist zudem sehr weich, was vorteilhaft für die Partikelabscheidung ist. Ferner treten durch die hohen Massen der beiden Isotope (113 und 115 u) nur wenige Interferenzen im Massenspektrum auf.

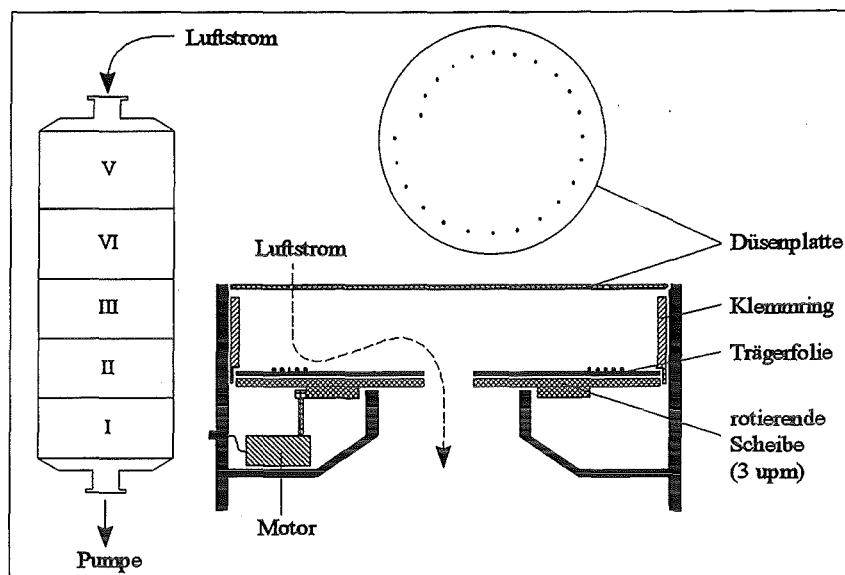


Abb. 6: Fünfstufiger Berner-Kaskadenimpaktor (aus [22])

5.4. SNMS und SIMS mit der INA-3 Anlage

5.4.1. Probenpräparation

Für die SNMS- und SIMS-Untersuchungen wurden die zuvor homogenisierten Substanzen in hochreine Indiumfolie eingepreßt. Die präparierte Indiumfolie wurde unter einer Tantal-Maske (Innendurchmesser: 7 mm) auf einem Probenträger befestigt und in dieser Form in die UHV-Anlage eingeführt. Der Innendurchmesser der Maske definiert die analysierte Probenfläche. Um elektrische Aufladungen der Proben zu vermeiden, wurde besonders bei SIMS-Messungen darauf geachtet, daß der Bedeckungsgrad der Trägerfolie 20-30 % nicht überschreitet.

5.4.2. Apparatives

Die massenspektrometrischen Analysen wurden mit einer Anlage des Typs INA-3 (Ionen-Neutralteilchen-Analysator) der Firma Leybold AG, Köln durchgeführt. Diese von Turbomolekularpumpen gepumpte Ultrahochvakuum-Anlage ermöglicht den Betrieb von Plasma-Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) und Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS). Die Anlage gliedert sich in Probentransfersystem, Plasmakammer und Analysenkammer mit Ionenoptik und Massenspektrometer. Für den SIMS-Betrieb steht eine separate Ionenquelle zur Verfügung. Abb. 7 zeigt eine Schemazeichnung der Anlage.

Das Transfersystem dient zum Einschleusen der Proben aus der Atmosphäre. In der separat evakuierbaren Transferkammer werden fünf Proben in einer Kassette zwischengelagert. Dort

werden sie mit einem Transferstab aufgenommen und durch eine Torschleuse in die Analysenposition in der Plasmakammer überführt. Mit Hilfe der separaten Transferkammer ist ein Probenwechsel ohne Belüftung anderer Anlagenteile möglich.

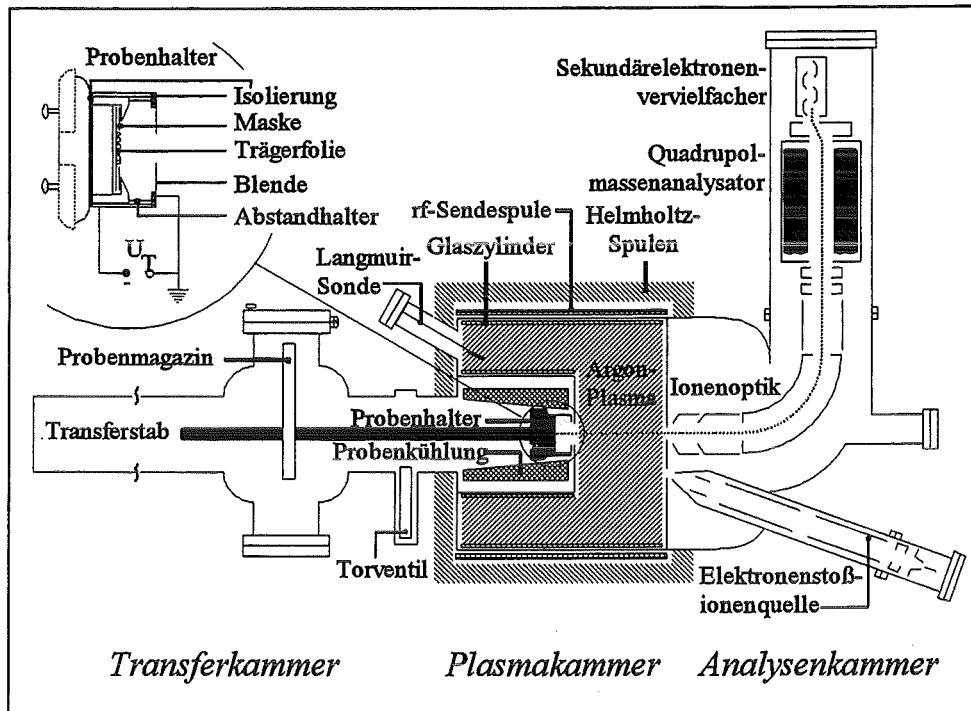


Abb. 7: Schematische Zeichnung der INA-3-Anlage (aus [22])

Im SNMS-Betrieb wird in der Plasmakammer durch induktive Einkopplung eines hochfrequenten Wechselfeldes (27 MHz) ein HF-Plasma erzeugt. Dem Wechselfeld ist über Helmholtzspulen ein statisches Magnetfeld (20-50 G) überlagert. Mit diesen Feldern wird elektrodenlos durch Elektron-Cyclotron-Wellen-Resonanz ein Plasma aufrechterhalten. Um die Einkopplung des Wechselfeldes zu ermöglichen besteht die Wand der Plasmakammer aus isolierender Keramik.

Die Analyseneinheit besteht aus

- Ionenoptik,
- Quadrupol-Massenfilter und
- Sekundärelektronenvervielfacher (SEV).

Die Ionenoptik dient dem Transport und der Energiekonditionierung der nachzuweisenden Sekundärteilchen. Zudem werden gestreute Primärionen, hochenergetische Sekundärionen sowie thermische Ionen aus dem Plasma oder dem Restgas durch geeignete Wahl eines Energiefensters ausgeblendet. Dies wird in erster Linie über ein Energiefilter, bestehend aus einem simulierten 90°-Segment eines Kugelkondensators, bewerkstelligt. Das Quadrupol-Massenspektrometer dient als Massenfilter und ermöglicht bei einer Auflösung von 1 die Trennung von Massen zwischen 1 D und 512 D. Haben die Teilchen sowohl Energiefilter als auch Massenfilter passiert, werden sie mit dem SEV im Zählbetrieb detektiert. Die maximale Zählrate wird durch die Totzeit des Detektors bestimmt und beträgt $5 \cdot 10^7$ cps, das Grundrauschen des Detektors beträgt ca. 1 cps.

Im SIMS-Betrieb wird ohne Plasma gearbeitet, in diesem Betriebsmodus wird die Probe über eine separate Ionenquelle angeregt, da in einem Plasma die Ladungsträgerdichte zu hoch für einen selektiven Nachweis probenspezifischer Sekundärionen ist. Die Ionenquelle (IQE 12/38, Firma Leybold, Köln) arbeitet nach dem Extraktorprinzip. Gasteilchen werden durch Elektronenstoß ionisiert, aus dem Formationsraum extrahiert und beschleunigt. Der resultierende Ionenstrahl läßt

sich auf einen Durchmesser von etwa 300 μm fokussieren und kann zwischen $1 \times 1 \text{ mm}$ und $10 \times 10 \text{ mm}$ gerastert werden. Die Primärionenenergie ist im Bereich zwischen 0.2 und 5 keV variierbar. Abhängig vom Strahldurchmesser und der Primärionenenergie läßt sich eine maximale Stromdichte von 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ erzielen.

Die Anlagensteuerung erfolgt über einen Prozeßrechner vom Typ A-600 (Hewlett-Packard), die Kommunikation zwischen Rechner und Analysenanlage geschieht über einen HPIB-Bus. Das Softwarepaket DS-100 der Firma Leybold ermöglicht neben der Anlagensteuerung die Erfassung der Daten sowie deren Aufbereitung und Auswertung.

5.4.3. Meßbedingungen

5.4.3.1. SNMS

Für die Sekundärneutralmassenspektrometrie wird Argon als Plasmagas eingesetzt. Das HF-Plasma dient außer der Ionisation zerstäubter Neutralteilchen auch als Ionenquelle, indem durch Anlegen eines negativen Potentials (100-2000 V) an den Probenträger Argonionen aus dem Plasma extrahiert werden. Für die Analyse der Referenzproben wurde ein Probenpotential von 360 V gewählt, da bei der benutzten Probengeometrie (insbesondere der Abstand Träger-Blende von 3.6 mm) nur dann ein planarer Abtrag der Probe erfolgt [10]. Bei planarem Probenabtrag wird eine Tiefenauflösung von ca. 10 nm erreicht [22], als Nachteil wurde eine im Verhältnis zu höheren Beschußenergien geringere Nachweisgrenze in Kauf genommen. Das elektrische Potential im Innern des Plasmas beträgt etwa 40 V [10], so daß die Argonionen eine um etwa 40 eV höhere Primärenergie als das reine Probenpotential aufweisen. Die resultierende Primärstromdichte beträgt unter standardmäßigen Plasmabedingungen (s. Tab. 9) ca. 1 mA/cm^2 [22]. Die SNMS-Messungen erfolgten bei Temperaturen um 0 °C, indem der Probenträger durch flüssigen Stickstoff gekühlt wurde. Bei Plasma-SNMS sind Ionenbeschuß und Detektion gleichgerichtet, was besonders für die Analyse von Probenmaterialien mit irregulärer Oberflächengestalt vorteilhaft ist, weil durch diese Geometrie Abschattungseffekte vermieden werden.

Der Plasmazustand wird durch die Elektronendichte n_e und die Elektronentemperatur T_e beschrieben. Beide Parameter werden mit einer Langmuirsonde bestimmt. Durch elektronenstoßinduzierte Aufladung liefert sie das Langmuirpotential U_L , durch Anlegen einer Gleichspannung von -80 V den Langmuirstrom, der durch auftreffende Ar^+ -Ionen erzeugt wird. Es gelten folgende Proportionalitäten [37]:

$$I_L \approx n_e \cdot \sqrt{T_e} \quad (22)$$

$$U_L \approx T_e \quad (23)$$

Tab. 9: Experimentelle Parameter, wie sie im Rahmen dieser Arbeit für Messungen mit Plasma-SNMS gelten.

Plasmaparameter	Symbol	Werte
Argondruck	p	$4 \cdot 9 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$
HF-Leistung	P_{HF}	170-220 W
Helmholtz-Spulenstrom	I_{H}	5.3-5.6 A
Langmuirpotential	U_L	8-9 V
Langmuirstrom	I_L	0.25-0.3 mA
Elektronendichte	n_e	ca. $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ [78]
Elektronentemperatur	T_e	ca. $1 \cdot 10^4 \text{ K}$ [78]

5.4.3.2. SIMS

Wie bei Plasma-SNMS werden auch für die SIMS-Analysen Argonionen als Primärteilchen eingesetzt, die jedoch im Gegensatz zu SNMS in einer separaten Ionenquelle erzeugt werden. Die Primärenergie der Argonionen beträgt für alle durchgeführten Messungen 5 keV. Um möglichst homogene Abtragsbedingungen auf der Probenoberfläche zu gewährleisten, wird der Ionenstrahl über eine Fläche von 2×2 mm gerastert. Darüber hinaus wird der Randbereich der analysierten Fläche elektronisch ausgeblendet. Der Winkel zwischen Ionenquelle und Analysatorsystem beträgt 30° , wobei das Analysatorsystem senkrecht zur Probennormalen gerichtet ist. Unter dynamischen Abtragsbedingungen beträgt die mit einem Faraday-Becher gemessene Primärstromdichte ca. $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Je nach Detektionsmodus können entweder positive oder negative Sekundärionen nachgewiesen werden.

5.4.4. Datenauswertung

5.4.4.1. SNMS

Massenspektren

Jeder einzelne Peak im Massenspektrum besteht aus 20 Meßpunkten, wobei die Intensität eines Peaks aus der maximalen Höhe einer an das logarithmische Signal angepaßten Parabel bestimmt wird. Die Intensität $I(A)$ aller Isotope eines Elements A wird durch Einpassen natürlicher Isotopenmuster in die experimentell ermittelten Intensitätssignale bestimmt. Um auch überlagerte Isotopenmuster korrekt zu berechnen, können mit Hilfe der Auswertungssoftware bis zu 60 Elemente bzw. molekulare Einheiten simultan eingepaßt werden, so daß die Abweichung zwischen berechneter und gemessener Gesamtintensität minimal wird. Zur Blindwertbestimmung wurde jeweils eine unbelegte Indiumfolie gemessen. Die ermittelten Blindwerte, die aus Verunreinigungen der Trägerfolie, des Plasmas sowie der Anlage resultieren, wurden von den Meßwerten subtrahiert. Die untergrundbereinigten Intensitäten können mit Hilfe relativer Detektionsfaktoren in Atomkonzentrationen umgerechnet werden (s. Kap. 4.3).

Intensitäts-Zeit-Profil

Bei der Aufnahme von Intensitäts-Zeit-Profilen können maximal 16 Massen pro Messung detektiert werden. Die Intensitäten dieser Profile werden analog der Spektrenauswertung isotopenkorrigiert und untergrundbereinigt. Mit Hilfe bekannter Erosionsraten werden Intensitäts-Zeit-Profilen in Intensitäts-Tiefenprofile konvertiert.

5.4.4.2. SIMS

Massenspektren

Wie auch bei SNMS-Spektren wird bei der Auswertung von SIMS-Spektren die Intensität $I(AB)$ aller Isotope eines molekularen Ions AB durch Isotopenanpassung an gemessene Signalintensitäten ermittelt. Trotz der Möglichkeit, die Isotopenmuster von bis zu 60 Spezies simultan zu berechnen, ist es bei der Auswertung von SIMS-Spektren aufgrund vielfältiger Überlagerungsmöglichkeiten jedoch für die Musterauswertung praktikabler, die Zählrate einer definierten Masse und nicht eines bestimmten Clusterions zur Auswertung heranzuziehen. Ein Untergrundabzug erwies sich bei der Auswertung von SIMS-Spektren als unpraktikabel, weshalb zur Auswertung nur Signalintensitäten Verwendung fanden, die sich mindestens um den Faktor 20 vom Untergrund abhoben (Untergrund $< 5\%$ des Meßsignals). Absolute Signalintensitäten in SIMS-Spektren sind nicht aussagekräftig, da sie unter anderem vom Bedeckungsgrad der Trägerfolie

abhängen, der nicht aus SIMS-Messungen ermittelt werden kann. Um Spektren dennoch untereinander vergleichen zu können, wurden diese auf ein probenspezifisches Intensitätssignal normiert.

Intensitäts-Zeit-Profil

Wie auch im SNMS-Betrieb können im SIMS-Betrieb bei der Aufnahme von Intensitäts-Zeit-Profilen maximal 16 Massen pro Messung detektiert werden. Bezüglich der Isotopenkorrektur und Untergrundbereinigung gilt für die Intensitäts-Zeit-Profile von Sekundärionen das gleiche wie für deren Massenspektren. Die Erosionsraten bei SIMS-Analysen sind bei den gewählten Abtragsbedingungen (s. Kap. 5.4.3.1 und 5.4.3.2) aufgrund geringerer Stromdichte ca. um den Faktor 10 geringer als bei SNMS-Analysen.

5.5. Lateral hochauflösende SIMS

Ein Flugzeitmassenspektrometer in Kombination mit einer fein fokussierbaren, gepulsten Ionenquelle ermöglicht eine lateral auflösende Analyse und bietet somit die Möglichkeit, einzelne Partikel zu analysieren. Bei einer Einzelpartikelanalyse werden im Vergleich zu einer nicht lateral aufgelösten Analyse wesentlich weniger Sekundärionen emittiert, weshalb für eine lateral auflösende Analyse ein sehr empfindliches Nachweissystem benötigt wird, was in Form eines Flugzeitmassenspektrometers bereitsteht. Die Meßapparatur wurde vom Physikalischen Institut der Universität Münster bereitgestellt, die Auswertung der Meßdaten erfolgte am hiesigen Institut für Radiochemie. Die verwendete Analysenapparatur TOF-SIMS III [39] besteht prinzipiell aus drei Komponenten, einer Flüssigmetallionenquelle (Liquid Metal Ion Source, LIMS), einem Flugzeitmassenspektrometer (Time-Of-Flight, TOF) und einer Datenverarbeitungseinheit (s. Abb. 8).

Flüssigmetallionenquelle und Beschußbedingungen

Die Flüssigmetallionenquelle erzeugt nach dem Prinzip der Feldemission Pulse aus Galliumionen mit Pulsbreiten von 5-50 ns und 100-500 Primärionen pro Puls. Pro Puls wird ein vollständiger Massenscan durchgeführt, so daß die Pulsfrequenz durch die Totzeit des Detektorsystems auf 20 kHz begrenzt wird. Die Primärionen werden auf 30 keV beschleunigt und lassen sich auf einen Fleck von ca. 200 nm Durchmesser fokussieren. Zur Aufnahme von Bildern wird der Primärionenstrahl über einen rechteckigen Bereich gerastert, wobei jedem Pixel ein Analysenpunkt auf der Probe entspricht.

Massenanalysator und Detektorsystem

Die massenspektrometrische Analyse der Sekundärionen erfolgt durch ein Reflektron Flugzeitmassenspektrometer [39] mit einer Transmission von 20-50 % und hoher Massenauflösung. Die Winkelakzeptanz des Spektrometers beträgt 70 mrad, die Energieakzeptanz maximal 15 eV. Die Flugzeit der Sekundärionen ist eine Funktion deren Masse, worauf der massenseparierende Effekt des TOF-Massenspektrometers beruht, und deren kinetischer Energie. Mit dem Reflektron werden Energieunterschiede der Sekundärteilchen weitgehend kompensiert. Die Sekundärionen werden auf bis zu 20 keV nachbeschleunigt und mit einer Kanalplatten-Szintillator-Photomultiplier Kombination detektiert. Im Betrieb mit hoher Massenauflösung können Massendifferenzen von 0.0085 D detektiert werden. Für die Einzelpartikelanalyse kann eine so hohe Auflösung aufgrund zu geringer Sekundärionenintensitäten nicht erzielt werden. Für die Einzelpartikelanalyse beträgt die Massenauflösung 12000, d.h. bei einem analysierten Massenbereich von 1-12000 D können Massenunterschiede von 1 D detektiert werden.

Datenverarbeitung

Die Flugzeiten werden mit einem Zeit-Digital-Wandler (TDC) registriert und an einen PC zur Aufarbeitung weitergeleitet. Das digitale Raster des gepulsten Primärionenstrahls beträgt üblicherweise 128×128 , 256×256 oder 512×512 Pixel. Für jedes Pixel wird ein Spektrum gespeichert und daraus für jede Masse ein Bild konstruiert. Besteht ein Partikel aus mehreren Pixel, lassen sich mit Hilfe einer speziellen Auswertesoftware mehrere Pixel zusammenfassen, deren Spektren aufsummiert werden. Welche Pixel zu einem Partikel bzw. zur Trägerfolie gehören, läßt sich anhand von Signalen erkennen, die die Umrisse aller Partikel abbilden, wie z. B. Signale der Trägerfolie oder Signale der implantierten Primärionen.

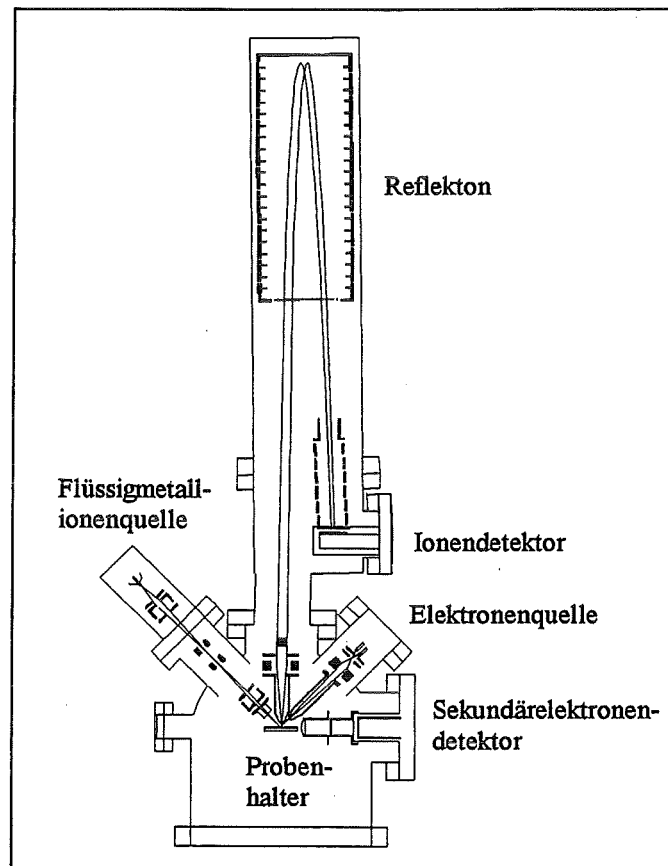


Abb. 8: Schematische Darstellung der Analysenapparatur TOF-SIMS III (aus [40])

5.6. Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie

5.6.1. Auswahl der Verbindungen

In den USA hat die Environmental Protection Agency (EPA) eine Liste der "priority pollutants" veröffentlicht [41], der neben Acenaphthylen die in Tab. 10 aufgeführten fluoreszenzaktiven PAH's angehören. Diese 15 Verbindungen werden auch meist in der Literatur zur herkunftsspezifischen Charakterisierung technischer Verbrennungsprodukte herangezogen [27], da ihre Analyse mittlerweile routinemäßig beherrscht wird.

5.6.2. Probenpräparation

Die Proben der in Kap. 5.2 aufgelisteten Ruße und Flugaschen wurden ca. 8 h mit Toluol im Ultraschallbad bei 80 °C extrahiert. Der Extrakt wurde über Celluloseacetatfilter mit einer Porenweite von 0.45 µm filtriert und in einem Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene eingengt. Das Konzentrat wurde in 500 µl n-Hexan aufgenommen und durch Festphasenextraktion gereinigt. Die Vorgehensweise bei der Festphasenextraktion wurde einer Präparationsvorschrift von Kaschani [42] entnommen und wie folgt durchgeführt:

Kartuschen mit 4 g Florisil wurden mit je 2 × 5 ml Dichlormethan und 3 × 5 ml n-Hexan konditioniert. Die Analytlösung wurde aufgegeben. Unpolare Kohlenwasserstoffe wurden mit 10 ml n-Hexan eluiert und verworfen. Die PAH's wurden mit 20 ml eines Gemischs aus 50 % n-Hexan und 50 % Dichlormethan eluiert. Die Lösung wurde fast zur Trockene eingengt und mit 1 ml Acetonitril aufgenommen. Es wurden von der Firma Merck, Darmstadt speziell für die HPLC hergestellte Lösungsmittel der Reinheit "Gradient Grade" verwendet.

5.6.3. Apparatives

Die programmierbare Fluoreszenzdetektion (Variation von Extinktions- und Emissionswellenlänge) ist die Methode der Wahl für die Bestimmung von PAH's. Die Fluoreszenzdetektion ist im Vergleich zur UV-Detektion selektiver und im Optimum von Extinktions- und Emissionswellenlänge um ca. einen Faktor 100 empfindlicher, so daß sich mit Fluoreszenzdetektion Substanzmengen im unteren Picogrammbereich quantitativ nachweisen lassen. Um PAH's möglichst selektiv und empfindlich nachzuweisen, wurde eine HPLC-Anlage mit Fluoreszenzdetektor konzipiert und aufgebaut (s. Abb. 9). Als Pumpe wurde eine Hochdruckpumpe der Firma GynkoteK, München, Modell M480 mit integriertem Gradientenformer eingesetzt. Die Trennung erfolgte über eine Umkehrphase (Supelcosil LC-PAH, 25 cm × 4,6 cm, C-18, 5 µm Partikeldurchmesser, 12 nm Porendurchmesser), der zum Schutz vor Verunreinigungen eine 5 cm lange Säule gleichen Typs vorgeschaltet war. Als Detektor stand ein programmierbarer Fluoreszenzdetektor RF-1002 der Firma Shimadzu zur Verfügung. Um eine optimale Entgasung der Elutionsmittel zu gewährleisten, wurden diese 30 Minuten vor sowie während der gesamten Analyse mit einem kontinuierlichen Helium-Strom von ca. 5 ml/min durchspült. Für die Meßwerterfassung und -auswertung stand das Softwarepaket Gynkosoft, Version 4.22 der Firma Gynkothek, München zur Verfügung, wobei die Auswertung der Daten die Integration von Chromatogrammen umfaßte.

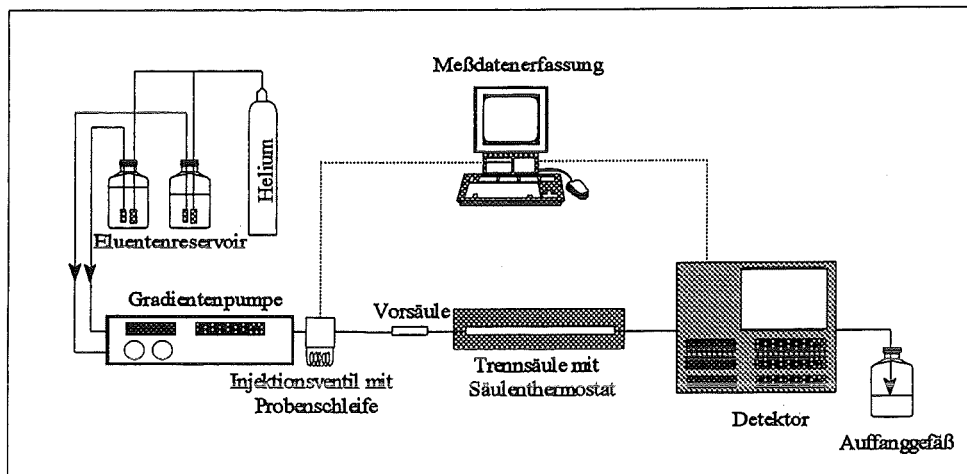


Abb. 9: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage zur Analyse von PAH's

5.6.4. Beschreibung des Analysenvorgangs

Die Hochdruckpumpe fördert einen konstanten Volumenstrom der bereits im integrierten Gradientenformer gemischten Eluenten. Die Probenaufgabe erfolgt über ein Multipositionsventil. Die Probenschleife wird in der Grundstellung, in der sie nicht von Lösungsmittel durchströmt wird, mit Analytlösung befüllt. Durch Schalten des Injektionsventils erfolgt die Probenaufgabe, indem die Probenschleife von Elutionsmittel durchspült und die Analytlösung auf die Trennsäule geleitet wird. Durch Fluoreszenzdetektion werden die in der Säule getrennten Substanzen nachgewiesen. Die Auftrennung der PAH-haltigen Analyten erfolgte durch Gradientenelution mit Mischungen aus Acetonitril und Wasser. Die experimentellen Parameter wurden [42, 43] sowie einer mit der Trennsäule gelieferten Analysenvorschrift der Firma Supelco, Bad Homburg v.d.H. entnommen und sind nachfolgend aufgelistet:

Durchfluß: 1.6 ml/min

Temperatur: 22 °C

Probenschleifenvolumen: 5 µl

Mobile Phase:

A: Acetonitril/Wasser 40/60

B: Acetonitril/Wasser 98/2

Zeit [min]	Mobile Phase A [%]	Mobile Phase B [%]
0	100	0
5	100	0
30	0	100
50	0	100

Ende, 30 min mit Acetonitril nachspülen, Neuinjektion

Die Fluoreszenzausbeute ist sowohl von der Extinktions- wie auch von der Emissionswellenlänge abhängig, wobei die Wellenlängenabhängigkeit für einzelne Verbindungen so selektiv ist, daß eine zeitabhängige Änderung von Extinktions- und Emissionswellenlänge während der Analyse notwendig ist. Je gezielter die Auswahl der Wellenlängenparameter ist, desto selektiver und empfindlicher ist der Nachweis einzelner Substanzen und desto sicherer können Peaküberlagerungen durch weitere Verbindungen ausgeschlossen werden. Das benutzte wellenlängen-selektive Detektionsprogramm in Tab. 10 wurde [43] entnommen.

Tab. 10: Wellenlängenselektive Detektion der 15 EPA-PAH's [43]

Elutionsfolge	Substanz	Extinktionswellenlänge [nm]	Emissionswellenlänge [nm]
1	Naphthalin	280	330
2	Acenaphthen	"	"
3	Fluoren	"	"
4	Phenanthren	246	370
5	Anthracen	250	406
6	Fluoranthren	280	450
7	Pyren	270	390
8	Benz(a)anthracen	272	376
9	Chrysen	"	"
10	Benzo(b)fluoranthren	290	430
11	Benzo(k)fluoranthren	"	"
12	Benzo(a)pyren	"	"
13	Dibenz(a,h)anthracen	280	416
14	Benzo(g,h,i)perylene	"	"
15	Indeno(1,2,3-cd)pyren	300	470

5.6.5. Datenauswertung

Für die Quantifizierung nachzuweisender Verbindungen wird die Peakfläche F_i der Verbindung i herangezogen, die durch Integration (Valley to Valley) des entsprechenden Peaks bestimmt wird. Für jede einzelne Verbindung wird in Kalibriermessungen ein Kalibrierfaktor K_i bestimmt, anhand dessen die Peakfläche F_i in eine absolute Menge n_i der Verbindung i umgerechnet wird.

$$n_i = K_i \cdot F_i \quad (24)$$

Anhand des injizierten Probenvolumens ($5 \mu\text{l}$) und der Menge der extrahierten Partikelprobe kann man aus den absoluten Mengen n_i der einzelnen PAH's deren Konzentrationen in der extrahierten Partikelprobe bestimmen.

5.7. Multivariate Signalauswertung

In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere statistische Verfahren zur Herkunftsbestimmung eingesetzt. Dies waren im einzelnen: (Daten-)Clusteranalyse, Hauptkomponentenanalyse (PCA) und PLS-Regression. Diese Methoden wurden durch das kommerziell erhältliche Softwarepaket Pirouette, Version 1.1 der Firma InfoMetrix, Incorporated, Seattle, USA zur Verfügung gestellt. Jede dieser Methoden erforderte eine spezielle Datenaufbereitung.

(Daten-)Clusteranalyse:

Explorative Datenanalysen wurden mit hierarchischer (Daten-)Clusteranalyse durchgeführt, wobei die (Daten-)Clusteranalysen durchgehend nach der Methode "Flexible Link" (s. Kap. 4.6.1) erfolgten. Die Konzentrationen bzw. Signalintensitäten wurden zum Zweck einer einheitlichen Gewichtung logarithmiert. Im Fall der Elementanalysen mit SNMS konnten nicht alle detektierbaren Elemente in allen Proben nachgewiesen werden, da ihre Konzentration teilweise unterhalb

der entsprechenden Bestimmungsgrenze lag. Für diese Elemente wurde die Konzentration auf einen um den Faktor 10 unterhalb der Bestimmungsgrenze liegenden Wert gesetzt.

Hauptkomponentenanalyse:

Zur Erkennung von SIMS-Mustern und PAH-Konzentrationsprofilen wurde die Hauptkomponentenanalyse eingesetzt. Die Berechnung der Hauptkomponenten erfolgte ohne Faktorrotation [33]. Wie auch bei der (Daten-)Clusteranalyse wurden die Signalintensitäten zum Zweck einer einheitlichen Gewichtung logarithmiert.

PLS-Regression:

Die PLS-Regression wurde zur quantitativen Bestimmung von Quellenanteilen auf der Basis von Elementkonzentrationen eingesetzt. Da eine lineare Regression auf der Basis logarithmierter Daten zu unpräzise ist, wurden statt dessen Spurenelemente, im einzelnen die Elemente Ti, V, Cr, Mn, Zn, As, Sr, Sn, Sb, Ba und Pb mit einem Faktor 100 gewichtet.

Kapitel 6

Vorbereitende Untersuchungen

6.1. Elementquantifizierung mit Plasma-SNMS

Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) eignet sich in besonderer Weise zur empfindlichen Elementanalyse komplexer Proben. Ohne aufwendige Probenvorbereitung können mit einer einzigen Messung alle Elemente quantitativ erfasst werden, was die Methode vor allem im Bereich der Umweltanalytik attraktiv macht. SNMS-Spektren sind linienarm und somit leicht zu interpretieren. Der überwiegende Teil der Signale wird durch atomare, einfach geladene Teilchen erzeugt. Nur ein geringer Teil stammt von mehrfach geladenen Ionen (z. B. C^{2+} , Si^{2+}) oder biatomaren Clustern (z. B. C_2^+ , SiO^+). Neben den Probensignalen beobachtet man probenfremde Signale, die von der Trägerfolie (In^+ , In^{2+} , InO^+), den Primärionen (Ar^+ , Ar^{2+}), dem Probenträger (Ta^+ , Ta^{2+} , TaO^+) und Anlagenteilen (Si^+ , Al^+ , Fe^+) stammen. In Abb. 10 ist exemplarisch ein Spektrum von Dieselruß 1 dargestellt. Die untergrundbereinigten, atomaren Signale werden mit Hilfe relativer Detektionsfaktoren in Elementkonzentrationen umgerechnet (s. Gl. 9). Auf diese Weise sind alle Elemente quantifizierbar. Auch Wasserstoff ist meßbar, dies erfordert jedoch Quadrupol-Betriebsbedingungen, die die Empfindlichkeit für andere Elemente herabsetzt, so daß auf einen direkten Nachweis des Wasserstoffs verzichtet wurde. Der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff H_C kann jedoch mit Hilfe des CH^+ -Clusters quantifiziert werden [21], da das CH^+ -Cluster zum überwiegenden Teil gebildet wird, wenn Wasserstoff sich in molekularer Nachbarschaft zu Kohlenstoff befindet.

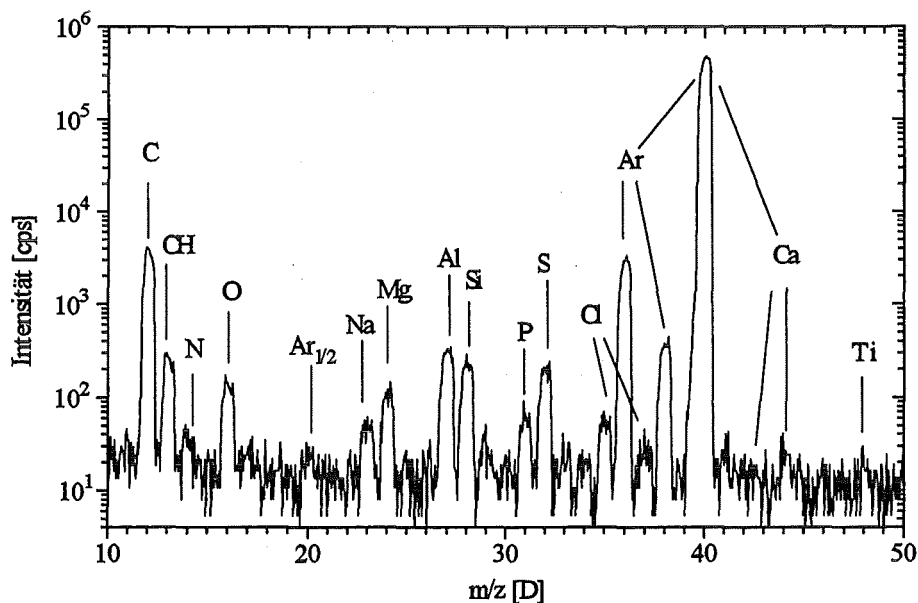


Abb. 10: SNMS-Spektrum von Dieselruß 1 (Beschußparameter: Ar^+ , 400 eV, 1 mA/cm²).

6.1.1. Optimierung der Analysenbedingungen

Für eine zuverlässige Elementquantifizierung komplexer Partikelproben mit oberflächensensitiven Methoden muß gewährleistet sein, daß der analysierte Tiefenbereich repräsentativ für die Zusammensetzung der Gesamtheit aller Partikel der untersuchten Probe ist. Bei oberflächensensitiven Methoden kann diese Voraussetzung erfüllt werden, indem die Partikel entweder vollständig abgetragen werden oder indem ein für die Zusammensetzung aller Partikel charakteristischer Tiefenbereich analysiert wird. Atmosphärische Aerosolpartikel weisen Partikeldurchmesser bis zu ca. 20 µm auf. Bei einem Tiefenvorschub von 1.2 nm/s benötigt man für einen vollständigen Abtrag der Partikel eine Analysenzeit von über 4.5 h. Solch hohe Analysenzeiten sind für den praktischen Routinebetrieb nicht praktikabel, weshalb versucht wurde, auch mit geringeren Meßzeiten die Zusammensetzung komplexer Partikelproben, speziell von Umweltproben, exakt zu bestimmen.

Um eine für die Elementquantifizierung optimale Meßzeit zu bestimmen, wurden von den in Kap. 5.2 aufgelisteten Referenzproben Intensitäts-Zeit-Profile (Ar^+ , 400 eV, 1 mA/cm²) aufgenommen. Diese Messungen zeigen, daß probenspezifische Signale spätestens nach ca. 200 s konstante Intensitätsverhältnisse aufweisen (s. Abb. 11). Die probenspezifischen Signale zeigen darüber hinaus einen kontinuierlichen Abfall der absoluten Zählraten. Der gleichzeitige Anstieg der untergrundspezifischen Indiumintensität kommt daher, daß die Anzahl der Partikel kontinuierlich abnimmt und folglich zunehmend Trägerfolie freigelegt und dem Beschuß zugänglich wird. Können Aufladungserscheinungen während der Analyse ausgeschlossen werden, läßt sich aus dem Intensitätssignal der Trägerfolie nach Gl. 25 der Bedeckungsgrad der Trägerfolie bestimmen.

$$\Theta_T = 1 - \frac{I_T}{I_T^0} \quad (25)$$

- Θ_T : Bedeckungsgrad der Trägerfolie
 I_T : Intensitätssignal der bedeckten Trägerfolie
 I_T^0 : Intensitätssignal einer leeren Trägerfolie

Läßt man bei der Betrachtung probenspezifischer Intensitäts-Zeit-Verläufe Sauerstoff außer Betracht, so stellen sich konstante Signalverläufe bereits nach maximal 30 s ein. Diese Zeit benötigt das System zur Einstellung des Sputtergleichgewichts [22]. Sauerstoff zeigt in allen Analysen einen starken Abfall innerhalb der ersten 200 s. Analysiert man eine reine Trägerfolie, so beobachtet man auch hier den charakteristischen Abfall der Sauerstoffintensität. Dieses Signalverhalten dürfte auf eine Oxidschicht auf der Trägerfolie zurückzuführen sein. Um dennoch eine zuverlässige Sauerstoffquantifizierung der untersuchten Referenzproben zu gewährleisten, wurde diese Oxidschicht vor jeder Analyse abgetragen, indem alle untersuchten Proben vor der eigentlichen Analyse 300 s vorgesputtert wurden. Als Meßzeit für die anschließende integrale Analyse wurden Zeiten zwischen 1000 und 2000 s gewählt, so daß die ermittelten Elementkonzentrationen auf einem repräsentativen Tiefenbereich von 1.2-2.4 µm basieren. Die Erosionstiefe wurde mit einem mittleren Tiefenvorschub von 1.2 nm/s aus der Sputterzeit berechnet. Für die gewählten Beschußparameter (Ar^+ , 400 eV, 1 mA/cm²) lagen experimentelle Werte für anorganische Salze [22] sowie für organische Verbindungen [21] vor, aus denen der verwendete Tiefenvorschub durch Mittelwertbildung bestimmt wurde.

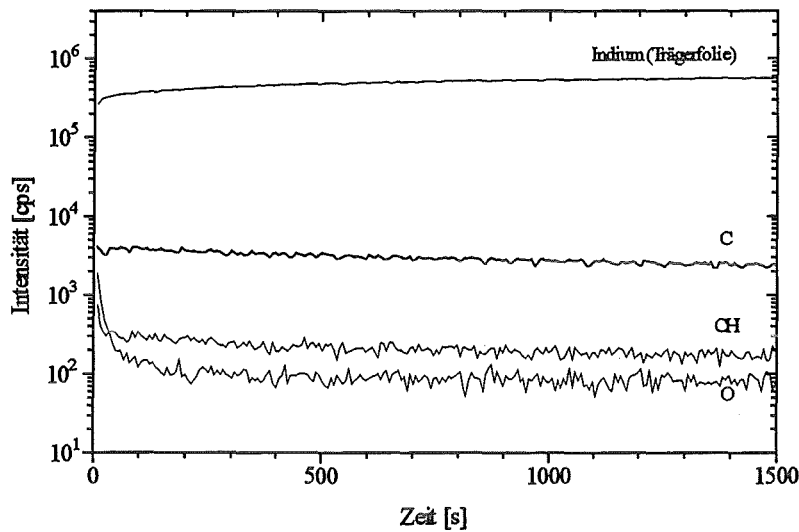


Abb. 11: SNMS-Zeitprofil von Dieselruß 1 (Beschubparameter: Ar^+ , 400 eV, 1 mA/cm^2). Die Intensitätsverläufe sind geglättet.

6.1.2. Überprüfung der Elementquantifizierung anhand zertifizierter Standardproben

Um zu überprüfen, ob die gewählten Vorsputter- und Meßzeiten eine korrekte Elementquantifizierung ermöglichen, wurden zertifizierte Umweltstandards mit SNMS analysiert. Zudem sollte untersucht werden, ob vorliegende Detektionsfaktoren [45], die an derselben Anlage aus Analysen reiner Verbindungen bestimmt worden waren, für eine umfassende Elementquantifizierung in komplexen Umweltproben geeignet sind, und wenn ja, mit welchem Fehler die Quantifizierung behaftet ist. Im Fall einiger Elemente lagen keine Detektionsfaktoren vor, weshalb für diese auf effektive Ionisierungswahrscheinlichkeiten $\alpha(A)$ zurückgegriffen wurde [29]. Die Elementanalyse umfaßte alle Elemente bis auf Wasserstoff. Bentz [21] konnte nachweisen, daß das neutrale CH-Cluster eine Quantifizierung von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff, kurz: H_C , ermöglicht, so daß die Elementanalyse selektiv diese Wasserstoffspezies einschloß. Da Massenkonzentrationen berechnet wurden, spielte der nicht erfaßte "anorganische" Wasserstoff wegen seiner geringen Masse für die Genauigkeit der übrigen Konzentrationen keine Rolle.

Die in Kap. 5.2 aufgeführten zertifizierten Standardproben wurden in einer Meßreihe mindestens dreimal mit SNMS (Ar^+ , 400 eV, 1 mA/cm^2) analysiert. Vor jeder Meßreihe wurde eine Indiumfolie und eine Na_2CO_3 -Probe zur Untergrundbestimmung gemessen. Die Elementkonzentrationen wurden nach Gl. 26 berechnet, die verwendeten Detektionsfaktoren sind im Anhang A aufgeführt.

$$c_m(A) = \frac{I(A) \cdot M(A)}{\sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Elemente}}} \frac{D_{\text{AM}}(A)}{I(A) \cdot M(A)}} \quad (26)$$

- $c_m(A)$: Massenkonzentration des Elements A
 $I(A)$: Summenintensität aller Isotope des Elements A
 $M(A)$: Molmasse des Elements A
 $D_{AM}(A)$: Relativer Detektionsfaktor des Elements A

Nach dem von Bentz beschriebenen Verfahren ist für die Bestimmung der Konzentration von H_C das Untergrundsignal des CH-Clusters nach Gl. 27 zu berücksichtigen.

$$I_{\text{kor}}(\text{CH}) = I_{\text{Std}}(\text{CH}) - \frac{I_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{CH})}{I_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{C})} \cdot I_{\text{Std}}(\text{C}) \quad (27)$$

- $I_{\text{kor}}(\text{CH})$: Untergrundbereinigtes Intensitätssignal des CH-Clusters
 $I_{\text{Std}}(\text{CH})$: Signalintensität des CH-Clusters für eine Standardprobe
 $I_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{CH})$: Signalintensität des CH-Clusters für Na_2CO_3
 $I_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{C})$: Signalintensität von Kohlenstoff für Na_2CO_3
 $I_{\text{Std}}(\text{C})$: Signalintensität von Kohlenstoff für eine Standardprobe

Für die Standardproben wird vom Vertreiber für jedes zertifizierte Element eine Massenkonzentration einschließlich Vertrauensintervall angegeben. In Abb. 12 sind am Beispiel von drei Standardproben Vergleiche zwischen diesen zertifizierten Konzentrationen und den mit SNMS bestimmten Konzentrationen aufgeführt. Die Standardabweichung der Einzelmessungen ist als Fehlerbalken eingezeichnet, die mittlere Abweichung zwischen zertifizierten und gemessenen Elementkonzentrationen ist für jede der drei Proben angegeben. Der über alle 15 analysierten Standardproben gemittelte Wert der für jede Probe separat bestimmten mittleren Abweichung beträgt $\pm 42\%$. Bei 400 eV Beschußenergie sind die verwendeten mittleren universellen Detektionsfaktoren mit einer Unsicherheit von $\pm 40\%$ behaftet, die durch die Matrixabhängigkeit verursacht wird [22]. Da ungefähr die gleiche Abweichung auch bei den Messungen der zertifizierten Standardproben beobachtet wurde, ist die Abweichung zwischen gemessenen und zertifizierten Werten für die gemessenen Standardproben wahrscheinlich ebenfalls auf den Matrixeffekt zurückzuführen. Der durch die gewählten Meßbedingungen analysierte Tiefenbereich ermöglicht eine für die gesamte Partikelprobe repräsentative Konzentrationsbestimmung, so daß Korngrößeneffekte und Inhomogenitäten im Partikelgefüge offenbar nur unbedeutend zu dem beobachteten Quantifizierungsfehler beitragen. Die Abweichung zwischen zertifizierten und mit SNMS bestimmten Konzentrationen von 42 % erscheint im Vergleich zu anderen Methoden zur Elementquantifizierung recht hoch. Wenn man jedoch bedenkt, daß die verwendeten Detektionsfaktoren eine Quantifizierung beliebiger Probenmatrices ohne einen meist fehlerbehafteten, naßchemischen Probenaufschluß ermöglichen, relativiert sich dieser Fehler. Am Beispiel des Verkehrsrußes in Abb. 12 wird deutlich, daß der Fehler von 42 % zum Teil auch durch die Konzentrationsbestimmung nach Gl. 26 bedingt ist. Fünf der sieben zertifizierten Elemente sind mit SNMS zu niedrig bestimmt, was darauf hindeutet, daß ein nicht zertifizierter Hauptbestandteil, wahrscheinlich C, H_C oder O zu hoch bestimmt wurde. Würde man diesen Effekt durch eine Matrixkorrektur berücksichtigen, wäre der mittlere Quantifizierungsfehler geringer. Für das angestrebte Verfahren der Herkunftsbestimmung durch Mustererkennung ist eine mittlere Fehlquantifizierung von 42 % jedoch unerheblich, da die Abweichungen sowohl bei der Analyse von Referenzproben als auch bei der Analyse atmosphärischer Aerosolpartikelproben gleichermaßen auftreten. Für eine zuverlässige Herkunftsbestimmung durch Mustererkennung ist lediglich notwendig, daß einzelne Referenzproben signifikante Elementmuster aufweisen, die in dieser Form auch in Aerosolproben auftreten und mit Hilfe verschiedener Methoden zur Mustererkennung identifizierbar sind.

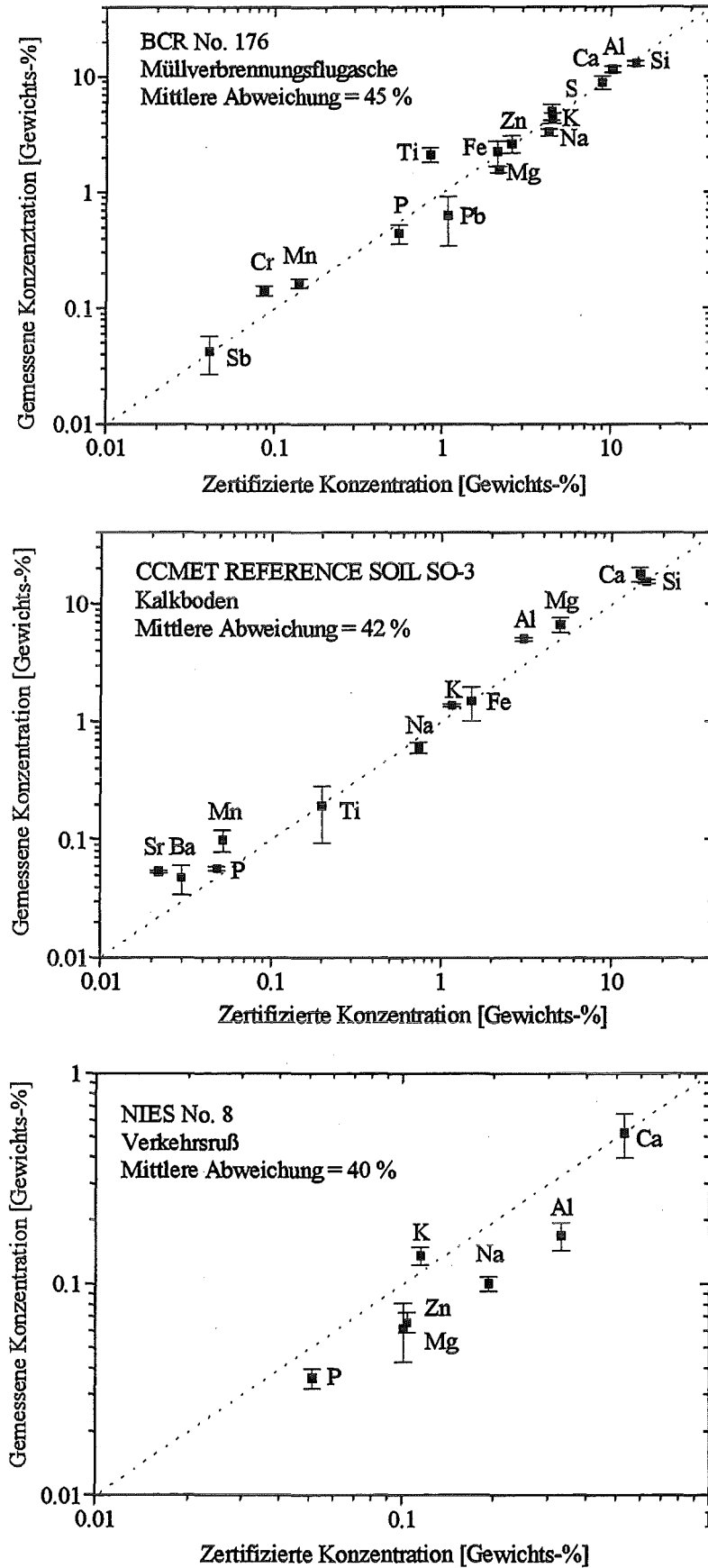


Abb. 12: Überprüfung der relativen Detektionsfaktoren an drei zertifizierten Umweltstandardproben (Beschußparameter: Ar^+ , 400 eV, 1 mA/cm²). Angegeben ist die mittlere Abweichung zwischen mit SNMS bestimmten und zertifizierten Konzentrationen. Die Gerade definiert Übereinstimmung.

6.1.3. Überprüfung der Elementquantifizierung mit SNMS in Mischungen mehrerer Komponenten

Atmosphärische Aerosolpartikel stellen in der Regel eine komplexe Mischung verschiedener Komponenten (z. B. Verkehrsruß, Bodestaub, ...) dar, die sich in ihrer Korngrößenverteilung und chemischer Zusammensetzung zuweilen erheblich unterscheiden. Im vorangegangenen Kapitel konnte an zertifizierten Standardproben gezeigt werden, daß mit SNMS eine zuverlässige Elementquantifizierung umweltrelevanter Proben möglich ist. Um die Verhältnisse in atmosphärischen Aerosolpartikeln noch weitergehend zu simulieren, wurden Modellmischungen verschiedener Referenzproben mit SNMS analysiert.

In Gl. 28 ist angegeben, wie sich die mit SNMS bestimmte Konzentration $c(A)_{\text{Mix}}$ eines Elements A in einer Mischung mehrerer Komponenten i quantitativ beschreiben läßt.

$$c(A)_{\text{Mix}} = \sum_i (x_i \cdot c(A)_i) \quad (28)$$

$c(A)_{\text{Mix}}$: Konzentration des Elements A in einer Mischung mehrerer Komponenten

x_i : Anteil der Komponenten i

$c(A)_i$: Konzentration des Elements A in der Komponenten i

Die Definition des Komponentenanteils x_i in Gl. 29 ist der des Molenbruchs entlehnt und entspricht der Summe aller Atome einer Komponenten relativ zur Summe der Atome aller Komponenten einer Probe.

$$x_i = \frac{\text{Alle Atome der Komponenten } i}{\text{Alle Atome der Probe}} \quad (29)$$

Die Konzentration $c(A)_i$ in Gl. 28 ist für jede Komponente eine Konstante, so daß sich die Konzentration $c(A)_{\text{Mix}}$ als lineare Überlagerung der Konzentrationen $c(A)_i$ darstellen sollte. Dieser lineare Zusammenhang gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die Komponentenanteile x_i bei der SNMS-Analyse durch die Menge des abgetragenen Probenmaterials repräsentiert werden. Trägt man die zu analysierenden Partikel nicht vollständig ab, sind mögliche Fehlerquellen in einer Über- bzw. Unterrepräsentation einer Komponenten im Erosionsfluß gegeben. Dies kann auftreten, wenn einzelne Komponenten

- unterschiedliche Korngrößenverteilungen und
- unterschiedliche Sputterausbeuten

aufweisen. Liegen die beiden Komponenten i_1 und i_2 in gleichen Anteilen vor und sind die Partikel der Komponenten i_1 bei sonst gleichen Partikeleigenschaften kleiner als die Partikel der Komponenten i_2 , so ist der nach der Zeit t abgetragene Anteil der Komponenten i_1 größer als der der Komponenten i_2 . Eine größere Sputterausbeute der Komponenten i_1 hat zur Folge, daß i_1 ebenfalls schneller abgetragen und somit gegenüber i_2 bevorzugt nachgewiesen wird. Wenn das Verhältnis der gesputterten Komponentenanteile nicht das Verhältnis der Komponentenanteile in der analysierten Probe repräsentiert, sollte sich dieser Effekt in einer Abweichung vom linearen Verhalten von $c(A)_{\text{Mix}}$ und x_i äußern.

Um die Einflüsse unterschiedlicher Korngrößenverteilung und Sputterausbeute einzelner Komponenten auf die Elementquantifizierung mit SNMS zu überprüfen, wurden Modellmischungen von Referenzproben, die sich in diesen beiden Parametern erheblich unterschieden, mit SNMS analysiert. Als Referenzsubstanzen wurden Kohleflugasche 1 und Verkehrsruß ausgewählt. Die

Sputterausbeute organischer Substanzen weist nach Bentz [21] unter den gewählten Beschußbedingungen typischerweise Werte zwischen 5 und 10 auf, während Metalle und oxidische Matrices meist Werte um 1 aufweisen [22, 69]. Für die Rußprobe sowie die Kohleflugasche wurden Korngrößenanalysen durchgeführt, indem Rasterelektronenmikroskopaufnahmen dieser Partikelproben vermessen und ausgezählt wurden. Für die Rußprobe ergaben sich Korngrößen zwischen 60 nm und 10 μm mit einem Maximum bei ca. 300 nm, die Kohleflugasche wies Korngrößen zwischen 100 nm und 20 μm mit einem Maximum bei ca. 2 μm auf. Die SNMS-Analysen erfolgten unter Standardbeschußbedingungen (Ar^+ , 400 eV, 1 mA/cm^2). Im Anschluß an eine Vorsputterzeit von 300 s wurde eine Meßzeit von 1100 s gewählt, so daß bei einem Tiefenvorschub von 1.2 nm/s ein Tiefenbereich von ungefähr 1.3 μm analysiert wurde.

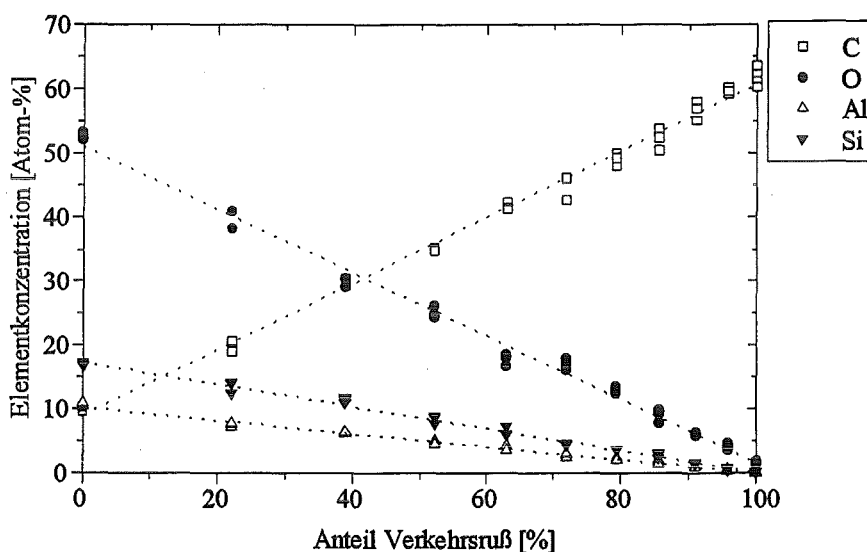


Abb. 13: Überprüfung des Einflusses von Partikelgröße und Sputterausbeute auf die Elementquantifizierung heterogener Partikelmischungen mit SNMS.

In Abb. 13 sind mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen als Funktion des Anteils von Verkehrsruß $x_{\text{Ruß}}$ aufgetragen. Die gestrichelten Geraden stellen Regressionsgeraden dar. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich ist, verhalten sich die Elementkonzentrationen streng linear mit dem Atomanteil des Verkehrsrußes $x_{\text{Ruß}}$, womit nachgewiesen ist, daß unter den gewählten Meßbedingungen das Verhältnis der gesputterten Komponentenanteile repräsentativ für das Verhältnis der Komponentenanteile in den analysierten Proben ist. Dies bedeutet, daß unterschiedliche Korngrößenverteilungen und Sputterausbeuten verschiedener Komponenten die Quantifizierung heterogener Proben mit SNMS nicht beeinträchtigen. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, daß die Partikel der einzelnen Komponenten statistisch in der homogenisierten Mischung verteilt sind. Die Partikel bilden keine Monolage auf der Trägerfolie, sondern liegen in mehreren Schichten übereinander, so daß sich Unterschiede in den Eigenschaften einzelner Partikel makroskopisch nivellieren. Durch den Nachweis, daß sich mit SNMS bestimmte Elementmuster verschiedener Komponenten streng linear überlagern, ist eine zuverlässige Elementquantifizierung auch in so heterogen zusammengesetzten Proben wie Außenluft-aerosolpartikeln gewährleistet.

6.1.4. Berechnung von Bestimmungsgrenzen

Das Verfahren zur Herkunftsbestimmung umfaßt einen Auswerteschritt (s. Kap. 7.6.2), für den die Kenntnis genauer Elementbestimmungsgrenzen notwendig ist. Die Angabe aller nachfolgenden Elementkonzentrationen erfolgt in Atom-%, weshalb auch die Bestimmungsgrenzen in Atom-% berechnet und angegeben wurden. Zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen wurden fünf unbelegte Trägerfolien mit SNMS analysiert (Beschußparameter: Ar⁺, 400 eV, 1 mA/cm²). Ein Element ist dann noch sicher zu quantifizieren, wenn die Intensität seines häufigsten Isotops höher als die mittlere Untergrundintensität zuzüglich der dreifachen Standardabweichung ist [44]. Für das häufigste Isotop A_i jedes Elements A wurde gemäß dieser Definition anhand der gemessenen Blindproben die mittlere Untergrundintensität $I_{UG}(A_i)$ sowie deren Standardabweichung $\sigma(I_{UG}(A_i))$ bestimmt. Die Bestimmungsgrenzen wurden nach Gl. 30 berechnet, wobei Gl. 30 die Normierung auf vollständige Bedeckung der Trägerfolie beinhaltet.

$$c_{BG}(A) = \frac{3 \cdot \sigma(I_{UG}(A_i))}{D_{AM}(A) \cdot k_i(A)} \cdot 100\% \quad (30)$$

$$\frac{1}{n} \sum_I^n \left(\frac{1}{\Theta_T} \sum_{\text{alle Elemente}} \frac{I(A)}{D_{AM}(A)} \right)$$

- $c_{BG}(A)$: Bestimmungsgrenze des Elements A [Atom-%]
- $\sigma(I_{UG}(A_i))$: Standardabweichung der Untergrundintensität des häufigsten Isotops A_i des Elements A
- $D_{AM}(A)$: Relativer Detektionsfaktor von Element A
- $k_i(A)$: Anteil des Isotops A_i am Element A
- $I(A)$: Summenintensität aller Isotope des Elements A
- Θ_T : Bedeckungsgrad der Trägerfolie (s. Gl. 25)
- n : Anzahl aller gemessenen Referenzproben

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenzen nach Gl. 30 erfolgte in Anlehnung an Gl. 9 zur Berechnung von Elementkonzentrationen in Atom-%. Zur Konzentrationsberechnung von A nach Gl. 9 werden untergrundkorrigierte Intensitäten benutzt, so daß für die Berechnung der Bestimmungsgrenzen nur die Standardabweichung des Signaluntergrunds in Form von $3 \cdot \sigma(I_{UG}(A_i))$ maßgeblich ist. Die Berechnung der Konzentration $c(A)$ eines Elements A erfolgt relativ zur Summe aller Elementkonzentrationen einer Probe und somit relativ zur Summe $\sum (I(A) / D_{AM}(A))$, wobei über alle Elemente einer Probe summiert wird. Diese Summe nimmt für jede Probe einen unterschiedlichen Wert an. Um allgemein gültige Bestimmungsgrenzen angeben zu können, wurde ein über alle n gemessenen Referenzproben gemittelter Wert dieser Summe berechnet und zur Berechnung der Bestimmungsgrenzen herangezogen. Als Mittelwert dieser Summe ergab sich ein Wert von $1.1 \cdot 10^6$. Die hieraus berechneten Bestimmungsgrenzen sind in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 11: Bestimmungsgrenzen c_{BG} (Beschußparameter: Ar^+ , 400 eV, $1 \mu A/cm^2$)

Element	c_{BG} [ppm]	Element	c_{BG} [ppm]
B	130±53	Ca	790±337
C	340±143	Ti	100±43
H _C	3400±1400	V	20±7
N	1400±603	Cr	60±25
O	1450±616	Mn	10±4
Na	15±6	Fe	110±46
Mg	50±20	Zn	100±43
Al	10±5	As	80±34
Si	90±40	Sr	15±6
P	30±13	Sn	120±51
S	70±31	Sb	100±42
Cl	95±40	Ba	40±17
K	45±19	Pb	80±34

6.2. Herkunftsbestimmung mit Hilfe von Elementdaten

Ruße und Flugaschen stellen wichtige Immissionsbestandteile in urbanen Gebieten dar. Ziel der Arbeit war es, ein Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, diese Emissionen in atmosphärischen Aerosolpartikeln nachzuweisen. Im vorliegenden Kapitel wurde untersucht, inwieweit Elementkonzentrationen zu diesem Zweck geeignet sind. Es existieren zwar bereits mehrere Veröffentlichungen zur Herkunftsbestimmung atmosphärischer Aerosolpartikel auf der Basis elementarer Spurenbestandteile [48, 70], die Sekundärmassenspektrometrie erlaubt im Vergleich zu üblicherweise eingesetzten Analysenmethoden jedoch eine tiefenaufgelöste Partikelanalyse, was von zweifachem Vorteil für die Herkunftsbestimmung von Aerosolpartikeln ist: Aerosolpartikel unterliegen während ihrer Verweilzeit in der Atmosphäre chemischen Reaktionen, die hauptsächlich im Oberflächenbereich der Partikel stattfinden.

- Mit sekundärmassenspektrometrischen Methoden kann man diese transportbedingt veränderte Oberflächenschicht abtragen und den herkunftsspezifischen Partikelkern analysieren, so daß transportbedingte Veränderungen im Partikelgefüge einen Vergleich mit quellenspezifischen Referenzproben nicht beeinträchtigen.
- Aus den transportbedingten Schichtstrukturen kann man unter Umständen zusätzliche Rückschlüsse über die Quellen von Aerosolpartikeln ziehen.

In der vorliegenden Arbeit wurden im Gegensatz zu Literaturberichten nicht nur Spurenelemente zur Herkunftsbestimmung eingesetzt, sondern, da auch Hauptbestandteile zur Differenzierung zwischen verschiedenen Quellenbeiträgen beitragen können, das gesamte mit SNMS bestimmbare Elementinventar. Prinzipiell gibt es zwei Vorgehensweisen bei der Herkunftsbestimmung:

1. Identifizierung individueller Quellen

Geht es um die Frage, inwieweit ein individueller Emittent zur atmosphärischen Schadstoffbelastung beiträgt und hat man zudem Emissionsproben dieses Emittenten zur Verfügung, so kann man versuchen, durch einen Vergleich der Meßdaten von Aerosolpartikeln mit denen von Emissionsproben eine Identifizierung der Beiträge eines individuellen Emittenten in Außenluftpartikeln zu erreichen. Diese Vorgehensweise ist jedoch nur sinnvoll, wenn man versucht, einzelne, genau zu bestimmende Emittenten, wie z. B. ein Großkraftwerk, als Emittenten zu identifizieren. Hinsichtlich einer praktischen Anwendung dieses Verfahrens muß nachgewiesen

werden, daß jede potentielle Emission ein signifikantes Elementmuster aufweist, das sie hinreichend von anderen Emissionen unterscheidet.

2. Allgemeine Klassifizierung

Vergleichsproben potentieller Emittenten sind häufig nicht verfügbar, zudem ist man oft nicht an dem Beitrag einer einzelnen Quelle, sondern an dem Beitrag einer Gruppe von Quellen interessiert. So ist zum Beispiel selten die Emission eines einzelnen Kraftfahrzeugs von Interesse, für die Beurteilung der Luftqualität ist man vielmehr an der Gesamtheit aller Emissionen interessiert, die auf den Straßenverkehr zurückzuführen sind. Aus diesen Gründen ist es wünschenswert, eine Herkunftsbestimmung nach allgemeineren Quellencharakteristiken durchzuführen. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß für einen Nachweis einzelner Emissionsklassen keine spezifischen Vergleichsproben potentieller Emittenten benötigt werden, der Nachweis einzelner Emissionsklassen erfolgt vielmehr anhand allgemeingültiger Quellencharakteristiken. Für eine praktische Anwendung dieses Verfahrens müssen quellspezifische Merkmale in Form von Elementmustern herausgearbeitet werden, die es ermöglichen, Emissionen ähnlicher Herkunft (z. B. Kraftwerksflugaschen) in Klassen zusammenzufassen und gegenüber anderen Emissionen (z. B. Haushaltsflugaschen) abzugrenzen. Ist dies gelungen, können Aerosolpartikel anhand dieser Muster auf die Anteile dieser Emissionsklassen untersucht werden. Die Emission eines bestimmten Kraftwerks wird nach dieser Vorgehensweise nicht als Emission dieses bestimmten Kraftwerks identifiziert, sondern allgemein als Kraftwerksflugasche klassifiziert.

6.2.1. Identifizierung individueller Quellen

Alle in Kap. 5.2 aufgeführten Referenzproben wurden mit SNMS (Beschußparameter: Ar^+ , 400 eV, 1 mA/cm^2) auf ihre Elementzusammensetzung analysiert. Es wurden Ruße und Flugaschen sowie deren Nachweis eventuell störende Immissionsbestandteile wie biogene Blattstäube und mineralische Bodenstäube analysiert. Messungen maritimer und sekundärer Aerosolbestandteile vervollständigten die Auswahl potentieller Immissionsbestandteile. Die ermittelten Elementkonzentrationen sind im Anhang A aufgeführt.

Die analysierten Referenzproben wurden auf die Signifikanz ihrer Elementmuster untersucht. Signifikanz bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Unterschiede in den Elementmustern verschiedener Emissionen größer als ihre durch Meßgenauigkeiten bedingten Unsicherheiten sind, wobei die mittlere Streuung der mit SNMS bestimmten Meßwerte 15 % betrug. Eine geeignete, statistisch begründete Methode, die Elementmuster auf Signifikanz zu überprüfen, ist die (Daten-)Clusteranalyse. Sind die Unterschiede zwischen den Elementmustern verschiedener Emissionen größer als ihre Meßgenauigkeit, werden die einzelnen Meßwerte jeder Probe zu einem Cluster zusammengefaßt und gegenüber den Meßwerten anderer Proben abgegrenzt. Das Dendrogramm aller Meßwerte ist für eine übersichtliche Darstellung zu umfangreich, weshalb das Ergebnis exemplarisch in Abb. 14 an den Flugaschen und Bodenstäuben dargestellt ist. Die Datenaufbereitung erfolgte wie in Kap. 5.7 beschrieben. Bezüglich der Klassifizierung aller untersuchten Proben auf der Basis gemittelter Werte sei bereits an dieser Stelle auf Abb. 15 verwiesen. Das Dendrogramm in Abb. 14 belegt, daß die Meßgenauigkeit, ersichtlich aus der hohen Ähnlichkeit von Messungen identischer Proben, deutlich kleiner als die Unterschiede zwischen Messungen unterschiedlicher Proben ist. Die Messungen identischer Proben sind jeweils zu einem Cluster zusammengefaßt und deutlich gegenüber den Einzelmessungen anderer Referenzproben abgegrenzt. So können z. B. Flugaschen einzelner Kraftwerke (Kohleflugasche 1-4) anhand ihrer Elementmuster unterschieden und gegenüber beliebigen Bodenstäuben abgegrenzt werden. Wie die Flugaschen und Bodenstäube wiesen auch alle anderen analysierten Referenzproben signifikante Elementmuster auf.

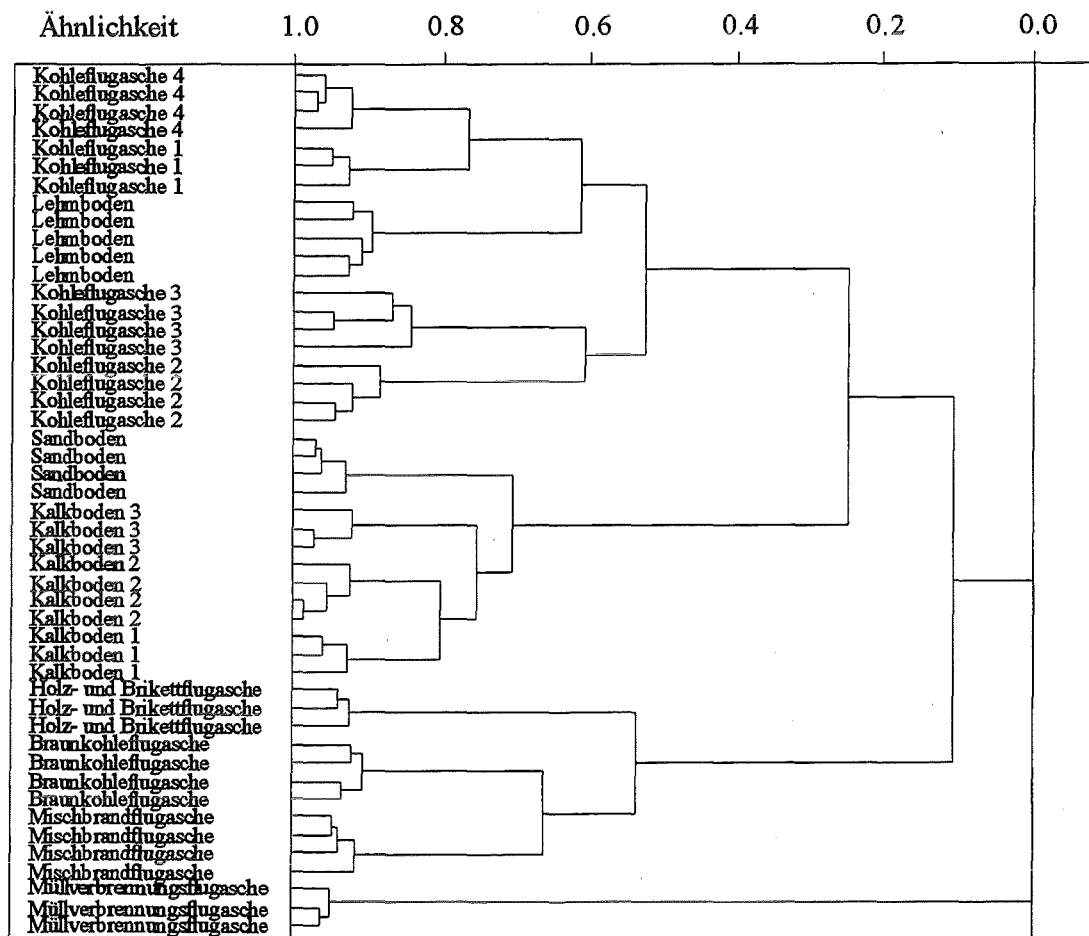


Abb. 14: Dendrogramm einer Clusteranalyse von Einzelmessungen verschiedener Flugaschen und Bodenstäube basierend auf allen detektierbaren Elementen. Nachweis der Signifikanz von Elementmustern einzelner Immissionsbestandteile.

In allen untersuchten Fällen wurde nachgewiesen, daß Immissionsbestandteile anhand ihrer Elementmuster unterschieden werden können, womit die Möglichkeit besteht, diese in komplexen Mischungen, wie z. B. atmosphärischen Aerosolpartikeln, nachzuweisen. Es existieren statistische Methoden, vornehmlich multivariate Regressionsmethoden, mit deren Hilfe umfangreiche Signalmuster erkannt und die entsprechenden Komponenten somit quantifiziert werden können [46]. Voraussetzung für einen quantitativen Nachweis von Immissionsbestandteilen durch diese Methoden ist jedoch, daß die Anzahl der zur Verfügung stehenden Variablen (Elemente) größer als die Anzahl potentieller Immissionsbestandteile ist. Da normalerweise eine Vielzahl von Emissionen verschiedener Einzelquellen als Bestandteile atmosphärischer Aerosolpartikel in Frage kommen, ist eine Herkunftsbestimmung der Immissionsbestandteile individueller Quellen nur in Ausnahmefällen möglich. Ist jedoch eine Eingrenzung potentieller Immissionsbestandteile möglich (s. Kap. 7.6.2), sollten aufgrund der erhaltenen Ergebnisse Immissionsbestandteile individueller Quellen durch multivariate Regressionsmethoden identifizierbar sein, sofern die Anzahl zur Verfügung stehender Variablen größer als die Anzahl potentieller Immissionsbestandteile ist. Untersuchungen zum quantitativen Nachweis von Immissionsbestandteilen sind in Kap. 6.2.3 aufgeführt. Es ist anzumerken, daß die untersuchten Referenzproben zwar repräsentativ für häufig auftretende Immissionskomponenten sind, die Untersuchungen bezüglich der Signifikanz von Elementmustern können jedoch nicht den Anspruch erheben, universell gültig zu sein. Es ist somit notwendig, im konkreten Anwendungsfall zu überlegen, welche Immissionsbestandteile zu erwarten sind und Referenzproben dieser Immissionsbestandteile z. B. durch eine Clusteranalyse auf die Signifikanz ihrer Elementmuster zu untersuchen.

6.2.2. Allgemeine Klassifizierung

Die Fragestellung, ob Quellenbeiträge entsprechend ihrer Herkunft anhand von Elementmustern klassifiziert werden können, wurde an den in Kap. 5.2 aufgeführten Referenzproben untersucht. Wie in Kap. 3.2 bereits erwähnt, wurden in Veröffentlichungen zwar bisher viele für bestimmte Emissionsklassen selektive Indikatoren, meist Spurenelemente, postuliert, die wenigsten von diesen sind jedoch wirklich eindeutig [27]. Deshalb wurde eine alternative Vorgehensweise zur Herkunftsbestimmung von Immissionsbestandteilen untersucht, die wie die Identifikation individueller Quellen auf der Erkennung möglichst umfangreicher Elementmuster beruht. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß umfangreiche Elementmuster sowohl Spurenbestandteile, die oftmals als selektive Indikatoren vorgeschlagen werden, als auch Hauptbestandteile einschließen, die ihrerseits eine Probenklassifikation nach größeren Gesichtspunkten ermöglichen. Um einzelne Quellenbeiträge klassifizieren zu können, müssen Elementmuster selektiert werden, die eine Unterscheidung verschiedener Klassen von Immissionsbestandteilen ermöglichen. Die Selektion differenzierender Elemente wurde univariat nach einem Kriterium durchgeführt, nach dem eine Unterscheidung zweier Emissionsklassen anhand eines Elements möglich ist, wenn der Konzentrationsbereich dieses Elements in Referenzproben einer Probenklasse sich nicht mit dem Konzentrationsbereich desselben Elements in Referenzproben einer anderen Probenklasse überschneidet.

Bevor für verschiedene Klassen von Immissionskomponenten charakteristische Elementmuster selektiert wurden, ist zunächst untersucht worden, nach welchen herkunftsspezifischen Kriterien eine sinnvolle Klassifizierung erfolgen kann. Zu diesem Zweck wurden die Elementkonzentrationen aller analysierten Referenzproben einer Clusteranalyse unterzogen. Da in Abb. 14 bereits nachgewiesen wurde, daß die Elementmuster der untersuchten Referenzproben signifikante Unterschiede aufweisen, wurde die Clusteranalyse mit mittleren Elementkonzentrationen durchgeführt. Als Elementsatz dienten alle mit SNMS detektierbaren Elementkonzentrationen, bezüglich der Datenaufbereitung s. Kap. 5.7.

Aus Abb. 15 ist ersichtlich, daß die untersuchten Quellenbeiträge sich grob in drei Klassen einteilen lassen. Diese sind:

- Salze in Form von Meersalz und seinen Folgeprodukten sowie Ammoniumsalzen
- Überwiegend oxidische Matrices in Form von Bodestäuben und Flugaschen
- Überwiegend organische Matrices in Form von Rußen und biogenen Blattstäuben

Die nach dieser Klassifikation einzige Ausnahme bildet der Steinkohleruß. Diese Probe wird den Flugaschen und Bodestäuben zugeordnet. Der Steinkohleruß besteht zu fast 70 % aus C und H₂O, die restlichen 30 % sind jedoch Elemente, die in ähnlichen Konzentrationsverhältnissen auch in Flugaschen vorliegen, so daß die Bezeichnung einer gewissen Willkür unterliegt. Nachfolgend wird der Steinkohleruß der Bezeichnung folgend zusammen mit den Rußen betrachtet.

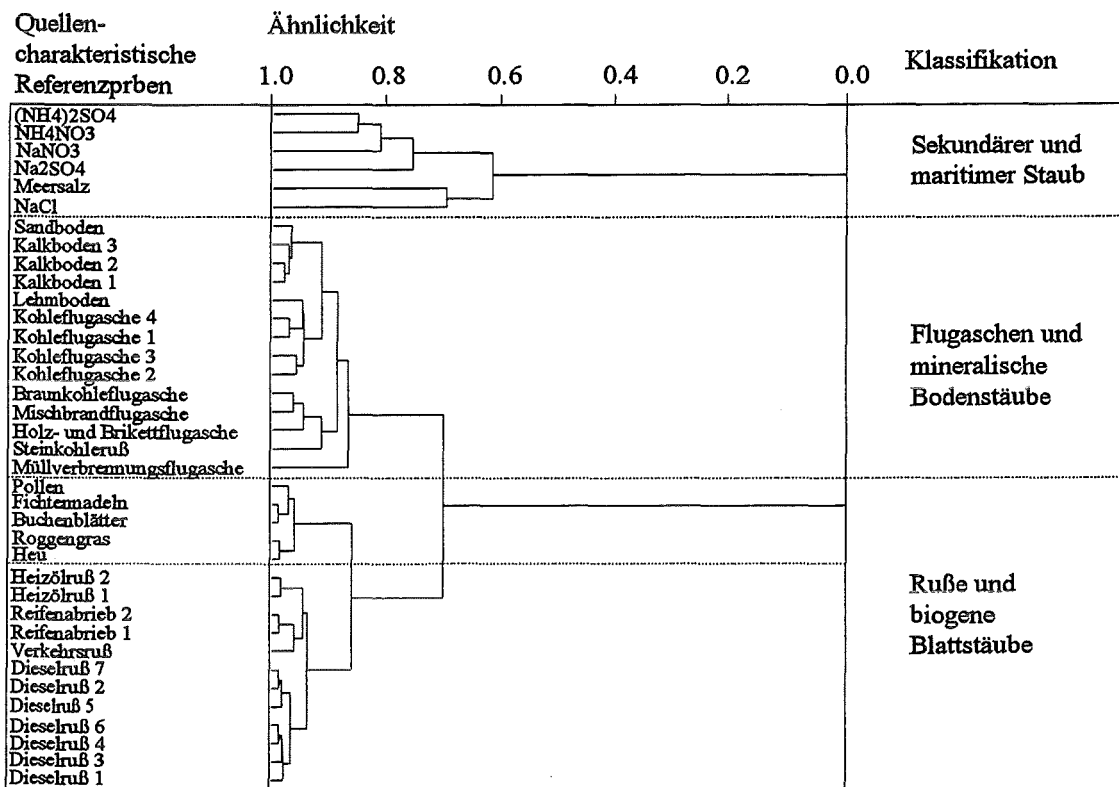


Abb. 15: Dendrogramm einer Clusteranalyse aller untersuchten Referenzproben basierend auf allen mit SNMS detektierbaren Elementen. Grobe Klassifikation umweltrelevanter Immissionsbestandteile.

6.2.2.1. Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben

Betrachtet man die Klasse der Ruße und biogenen Blattstäube in Abb. 15 etwas genauer, so wird deutlich, daß deren Cluster in zwei Unterklassen unterteilt werden kann, in Ruße und biogene Blattstäube. Dies bedeutet, daß allein anhand von Elementmustern eine Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben möglich ist.

Nachfolgend wurde untersucht, auf welchen Elementen die Unterschiede zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben beruhen. Um nach dem bereits dargelegten Kriterium zur Unterscheidung verschiedener Klassen von Immissionskomponenten Elemente zu selektieren, die signifikant bezüglich einer Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben sind, wurden in Tabelle 12 die Mittel-, Maximal- und Minimalwerte einzelner Elemente für Ruße und Blattstäube dargestellt.

Tab. 12 zeigt, daß deutliche Unterschiede zwischen den Elementkonzentrationen von Rußen und biogenen Blattstäuben bestehen. Die Kohlenstoff-Konzentration variiert in Rußen zwischen 45.5 und 70.8 % und zeigt damit höhere Werte als die biogenen Blattstäube mit Werten zwischen 30.9 und 35.9 %. Auch die Konzentrationen für Al (0.043-0.23 %), Fe (0.012-0.16 %) und Zn (0.011-0.03 %) sind in Rußen höher als in biogenen Blattstäuben. Letztere zeigen für Al Werte zwischen 0.018 und 0.035 %, Fe und Zn können in keinem der analysierten Blattstäube nachgewiesen werden. Biogene Blattstäube zeigen demgegenüber höhere Werte an N, O, Cl und K. Blattstäube weisen Stickstoff-Konzentrationen zwischen 1.2 und 2.5 % auf, in Rußen wurde N in Konzentrationen zwischen 0.16 und 0.91 % nachgewiesen. Vor allem die Sauerstoff-Konzentration ist in Blattstäuben mit 13.6-18.2 % deutlich höher als in Rußen mit Werten

zwischen 0.84 und 3.5 %. Die Chlor-, Kalium- und Mangan-Konzentrationen in Blattstäuben variieren zwischen 0.018 und 0.23 % für Cl, zwischen 0.12 und 0.72 % für K und zwischen 0.0017 und 0.025 für Mn, während Cl und Mn in Rußen nicht nachweisbar sind und Kalium mit Werten zwischen 0.0066 und 0.04 % deutlich kleinere Werte zeigt. H_C, Na, Mg, Si, P, S und Ca kommen in beiden Probenklassen in vergleichbaren Konzentrationen vor und sind somit von untergeordneter Bedeutung für eine Klassifizierung. Die Elemente Ti, V, Cr und Ba sind ausschließlich in Rußen nachweisbar, jedoch nicht einheitlich in allen Rußarten, so daß diese Elemente zwar als Indikatoren für Ruße angesehen werden können, bei deren negativem Nachweis jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, daß Ruße vorliegen. Im weiteren wird jedoch gezeigt, daß gerade diese Elemente eine verfeinerte Unterscheidung zwischen verschiedenen Rußarten ermöglichen. Faßt man die Ergebnisse einer Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben zusammen, so sind zur Unterscheidung dieser beiden Klassen die Elemente des Elementsatzes 1 geeignet, da sich die Konzentrationsbereiche dieser Elemente in beiden Probenklassen nicht überschneiden.

C, N, O, Al, Cl, K, Mn, Fe, Zn

(Elementsatz 1)

Tab. 12: Unterscheidung zwischen Rußen und Blattstäuben mittels Elementkonzentrationen.

	Elementkonzentrationen der Klasse der Ruße [Atom-%]			Elementkonzentrationen der Klasse der biogenen Blattstäube [Atom-%]		
	Mittelwert	Maximalwert	Minimalwert	Mittelwert	Maximalwert	Minimalwert
C	62.4	70.8	45.5	32.6	35.9	30.9
H _C	33.7	51.5	25.5	48.3	50.6	46.6
N	0.51	0.91	0.16	1.9	2.5	1.2
O	2.1	3.5	0.84	15.9	18.2	13.6
Na	0.026	0.057	0.0093	0.12	0.24	0.017
Mg	0.13	0.24	0.021	0.049	0.098	0.019
Al	0.14	0.23	0.043	0.026	0.035	0.018
Si	0.17	0.26	0.072	0.25	0.34	0.051
P	0.059	0.1	0.0096	0.058	0.095	0.033
S	0.59	0.86	0.082	0.12	0.23	0.061
Cl	-	-	-	0.095	0.23	0.018
K	0.019	0.04	0.0066	0.36	0.72	0.12
Ca	0.085	0.14	0.0097	0.1	0.14	0.077
Ti	0.0075	0.019	-	-	-	-
V	0.00094	0.0049	-	-	-	-
Cr	0.0025	0.017	-	-	-	-
Mn	-	-	-	0.016	0.025	0.0017
Fe	0.057	0.16	0.012	-	-	-
Zn	0.02	0.03	0.011	-	-	-
Ba	0.0016	0.0062	-	-	-	-

6.2.2.2. Unterscheidung verschiedener Rußarten

Es ist von großer Bedeutung, die Emittenten verschiedener Ruße genauer bestimmen zu können, indem man z. B. Verkehrsruß von Haushaltsruß unterscheiden kann. Abb. 15 zeigt, daß anhand aller mit SNMS detektierbarer Elementkonzentrationen meist keine klare Unterscheidung zwischen Verkehrsrußen, Heizölrüßen und Reifenabrieben möglich ist. Heizölrüße und Reifenabriebe lassen sich zwar voneinander unterscheiden, es tritt jedoch eine Fehlklassifikation zwischen verkehrsbedingten Rußen und Reifenabrieben auf. Signifikante Unterschiede in den Element-

mustern verschiedener Emissionsklassen können bei multivariater Betrachtungsweise durch große Varianzen einzelner Elemente nivelliert werden, so daß im folgenden untersucht wurde, ob eine verfeinerte Klassifizierung verschiedener Ruße durch Herausarbeiten signifikanter Elementmuster möglich ist. Hierbei wurde im Detail überprüft, ob auf der Basis von Elementkonzentrationen eine Unterscheidung zwischen

- Verkehrsrußen und Heizölrüßen und
- Verkehrsrußen und Reifenabrieben

möglich ist. Steinkohleruß hebt sich mit seinem Elementmuster so deutlich von den anderen Rußen ab (s. Abb. 15), daß eine gezielte Auswahl selektiver Elemente unnötig war. Die Vorgehensweise bei der Auswahl selektiver Elemente war analog der im vorangegangenen Kapitel zur Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben. Es wurden Elemente selektiert, deren Konzentrationsbereich innerhalb einer Klasse sich nicht mit dem Konzentrationsbereich einer anderen Klasse überschneidet.

Tab. 13: Unterscheidung zwischen Verkehrsrußen, Heizölrüßen und Reifenabrieben mittels Elementkonzentrationen.

	Elementkonzentrationen der Klasse der Verkehrsruße [Atom-%]		Elementkonzentrationen der Klasse der Heizölrüße [Atom-%]		Elementkonzentrationen der Klasse der Reifenabriebe [Atom-%]	
	Maximalwert	Minimalwert	Maximalwert	Minimalwert	Maximalwert	Minimalwert
C	70.8	57.9	63.3	57.7	47.1	45.5
H _C	37.3	25.5	37.4	31.5	51.5	50.5
N	0.73	0.16	0.5	0.5	0.91	0.78
O	2.7	1.6	3.5	3.3	1.1	0.84
Na	0.037	0.0093	0.057	0.042	0.035	0.031
Mg	0.24	0.021	0.23	0.2	0.038	0.022
Al	0.23	0.052	0.086	0.067	0.082	0.043
Si	0.21	0.072	0.25	0.23	0.26	0.2
P	0.1	0.0096	0.018	0.017	0.016	0.015
S	0.86	0.082	0.45	0.38	0.34	0.33
K	0.033	0.0066	0.029	0.0088	0.04	0.025
Ca	0.14	0.039	0.033	0.0097	0.11	0.099
Ti	0.019	0.01	-	-	-	-
V	-	-	0.0049	0.0043	-	-
Cr	-	-	-	-	0.017	0.0072
Fe	0.16	0.041	0.014	0.012	0.029	0.024
Zn	0.03	0.011	0.023	0.022	0.022	0.013
Ba	0.0062	-	-	-	-	-

Verkehrsruße-Heizölrüße

Anhand von Elementkonzentrationen ist eine verfeinerte Unterscheidung von Verkehrsrußen und Heizölrüßen möglich. Verkehrsruße weisen im Vergleich zu Heizölrüßen höhere Konzentrationen an Ca, Fe und Ti auf. Die Calcium-Konzentration weist für Verkehrsruße Werte zwischen 0.039 und 0.14 % auf, die Eisen-Konzentration Werte zwischen 0.041 und 0.16 %. Während die Calcium-Konzentration in Heizölrüßen mit Werten zwischen 0.0097 und 0.033 % nur geringfügig kleiner ist als in Verkehrsrußen, ermöglicht die Eisen-Konzentration mit Werten zwischen 0.012 und 0.014 % eine deutliche Unterscheidung dieser beiden Emissionsklassen. Ti ist mit Konzentrationen zwischen 0.01 und 0.019 % nur in Verkehrsrußen nachweisbar. Heizölrüße

weisen höhere Konzentrationen an O, Na, Si, und V auf. Die Werte für O, Na und Si variieren bei Heizölrüben zwischen 3.3 und 3.5 % für O, zwischen 0.042 und 0.057 % für Na sowie zwischen 0.23 und 0.25 % für Si. Die entsprechenden Werte für Verkehrsruße variieren zwischen 1.6 und 2.7 % für O, 0.0093 und 0.037 % für Na sowie 0.072 und 0.21 % für Si. Vanadium ist mit Konzentrationen zwischen 0.0043 und 0.0049 % nur in Heizölrüben nachweisbar. Ba kann in einigen Verkehrsrußen nachgewiesen werden und ist somit ein Indikator für Verkehrsruße. Folgende Elemente ermöglichen somit eine Unterscheidung zwischen Verkehrsrußen und Heizölrüben:

O, Na Si, Ca, Ti, V, Fe

(Elementsatz 2)

Um zu überprüfen, wie gut die ausgewählten Elemente eine Unterscheidung zwischen Verkehrsrußen und Heizölrüben ermöglichen, wurden die entsprechenden Referenzproben einer Clusteranalyse unterzogen. Die Datenbasis bildeten die Elemente des Elementsatzes 2. Wie aus Abb. 16 hervorgeht, werden die Verkehrsruße und die Heizölrüße zu je einem Cluster zusammengefaßt. Die Ähnlichkeit innerhalb der beiden Cluster ist im Vergleich zur Ähnlichkeit zwischen den beiden Clustern (= 0) jeweils so groß, daß von einer sicheren Unterscheidung zwischen Verkehrsrußen und Heizölrüben ausgegangen werden kann.

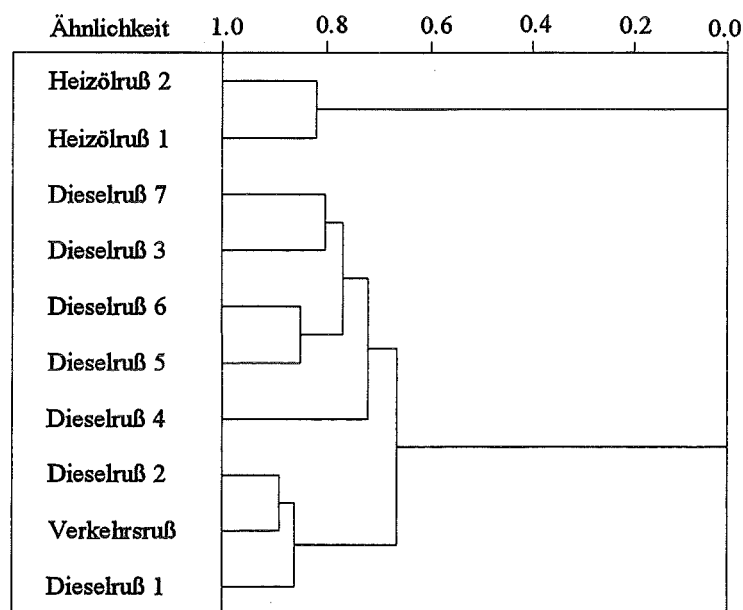


Abb. 16: Dendrogramm einer Clusteranalyse von Verkehrs- und Heizölrüben basierend auf den Elementen des Elementsatzes 2.

Verkehrsruße-Reifenabriebe

Ähnlich wie Heizölrüben lassen sich auch Reifenabriebe von Verkehrsrußen unterscheiden. Interessant sind die für Verkehrsrußen und Reifenabriebe unterschiedlichen Kohlenstoff- und H_C -Konzentrationen. Verkehrsrußen weisen mit Werten zwischen 57.9 und 70.8 % deutlich höhere Kohlenstoff-Konzentrationen als Reifenabriebe mit Werten zwischen 45.5 und 47.1 % auf. Demgegenüber weisen Reifenabriebe höhere H_C -Konzentrationen (50.5-51.5 %) als Verkehrsrußen (25.5-37.3 %) auf. Die Stickstoff-Konzentration ist in Reifenabrieben nur geringfügig höher als in Verkehrsrußen. Die Konzentrationen für O und Fe sind mit Werten zwischen 1.6 und 2.7 für O sowie 0.041 und 0.16 % für Fe in Verkehrsrußen deutlich größer als in Reifenabrieben mit Sauerstoff-Konzentrationen zwischen 0.84 und 1.1 % sowie Eisen-Konzentrationen zwischen 0.024 und 0.029 %. Mit Konzentrationen zwischen 0.0072 und 0.017 % ist Cr nur in Reifenabrieben nachweisbar, während Ti mit Konzentrationen zwischen 0.01 und 0.019 % nur in Verkehrsrußen

nachweisbar ist. Verkehrsruße lassen sich somit anhand folgender Elemente von Reifenabrieben unterscheiden:

C, H_C, N, O, Ti, Cr, Fe

(Elementsatz 3)

Auch die Unterscheidbarkeit von Verkehrsrußen und Reifenabrieben wurde anhand des selektierten Elementsatzes 3 durch eine Clusteranalyse überprüft. Wie aus dem Dendrogramm in Abb. 17 hervorgeht, lassen sich wie Heizölrüße auch Reifenabriebe anhand von Elementmustern von Verkehrsrußen unterscheiden. Sowohl die Verkehrsruße als auch die Reifenabriebe werden zu je einem Cluster zusammengefaßt. Die Ähnlichkeit innerhalb der beiden Cluster ist im Vergleich zur Ähnlichkeit zwischen den beiden Cluster (= 0) jeweils so groß, daß die Elemente des Elementsatzes 3 eine zuverlässige Unterscheidung zwischen Verkehrsrußen und Reifenabrieben ermöglichen.

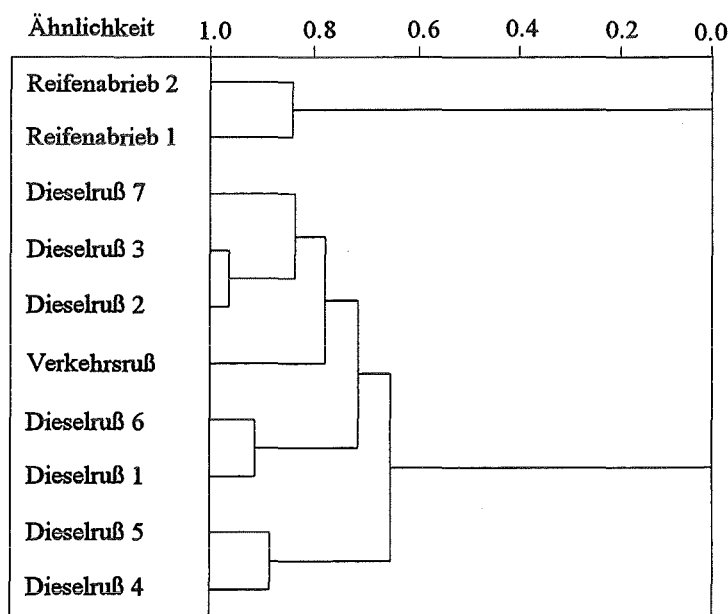


Abb. 17: Dendrogramm einer Clusteranalyse von Verkehrsrußen und Reifenabrieben basierend auf den Elementen des Elementsatzes 3.

Die bisher selektierten Elementsätze erlauben eine bessere Unterscheidung zwischen jeweils zwei Klassen von Immissionskomponenten als bei der Verwendung aller mit SNMS detektierbaren Elemente. Will man mehr als zwei Immissionsklassen mit Hilfe eines einzigen Elementsatzes unterscheiden, so kann man bei der Selektion signifikanter Elementsätze ähnlich wie bei der Unterscheidung zwischen zwei Klassen vorgehen und nur Elemente auswählen, die bezüglich einer Unterscheidung aller vorgegebenen Immissionsklassen signifikant sind, d. h. es werden nur Elemente ausgewählt, deren Konzentrationsbereich in jeder Immissionsklasse sich nicht mit dem Konzentrationsbereich einer anderen Klasse überschneidet. Diese Vorgehensweise begrenzt bei zunehmender Anzahl von Immissionsklassen die Elementzahl so sehr, daß diese sehr schnell kleiner als die Anzahl zu unterscheidender Klassen wird. Das Ziel der Auswahl selektiver Elementmuster ist jedoch der Nachweis einzelner Immissionsklassen durch multivariate Regressionsmethoden. Hierbei ist es unabdingbar, daß die Anzahl zur Verfügung stehender Variablen (Elemente) größer oder zumindest gleich der Anzahl nachzuweisender Immissionsklassen ist. Eine Alternative zu dieser Vorgehensweise liegt in der Möglichkeit, die Elemente der einzelnen Elementsätze zur Unterscheidung von je zwei Klassen zu einem Elementsatz zu vereinigen, der eine umfassendere Klassifikation ermöglicht. Der Vorteil dieser Methode ist, daß sie zu umfangreichen Elementsätzen führt, so daß die Variablenzahl in der Regel größer als die

Anzahl zu unterscheidender Immissionsklassen ist. Diese Methode wirkt sich jedoch nachteilig auf die verfeinerte Unterscheidung zwischen einzelnen Immissionsklassen aus, so daß jeder Elementsatz vor der Anwendung auf seine Signifikanz hinsichtlich der Unterscheidung der zugrunde gelegten Immissionsklassen überprüft werden muß. Ist die Unterscheidbarkeit zwischen einzelnen Klassen auf der Basis so erzeugter Elementsätze nicht mehr gegeben, muß für einzelne Elemente eine Abschätzung getroffen werden, ob die durch sie bedingte Unschärfe in der Klassifikation die Effizienz in der Unterscheidung zwischen zwei anderen Probenklassen überwiegt, und sie somit besser im Elementsatz nicht berücksichtigt werden.

Vereint man die beiden Elementsätze 2 und 3 zu einem neuen Satz, so sollte eine simultane Unterscheidung von Verkehrsrußen, Heizölrüßen und Reifenabrieben möglich sein. Der so erzeugte Elementsatz umfaßt die nachfolgend aufgeführten Elemente:

C, H_C, N, O, Na Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe (Elementsatz 4)

Um zu überprüfen, ob die Unterscheidbarkeit aller drei Immissionsklassen auf der Basis von Elementsatz 4 gegeben ist, wurden die entsprechenden Referenzproben zur Absicherung der Verfahrensweise einer Clusteranalyse unterzogen. Das Dendrogramm dieser Clusteranalyse in Abb. 18 zeigt, daß Verkehrsruße, Heizölrüße und Reifenabriebe eigene Cluster bilden und somit anhand der Elemente des Elementsatzes 4 zuverlässig unterschieden werden können. Interessant ist, daß die Dieselruße recht einheitliche Elementmuster aufweisen, während sich der Verkehrsruß deutlich von den Dieselrüßen abhebt. Bei dem untersuchten Verkehrsruß handelt es sich um einen kommerziell erhältlichen, zertifizierten Standard, der in einem Autobahntunnel gesammelt wurde. Möglicherweise enthält dieser Verkehrsruß neben Dieselruß noch weitere partikuläre Komponenten, was sich in einem im Vergleich zu Dieselrüßen unterschiedlichen Elementmuster manifestiert.

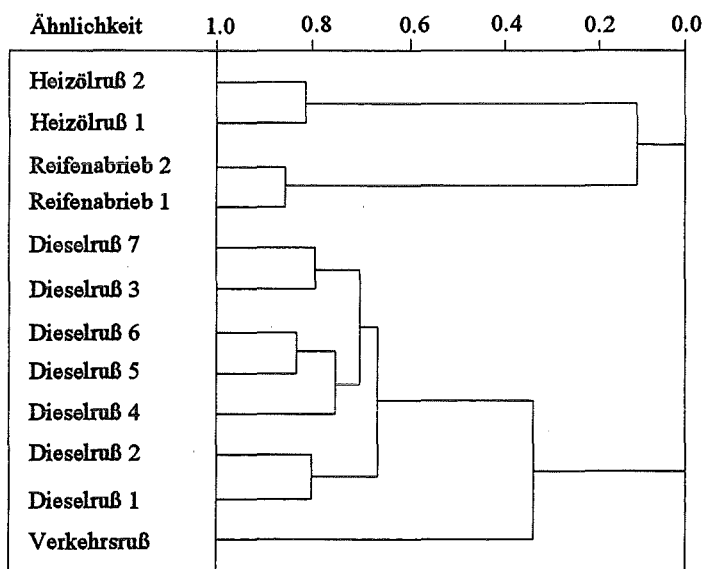


Abb. 18: Dendrogramm einer Clusteranalyse von Verkehrsrußen, Heizölrüßen und Reifenabrieben basierend auf den Elementen des Elementsatzes 4.

Aus den vorangegangenen Beispielen zur Unterscheidung verschiedener organischer Immissionsklassen wurde deutlich, daß eine Unterscheidung von verschiedenen Rußarten und auch von Rußen und biogenen Blattstäuben auf der Basis von Elementkonzentrationen möglich ist. Die Auswahl geeigneter Elemente zur Unterscheidung zwischen je zwei Immissionsklassen liefert sehr gute Ergebnisse. Bei der simultanen Klassifikation mehrerer Emissionsklassen kann entsprechend

Abb. 18 davon ausgegangen werden, daß die Methode, Elementsätze für umfassendere Klassifikationen zu vereinigen, prinzipiell zum Erfolg führt. Wie bereits erwähnt, muß jedoch ein auf diese Art erzeugter Elementsatz im konkreten Anwendungsfall z. B. mit Hilfe der Clusteranalyse auf sein Potential, mehrere Immissionsklassen zu unterscheiden, überprüft werden.

6.2.2.3. Unterscheidung von Flugaschen und Bodenstäuben

Nach der gleichen Vorgehensweise wie bei der Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben wurde untersucht, ob auf der Basis von Elementkonzentrationen eine Unterscheidung von Flugaschen und Bodenstäuben möglich ist. Es zeigte sich jedoch, daß diese weitgefäßte Unterscheidung auf der Basis von Elementkonzentrationen nicht gelingt. Betrachtet man jedoch Abb. 15, so fällt auf, daß eine Unterscheidung zwischen industriellen Kohleflugaschen und Haushaltsflugaschen möglich sein sollte und daß diese beiden Klassen von Immissionsbestandteilen eventuell separat von Bodenstäuben unterschieden werden können. In einem ersten Schritt wurden Elemente selektiert, die eine Unterscheidung der beiden Klassen von Flugaschen ermöglichen. Wie aus Tab. 14 hervorgeht, sind dies folgende Elemente:

H_C , Al, Si, V, Mn

(Elementsatz 5)

Die Haushaltsflugaschen unterscheiden sich in fünf Elementen von industriellen Kohleflugaschen. Besonders auffallend ist, daß H_C nur in Haushaltsflugaschen in Konzentrationen zwischen 2.6 und 19.8 % nachzuweisen ist, während die H_C -Konzentration in industriellen Kohleflugaschen unter der Nachweisgrenze von 0.34 % liegt. Die Elemente Al (8.3-10.6 %), Si (12.5 und 19.1 %), V (0.0073 und 0.017 %) und Mn (0.01 und 0.024 %) weisen in industriellen Kohleflugaschen höhere Konzentrationen als in Haushaltsflugaschen auf. Die entsprechenden Werte für Haushaltsflugaschen betragen für Al zwischen 1.6 und 3.4 %, für Si zwischen 4.0 und 7.2 %, für V zwischen 0.0032 und 0.0062 % sowie für Mn zwischen 0.028 und 0.22 %. Unterzieht man die Daten der Flugaschen einer Clusteranalyse auf der Basis von Elementsatz 5, so ergibt sich das Dendrogramm in Abb. 19. Aus diesem geht hervor, daß sich die beiden Klassen von Flugaschen jeweils zu einem Cluster anordnen und somit anhand von Elementsatz 5 gut voneinander zu unterscheiden sind.

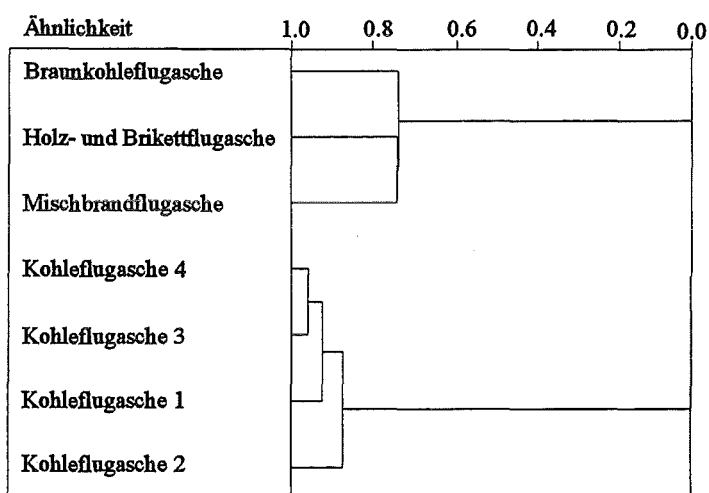


Abb. 19: Dendrogramm einer Clusteranalyse von Haushaltsflugaschen und industriellen Kohleflugaschen basierend auf den Elementen des Elementsatzes 5.

Tab. 14: Unterscheidung von Flugaschen und mineralischen Bodenstäuben mittels Elementkonzentrationen.

	Konzentrationen der Klasse der Haushaltsflugaschen [Atom-%]		Konzentrationen der Klasse der industriellen Kohleflugaschen [Atom-%]		Konzentrationen der Klasse der Kalkböden [Atom-%]		Lehmboden [Atom-%]	Sandboden [Atom-%]
	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.		
B	0.46	0.15	0.43	0.073	0.45	0.033	0.17	0.19
C	27.6	4.7	21.8	1.9	9.5	5.7	0.89	6.6
H _C	19.8	2.6	-	-	-	-	-	-
N	1.8	0.56	4.1	1.6	1.7	1.0	1.1	1.4
O	56.3	33.2	58.3	47.1	61.0	59.2	60.9	59.6
Na	1.8	0.25	1.3	0.23	0.55	0.2	1.6	0.67
Mg	3.8	0.96	2.6	0.37	5.7	0.77	1.9	0.71
Al	3.4	1.6	10.6	8.3	6.1	3.6	8.4	4.1
Si	7.2	4.0	19.1	12.5	15.8	11.5	19.8	22.0
P	0.25	0.031	0.4	0.063	0.053	0.039	0.041	0.1
S	7.5	0.63	0.69	0.17	0.13	0.051	0.076	0.14
Cl	0.45	0.11	0.29	0.19	0.23	0.082	0.1	0.17
K	2.4	0.23	1.2	0.19	0.74	0.55	0.98	1.1
Ca	8.8	3.3	9.5	0.98	9.3	6.8	1.1	2.0
Ti	0.49	0.036	0.33	0.17	0.14	0.084	0.18	0.23
V	0.0062	0.0032	0.017	0.0073	-	-	0.013	-
Cr	0.066	0.013	0.031	0.01	-	-	0.015	0.0075
Mn	0.22	0.028	0.024	0.01	0.044	0.028	0.028	0.065
Fe	5.6	1.0	3.5	0.76	1.2	0.56	2.5	0.92
Zn	0.16	0.038	0.084	0.021	-	-	-	-
As	-	-	0.01	-	-	-	-	-
Sr	0.042	0.026	0.1	0.0081	0.018	0.0036	0.013	0.0086
Ba	0.13	0.015	0.16	0.0073	0.0084	0.004	0.016	0.0094
Pb	0.0056	-	0.0082	-	-	-	-	-

Für einen Nachweis von Haushaltsflugaschen und industriellen Kohleflugaschen in atmosphärischen Aerosolpartikeln muß sichergestellt sein, daß mineralische Bodenstäube, die ähnliche Elementmatrizes aufweisen wie Flugaschen, deren Nachweis nicht beeinträchtigen. Zu diesem Zweck wurden Elementmuster selektiert, die die Flugaschen gegenüber mineralischen Bodenstäuben abgrenzen. Da sich die einzelnen Bodenarten erheblich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden und somit nicht generell als Bodenstäube klassifizierbar sind, wurden Unterschiede in den Elementmustern von

Haushaltsflugaschen und

- Kalkboden
- Lehmboden
- Sandboden

bzw. industriellen Kohleflugaschen und

- Kalkboden
- Lehmboden
- Sandboden

herausgearbeitet. Ein Vergleich der entsprechenden Elementmuster in Tab. 14 ergibt, daß sich Haushaltsflugaschen in den folgenden Elementen von den aufgeführten Bodenarten abgrenzen:

- Kalkboden: H_C, O, Al, Si, S, V, Cr, Zn, Sr, Ba (Elementsatz 6)
- Lehm Boden: C, H_C, O, Al, Si, S, Ca, V, Zn, Sr (Elementsatz 7)
- Sandboden: H_C, O, Mg, Al, Si, S, Ca, V, Cr, Fe, Zn, Sr, Ba (Elementsatz 8)

Haushaltsflugaschen unterscheiden sich von allen drei untersuchten Bodenarten in den Elementen H_C, O, Al, Si, S, V, Zn und Sr. Die Elemente H_C (2.6-19.8 %) sowie Zn (0.038-0.16 %) sind nur in Haushaltsflugaschen nachweisbar. Die Flugaschen weisen zudem höhere Werte für S (0.63-7.5 %) und Sr (0.026-0.042 %) auf. Die entsprechenden Konzentrationen betragen für die Bodenstäube zwischen 0.051 und 0.14 % für S sowie zwischen 0.0036 und 0.018 % für Sr. Bodenstäube enthalten hingegen höhere Konzentrationen an O (59.2-61.0 %), Al (3.6-8.4 %) und Si (11.5-22.0 %). Die Vanadium-Konzentrationen betragen in Haushaltsflugaschen zwischen 0.0032 und 0.0062 % und sind somit kleiner als in Lehm Boden (0.013 %), in Kalkboden und Sandboden konnte kein V nachgewiesen werden. Die Elemente C, Mg, Ca, Cr, und Fe ermöglichen zwar keine generelle Unterscheidung zwischen Haushaltsflugaschen und Bodenstäuben, sie erlauben jedoch eine Abgrenzung gegenüber einzelnen Bodenarten. So weisen Haushaltsflugaschen höhere Calcium-Konzentrationen (3.3-8.8 %) als Sandboden (2.0 %) und Lehm Boden (1.1 %) sowie höhere Kohlenstoff-Konzentrationen (4.7-27.6 %) als Lehm Boden (0.89 %) auf. Gegenüber Sandboden (0.71 % Mg, 0.92 % Fe) grenzen sich Haushaltsflugaschen durch höhere Magnesium- (0.96-3.8 %) und Eisen-Konzentrationen (1.0-5.6 %) ab. In den untersuchten Kalkböden kann kein Cr nachgewiesen werden, während die Haushaltsflugaschen Cr in Konzentrationen zwischen 0.013 und 0.066 % enthalten. Lehm- und Sandboden weisen mit Chrom-Konzentrationen von 0.015 bzw. 0.0075 % nur unbedeutend unterschiedliche Konzentrationen auf. Die hohen Barium-Konzentrationen der Haushaltsflugaschen zwischen 0.015 und 0.13 % erlauben eine Abgrenzung gegenüber Kalkboden (0.004 und 0.0084 %) und Sandboden (0.0094 %).

Zur Unterscheidung von Haushaltsflugaschen und Bodenstäuben wurden die Elementsätze 6-8 zu Elementsatz 9 vereinigt. Um die Unterscheidung anhand der resultierenden Elementdaten zu überprüfen, wurden die entsprechenden Referenzproben einer Clusteranalyse unterzogen. Die Haushaltsflugaschen und die Bodenstäube bilden jeweils ein eigenes Cluster und sind somit deutlich voneinander unterscheidbar.

C, H_C, O, Mg, Al, Si, S, Ca, V, Cr, Fe, Zn, Sr, Ba (Elementsatz 9)

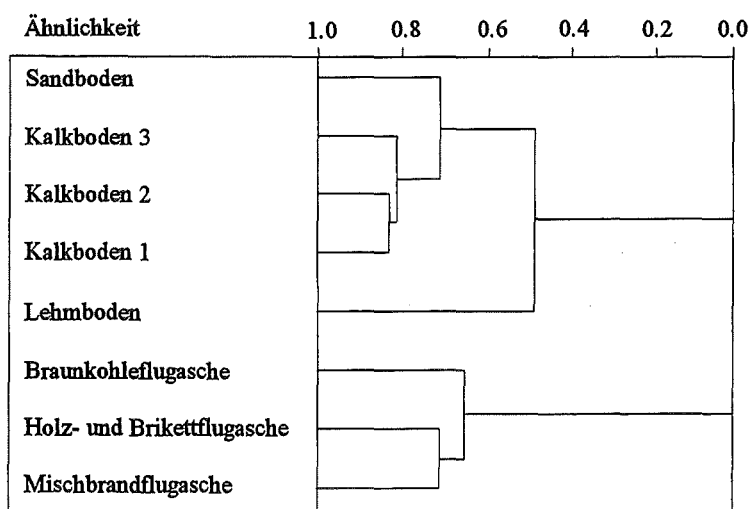


Abb. 20: Dendrogramm einer Clusteranalyse von Haushaltsflugaschen und Bodenstäuben basierend auf den Elementen des Elementsatzes 9.

Wie auch bei den Haushaltsflugaschen können in Tab. 14 Elemente selektiert werden, die eine Unterscheidung von industriellen Kohleflugaschen und verschiedenen mineralischen Bodenarten anhand der nachfolgend aufgeführten Elemente ermöglichen:

- Kalkboden: O, Al, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Zn (Elementsatz 10)
- Lehm Boden: C, N, O, Na, Si, P, S, Cl, Mn, Zn (Elementsatz 11)
- Sandboden: N, O, Al, Si, S, Cl, V, Cr, Mn, Zn (Elementsatz 12)

Eine Differenzierung zwischen industriellen Kohleflugaschen und den drei untersuchten Bodenarten gelingt anhand der Elemente O, S, Mn und Zn. Das Element Zn ist nur in Kohleflugaschen (0.021-0.084 %) nachzuweisen. Diese enthalten zudem höhere Konzentrationen an S (0.17-0.69 %) als die Bodenstäube (0.051-0.14 %), während Bodenstäube höhere Konzentrationen an O (59.2-61.0 %) und Mn (0.028-0.065 %) enthalten. Die entsprechenden Werte für die industriellen Kohleflugaschen betragen zwischen 47.1 und 58.3 % für O und zwischen 0.01 und 0.024 % für Mn. Eine Unterscheidung von industriellen Kohleflugaschen und einzelnen Bodenarten ist anhand der Elemente C, N, Na, Al, Si, P, Ti, V und Cr möglich. Das Element V ermöglicht eine Abgrenzung industrieller Kohleflugaschen (0.0073-0.017 %) gegenüber Kalk- und Sandboden, da es in diesen beiden Bodenarten nicht nachgewiesen werden kann. Die industriellen Flugaschen enthalten höhere Chrom-Konzentrationen (0.01-0.031 %) als Sandboden (0.0075 %), in den untersuchten Kalkböden ist Cr nicht nachweisbar. Die Flugaschen weisen zudem höhere Stickstoff- (1.6-4.1 %) und Chlor- (0.19-0.29 %) sowie niedrigere Silicium-Konzentrationen (12.5-19.1 %) als Lehm Boden (1.1 % N, 0.1 % Cl, 19.8 % Si) und Sandboden (1.4 % N, 0.17 % Cl, 22.0 % Si) auf, die Konzentrationsunterschiede dieser Elemente sind jedoch gering. Kohleflugaschen weisen zudem höhere Aluminium-Konzentrationen (8.3-10.6 %) als Kalk- (3.6-6.1 %) und Sandboden (4.1 %) auf sowie höhere Phosphor-Konzentrationen (0.063-0.4) als Kalkboden (0.039-0.053 %) und Lehm Boden (0.041 %). Lehm Boden weist mit 0.89 % eine sehr kleine Kohlenstoff-Konzentration sowie mit 1.6 % eine vergleichsweise hohe Natrium-Konzentration auf. Eine geringfügige Abgrenzung zwischen industriellen Kohleflugaschen (0.17-0.33 %) und Kalkboden (0.084-0.14 %) ist anhand der Titan-Konzentration möglich.

Analog zur Unterscheidung zwischen Haushaltsflugaschen und mineralischen Bodenstäuben wurden die Elementsätze 10-12 vereinigt. Die Klassifikation anhand des erhaltenen Elementsatzes 13 wurde durch eine Clusteranalyse überprüft, das resultierende Dendrogramm ist in Abb. 21 dargestellt. Diesem Dendrogramm ist zu entnehmen, daß die Bodenstäube sich nicht zu einem Cluster zusammenfassen lassen, was bedeutet, daß die analysierten Bodenstäube recht uneinheitliche Elementmuster aufweisen. Die untersuchten Flugaschen hingegen gruppieren sich zu einem Cluster. Auch der Lehm Boden hebt sich deutlich von den Flugaschen ab, so daß diese auch im Beisein mineralischer Bodenstäube einem Nachweis zugänglich sind.

C, N, O, Na, Al, Si, P, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Zn (Elementsatz 13)

Die Unterschiede zwischen der Müllverbrennungsflugasche und den anderen anorganischen Matrices bestehen vor allem in den Elementen Sn und Sb. Die Müllverbrennungsflugasche weist für diese Elemente sehr hohe Konzentrationen auf, die sie eindeutig gegenüber allen anderen untersuchten Referenzproben abgrenzen (s. Abb. 15).

Anhand von Elementmustern gelingt somit eine Klassifizierung von Verkehrsrußen, Heizölrüßen, Reifenabrieben, industriellen Kohleflugaschen und Haushaltsflugaschen. Ruße sind auch von biogenen Blattstäuben, Flugaschen von mineralischen Bodenstäuben zu unterscheiden. Eine globale Klassifikation von Flugaschen und Bodenstäube ist hingegen nicht möglich, da die Unterschiede zwischen den Elementmustern von Haushaltsflugaschen und industriellen Kohle-

flugaschen zu groß sind. Durch univariate Betrachtungsweise kann man für beliebige Unterscheidungen zwischen jeweils zwei Klassen von Immissionsbestandteilen distinktive Elemente auswählen, problematisch ist jedoch die gleichzeitige Unterscheidung mehrerer Immissionsklassen anhand eines einzigen Elementsatzes. Zur Erstellung solch eines Elementsatzes ist es vorteilhaft, Unterschiede zwischen jeweils zwei Immissionsklassen herauszuarbeiten und die gewonnenen Elementsätze für eine globale Klassifikation zu vereinigen. Diese Vorgehensweise ist jedoch nicht universell einsetzbar, da durch umfangreichere Elementsätze, die zwar eine Unterscheidung mehrerer Klassen von Immissionsbestandteilen ermöglichen, die Signifikanz einer Unterscheidung zwischen zwei Klassen von Immissionsbestandteilen vermindert wird. Das Beispiel der Unterscheidung verschiedener Rußarten zeigte jedoch, daß diese Vorgehensweise in der Regel zuverlässige Unterscheidungen ermöglicht, im Fall von Fehlklassifizierungen muß der Elementsatz jedoch auf signifikante Elemente beschränkt werden.

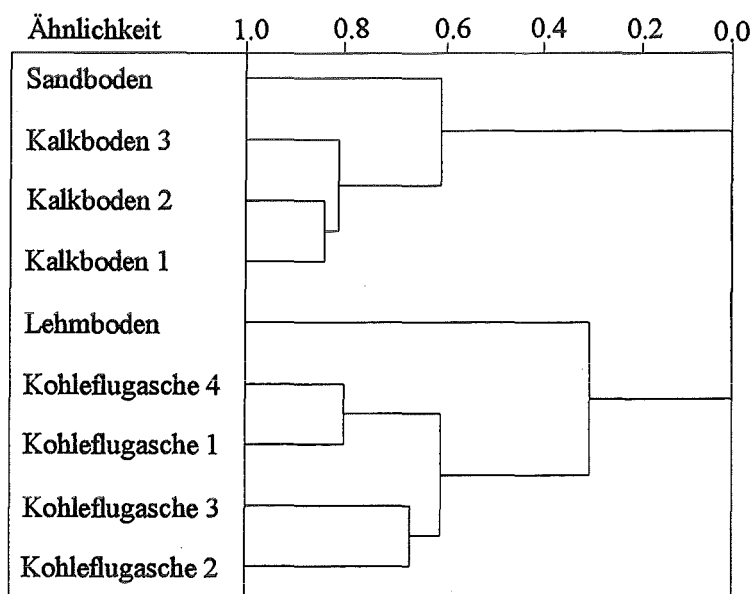


Abb. 21: Dendrogramm einer Clusteranalyse von industriellen Kohleflugaschen und Bodenstäuben basierend auf den Elementen des Elementsatzes 13.

Die Elementmuster der Elementsätze 1-13 erlauben Klassifizierungen der untersuchten Referenzproben. Diese Proben wurden zwar so ausgewählt, daß sie repräsentativ für ein möglichst umfangreiches Spektrum potentieller Immissionsbestandteile sind, sie können aufgrund ihrer geringen Anzahl jedoch keinesfalls die gesamte Variationsbreite der repräsentierten Klassen potentieller Immissionsbestandteile abdecken. Die Elementmuster der Elementsätze 1-13 sind somit nicht als universell anwendbar anzusehen, sie können jedoch als Klassifizierungsbasis für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet dienen. In Kap. 7.6 dieser Arbeit wurden trotz dieser Einschränkung atmosphärische Aerosolpartikel anhand der erarbeiteten Elementmuster auf potentielle Immissionsbestandteile untersucht. Diese Vorgehensweise erschien zulässig, da die Untersuchungen der Aerosolpartikel hauptsächlich den Nachweis von verkehrsbedingten Emissionen zum Ziel hatten. Für diese Emissionsklasse wurden acht unterschiedliche Verkehrsruße und zwei Reifenabriebe charakterisiert, so daß eine gewisse Statistik bezüglich der Variationsbreite der entsprechenden Elementmuster möglich war.

6.2.3. Untersuchungen zur Herkunftsbestimmung durch Mustererkennung mit PLS-Regression

Atmosphärische Aerosolpartikel sind in der Regel komplexe Mischungen von Komponenten verschiedenster Art und Herkunft. Im vorangegangenen Kapitel konnten klassenspezifische Elementsätze selektiert werden, anhand derer Ruße und Flugaschen von biogenen Blattstäuben und mineralischen Bodenstäuben unterschieden werden können. An den untersuchten Referenzproben wurde zudem nachgewiesen, daß die Elementmuster der untersuchten Referenzproben hinsichtlich deren Meßunsicherheit signifikant waren, so daß sowohl ein Nachweis von Immissionskomponenten entsprechend vorgegebener Klassifikationskriterien (z. B. Verkehrsruß) als auch ein Nachweis von Emissionen individueller Quellen (z. B. die Emission eines einzelnen Kraftwerks) möglich sein sollte. An dieser Stelle stellt sich die Frage nach einem statistischen Verfahren, das in der Lage ist, quellenspezifische Elementmuster in den Analysendaten atmosphärischer Aerosolpartikel zu erkennen, so daß die entsprechenden Quellenbeiträge quantitativ nachgewiesen werden können.

Die Partial Least Squares Regression (PLS-Regression) wird bereits routinemäßig in der IR-Spektroskopie eingesetzt, um vor allem überlagerte Peakspektren einer quantitativen Auswertung zugänglich zu machen. Die Problematik der Erkennung von Elementmustern ist der Auswertung überlagerter IR-Spektren ähnlich. Auch bei der Herkunftsbestimmung wird versucht, Elementmuster atmosphärischer Aerosolpartikel durch die Elementmuster einzelner Immissionsbestandteile zu erklären. In der vorliegenden Arbeit wurden zur Herkunftsbestimmung quellenspezifische Elementmuster aus bis zu 26 Elementen eingesetzt, so daß das vorliegende Problem in der Anwendung komplexer als die Auswertung von IR-Spektren ist.

Das Verfahren der PLS-Regression beruht auf der multivariaten linearen Regression, so daß für die Anwendung dieses Verfahrens zur Herkunftsbestimmung lineare Verhältnisse zwischen Elementmustern einzelner Komponenten und den Komponentenanteilen in einer Partikelmatrix gewährleistet sein müssen. Dies konnte bereits in Kap. 6.1.3 nachgewiesen werden. Will man n Komponenten anhand von m Elementkonzentrationen durch multivariate Mustererkennung quantitativ nachweisen, so muß gelten, daß die Anzahl m der Elementkonzentrationen größer als die Anzahl n zu quantifizierender Komponenten ist [26]. Durch die SNMS-Analysen stehen zur Unterscheidung einzelner Komponentenklassen umfangreiche Elementmuster zur Verfügung, so daß alle Voraussetzungen für eine quantitative Mustererkennung durch PLS-Regression erfüllt sind. Somit wurde im nächsten Schritt die Anwendbarkeit der PLS-Regression an konkreten Anwendungen der Herkunftsbestimmung überprüft. Hierbei wurde die Problemstellung der Identifizierung einer individuellen Immissionskomponenten in einer komplexen Partikelmischung aufgegriffen.

Die Mustererkennung mit PLS-Regression gliedert sich in zwei Schritte. Im ersten Schritt wird für jede nachzuweisende Komponente ein eigenes Kalibrationsmodell erstellt, mit Hilfe dessen durch Regression der Zusammenhang zwischen dem Elementmuster dieser Komponenten und dem entsprechenden Komponentenanteil bestimmt wird. Das Resultat der Regression wird in Form des Regressionsvektors λ angegeben, der den Zusammenhang zwischen dem Elementmuster einer Komponenten und deren Komponentenanteil (s. Gl. 20) beschreibt. Im zweiten Schritt wird die jeweils nachzuweisende Komponente mit Hilfe von λ in einer unbekannt Probe quantifiziert (s. Kap. 4.6.3). Will man bei der Kalibration sichergehen und alle möglichen Störungen des Nachweises einer Komponenten durch weitere potentielle Bestandteile von Aerosolpartikeln berücksichtigen, muß man Kalibriermessungen von Mischungen der nachzuweisenden Komponenten und allen Komponenten, die sonst noch als Bestandteile in Frage kommen, durchführen. Da diese Vorgehensweise vor allem im Fall einer Vielzahl potentieller Aerosolbestandteile sehr

aufwendig ist, wurde untersucht, ob eine Zwei-Punkt-Kalibration für den Nachweis atmosphärischer Aerosolkomponenten ausreichend ist. Konkret wurde hierbei so verfahren, daß im entsprechenden Kalibrationsmodell das Elementmuster der nachzuweisenden Komponenten sowie auch die Elementmuster aller Komponenten berücksichtigt wurden, die als potentielle Bestandteile einer zu analysierenden Aerosolpartikelprobe in Frage kamen. Die Elementmuster potentieller, nicht explizit nachzuweisender Komponenten wurden bei der Kalibration mitberücksichtigt, da bei der Faktorisierung (s. Kap. 4.6.2 und 4.6.3) die Faktoren so berechnet werden, daß sich mögliche Störeinflüsse dieser Komponenten möglichst geringfügig auf die Quantifizierung der zu bestimmenden Komponenten auswirken. Von besonderem Interesse bei den nachfolgenden Untersuchungen war die Frage, wie viele Komponenten gleichzeitig in einem Kalibrationsmodell berücksichtigt und somit unterschieden werden können, und mit welcher Genauigkeit eine nachzuweisende Komponente quantifizierbar ist.

Empirische Studien an den in Kap. 5.2 aufgeführten Referenzproben zeigten, daß anhand von 26 Elementkonzentrationen maximal zehn Komponenten gleichzeitig in einem Modell berücksichtigt werden können, wenn man eine Vorhersagegenauigkeit von $\pm 10\%$ für die nachzuweisende Komponente fordert. Es können jedoch keine allgemein gültigen Aussagen über den Regressions-schritt getroffen werden. Vielmehr muß für jeden Satz potentieller Immissionsbestandteile überprüft werden, ob eine Kalibration mit der geforderten Vorhersagegenauigkeit möglich ist. Die theoretisch maximale Anzahl von 26 Komponenten ließe sich dann im Kalibrationsmodell berücksichtigen, wenn die Elementmuster der einzelnen Komponenten linear unabhängig wären und die Elementdaten zudem frei von Meßfehlern wären. Wie jedoch anhand des Determinantenkriteriums [50] nachgewiesen wurde, sind nicht alle Elementmuster linear unabhängig, zudem wird die Signifikanz der Elementmuster durch die Meßunsicherheit vermindert. Wie bei den Untersuchungen in Kap. 6.2.1 und Kap. 6.2.2 mußten die Elementkonzentrationen für die Regression gewichtet werden. Eine lineare Regression auf der Basis logarithmierter Daten erwies sich als zu unpräzise. Statt dessen wurden Spurenelemente, im einzelnen die Elemente Ti, V, Cr, Mn, Zn, As, Sr, Sn, Sb, Ba und Pb mit einem Faktor 100 gewichtet.

Die Anwendbarkeit der PLS-Regression zur Herkunftsbestimmung wurde an einem Modellbeispiel überprüft. Es wurde angenommen, daß gesammelte Aerosolpartikel potentiell die nachfolgend aufgeführten neun Komponenten enthalten können. Die Aerosolpartikel selbst wurden durch Mischungen aus Kohleflugasche 1 und Kalkboden 2 simuliert, so daß bei der quantitativen Bestimmung der Komponenten zweierlei gewährleistet sein mußte: Die tatsächlich in den Modellmischungen enthaltenen Komponenten sollten zum einen möglichst genau quantifiziert werden, zum anderen sollten potentielle Bestandteile, die in den Modellmischungen nicht enthalten waren, auch tatsächlich ausgeschlossen werden können. Durch die zweite Forderung wird ausgeschlossen, daß die Elementmuster potentieller Immissionsbestandteile weder durch andere Komponenten noch durch deren Mischungen vorgetäuscht werden können.

- Kohleflugasche 1
- Kohleflugasche 2
- Kalkboden 2
- Lehm Boden
- Sandboden
- Mischbrandflugasche
- Braunkohleflugasche
- Holz- und Brikettflugasche
- Müllverbrennungsflugasche

Im folgenden wird die Vorgehensweise bei der quantitativen Herkunftsbestimmung der Modellmischungen aus Kohleflugasche 1 und Kalkboden 2 ausführlich dargelegt. Für jeden der

potentiellen Immissionsbestandteile wurde ein eigenes Kalibrationsmodell erstellt, wobei dieser Schritt nachfolgend für die Quantifizierung der Kohleflugasche 1 dargestellt und erläutert wird. Um die Unsicherheit der Meßwerte im Kalibrationsmodell zu berücksichtigen, bestand die Elementmatrix nicht aus den Elementmustern gemittelter Meßwerte, sondern aus Elementmustern einzelner Messungen. Die $n \times m$ Elementmatrix X (n Messungen, m Elemente) umfaßte 35 Messungen und 26 Elementkonzentrationen. Aus dieser Matrix wurde ähnlich wie bei einer Hauptkomponentenanalyse eine Scores-Matrix in Form eines Matrixprodukts UR und eine Hauptkomponentenmatrix V berechnet (s. Kap. 4.6.3). Anhand dieser Matrizes erfolgte nach Gl. 20 die Berechnung des Regressionsvektors λ zur Quantifizierung der Kohleflugasche 1. Eine Projektion der ursprünglichen Elementmuster auf die Hauptkomponenten vermittelt einen Eindruck, wie gut einzelne Proben unterscheidbar sind und somit auch, wie präzise die zu bestimmende Komponente, in diesem Fall die Kohleflugasche 1, quantifiziert werden kann. Da die Hauptkomponenten sowohl signifikante Informationen als auch Untergrundrauschen enthalten, wurde eine optimale Anzahl an Hauptkomponenten bestimmt (näheres siehe [33]), die zur Berechnung des Regressionsvektors λ herangezogen wurden. Im angeführten Beispiel wurden zur Berechnung von λ 13 Hauptkomponenten benutzt. In den Abbildungen 22 und 23 sind die Projektionen der ursprünglichen Elementmuster der potentiellen Immissionsbestandteile auf die Hauptkomponenten 1-4 dargestellt. Bereits diese "vierdimensionale" Darstellung verdeutlicht, daß das Elementmuster der Kohleflugasche 1 sich von allen anderen Referenzproben abhebt. Außerdem ist aus Abb. 23 ersichtlich, daß die auf die Hauptkomponenten 3 und 4 projizierten Elementmuster der Kohleflugasche 1 (19) und der Ursprung (0/0) fast übereinander liegen und eine gedachte Regressionsgerade zwischen den Punkten (19) der Kohleflugasche 1 und dem Ursprung somit keine Punkte weiterer Proben schneidet. Die Kohleflugasche 1 kann somit in Anteilen zwischen 0 und 100 % nachgewiesen werden, ohne daß mit nennenswerten Überlagerungen von Elementmustern anderer Proben zu rechnen ist.

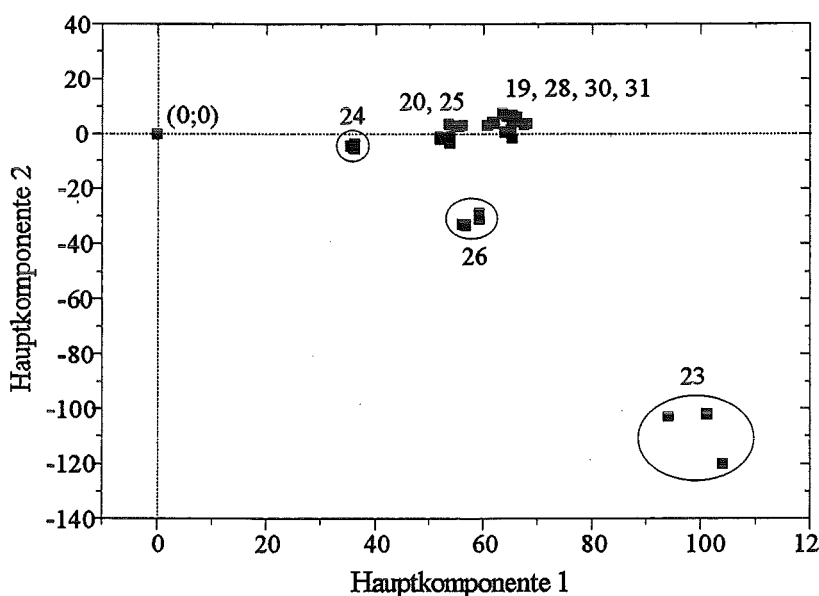


Abb. 22: Kalibrationsmodell zum Nachweis von Kohleflugasche 1. Projektion der Elementmuster potentieller Immissionsbestandteile auf die Hauptkomponenten 1 und 2. Die Zahlen bezeichnen einzelne Komponenten (s. Kap. 5.2), es sind für jede Komponente mehrere Messungen angegeben. Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung einzelner Komponenten.

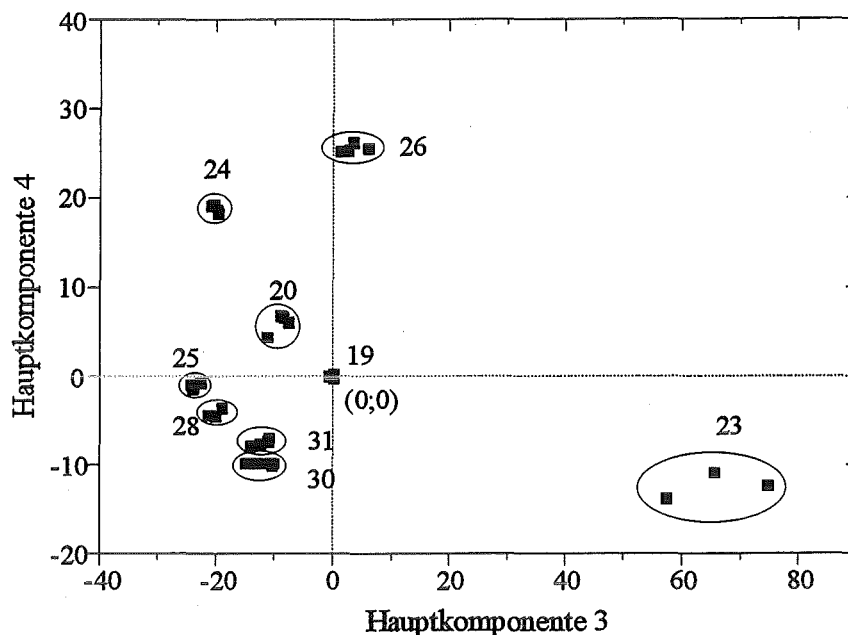


Abb. 23: Kalibrationsmodell zum Nachweis von Kohleflugasche 1. Projektion der Elementmuster potentieller Immissionsbestandteile auf die Hauptkomponenten 3 und 4. Die Zahlen bezeichnen einzelne Komponenten (s. Kap. 5.2), es sind für jede Komponente mehrere Messungen angegeben. Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung einzelner Komponenten.

Nachfolgend ist der Regressionsvektor λ zur quantitativen Bestimmung der Kohleflugasche 1 dargestellt.

$$\begin{aligned} \lambda = & 0.461 \cdot c(\text{B}) - 1.67 \cdot c(\text{H}_c) + 0.884 \cdot c_c + 0.29 \cdot c(\text{N}) + 0.026 \cdot c(\text{O}) - 19.1 \cdot c(\text{Na}) \\ & - 23.5 \cdot c(\text{Mg}) + 2.77 \cdot c(\text{Al}) - 0.745 \cdot c(\text{Si}) + 0.428 \cdot c(\text{P}) - 2.9 \cdot c(\text{S}) - 0.176 \cdot c(\text{Cl}) \\ & + 4.16 \cdot c(\text{K}) + 2.52 \cdot c(\text{Ca}) + 0.649 \cdot c(\text{Ti}) \cdot 100 + 3.13 \cdot c(\text{V}) \cdot 100 + 4.8 \cdot c(\text{Cr}) \cdot 100 \\ & + 0.586 \cdot c(\text{Mn}) \cdot 100 + 17 \cdot c(\text{Fe}) + 0.367 \cdot c(\text{Zn}) \cdot 100 + 17.6 \cdot c(\text{As}) \cdot 100 - 6.28 \cdot c(\text{Sr}) \cdot 100 \\ & - 1.26 \cdot c(\text{Sn}) \cdot 100 + 0.501 \cdot c(\text{Sb}) \cdot 100 + 1.6 \cdot c(\text{Ba}) \cdot 100 - 3.69 \cdot c(\text{Pb}) \cdot 100 \end{aligned}$$

Zur Überprüfung der Vorhersagegenauigkeit des Regressionsvektors λ wurde eine Validierung durchgeführt (s. Kap. 4.6.3). Für jede Probe des Kalibrationsmodells wurde anhand von λ ein Vorhersagewert berechnet, der in Abb. 24 in Form eines Soll-Ist-Vergleichs zwischen vorgegebenen und mit PLS-Regression berechneten Konzentrationen dargestellt ist. Die Kohleflugasche 1 wird mit einer Genauigkeit von $\pm 11\%$ erfaßt, die übrigen Komponenten des Kalibrationsdatensatzes werden mit maximal $\pm 10\%$ berücksichtigt, so daß Vorhersagewerte $>10\%$ für Kohleflugasche 1 als signifikant angesehen werden können, kleinere Werte können durch Überlagerungen anderer Komponenten hervorgerufen werden. Die Gerade in Abb. 24 repräsentiert Übereinstimmung zwischen vorgegebenen und mit λ vorhergesagten Werten. Wie für die Kohleflugasche 1 wurde auch für jede der acht anderen Komponenten ein Regressionsvektor berechnet.

Um die Leistungsfähigkeit der PLS-Regression weiter zu überprüfen, wurden die berechneten Regressionsvektoren an Mischungen aus Kohleflugasche 1 und Kalkboden 2 getestet. Dazu wurden Mischungen aus verschiedenen Anteilen Kohleflugasche 1 und Kalkboden 2 in einem Achatmörser homogenisiert, standardmäßig wie in Kap. 5.4.1 beschrieben präpariert und mit SNMS analysiert. Die erhaltenen Elementkonzentrationsmuster sowie die berechneten Regressionsvektoren wurden eingesetzt, um die Mischungsanteile aus dem Satz potentieller

Beiträge (s. S. 61) zu identifizieren und zu quantifizieren. Die Ergebnisse dieser exemplarischen Herkunftsbestimmung sind in Abb. 25 als Funktion des tatsächlichen Anteils der Kohleflugasche 1 dargestellt. Die diagonalen Linien repräsentieren Übereinstimmung zwischen vorgegebenen und mit PLS-Regression berechneten Werten für Kohleflugasche 1 bzw. Kalkboden 2. Alle Komponenten außer Kohleflugasche 1 und Kalkboden 2 sollten mit einem Wert von 0 in der Vorhersage berücksichtigt werden. Die horizontale Linie kennzeichnet den maximalen Wert von 10 %, mit dem diese Komponenten in der Vorhersage Berücksichtigung fanden.

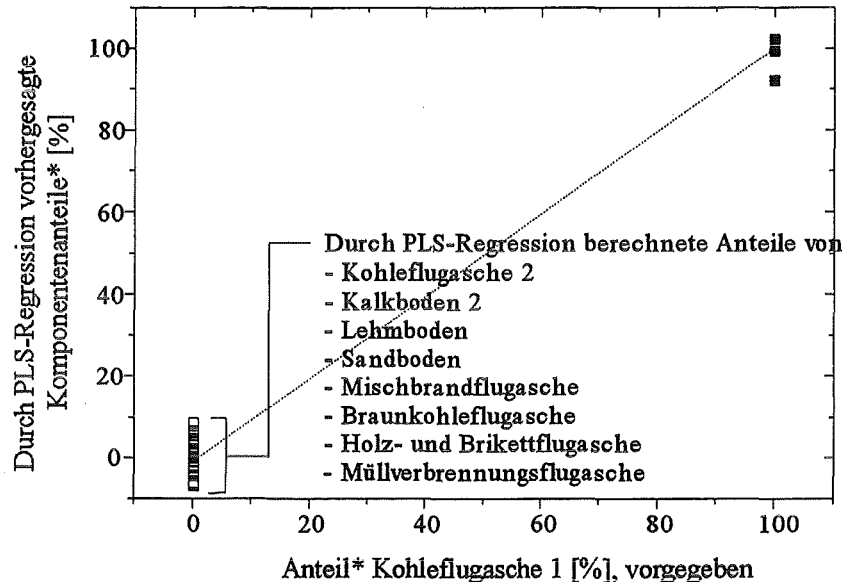


Abb. 24: Validierung des Modells zur Quantifizierung von Kohleflugasche 1.
*Anteil nach Gl. 29

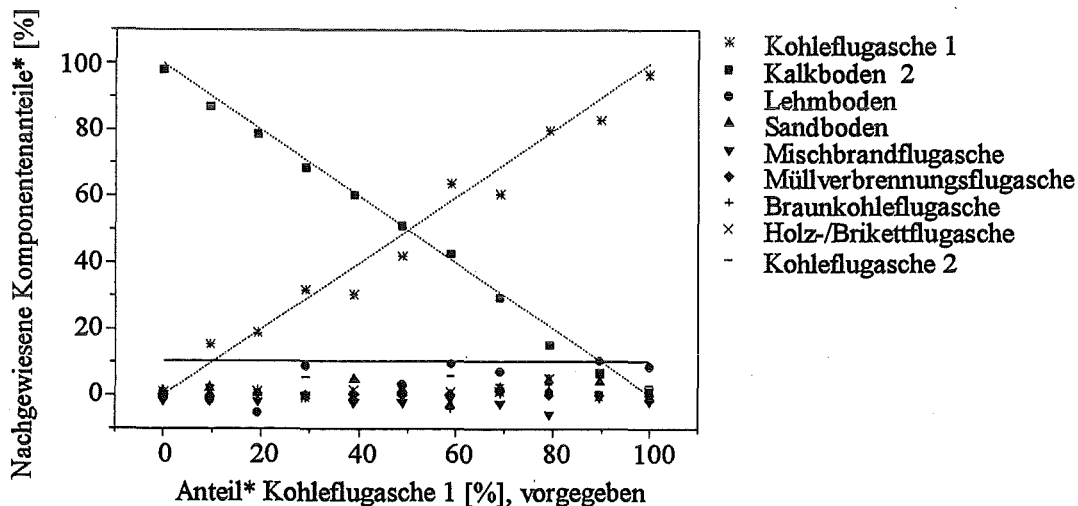


Abb. 25: Identifizierung und Quantifizierung einzelner Quellenbeiträge mit PLS-Regression.
*Anteil nach Gl. 29

Aus dem Vergleich zwischen Soll- und Ist-Werten in Abb. 25 geht hervor, daß Komponenten anhand der Elementkonzentrationen zuverlässig erkannt und quantifiziert werden können. Für die beiden Komponenten Kohleflugasche 1 und Kalkboden 2 betrug die mittlere Abweichung zwischen berechneten und vorgegebenen Teilchenanteilen 18 %. Hervorzuheben ist, daß Komponenten, die zwar als potentielle Immissionsbestandteile in Betracht gezogen worden waren, die in

den Modellmischungen jedoch nicht enthalten waren, mit maximal 10 % im Ergebnis der PLS-Regression berücksichtigt wurden. Dies bedeutet, daß Komponenten, die entsprechend dem Ergebnis der PLS-Regression Konzentrationen > 10 % aufweisen, als signifikant und somit als nachgewiesen angesehen werden können. Wie aus Abb. 25 weiter zu entnehmen ist, ermöglicht diese Methode, wie an der Unterscheidung von Kohleflugasche 1 und Kohleflugasche 2 demonstriert, Flugaschen verschiedener Emittenten nachzuweisen. So konnte Kohleflugasche 1 zuverlässig nachgewiesen und quantifiziert werden, während Kohleflugasche 2 eindeutig in Konzentrationen > 10 % ausgeschlossen werden konnte.

In Kap. 6.2.2 wurde gezeigt, daß eine Klassifikation von Quellenbeiträgen durch Auswahl geeigneter Elementsätze möglich ist. Nachfolgend wurde wie bereits für die Quantifizierung einzelner Immissionskomponenten untersucht, wie und mit welcher Genauigkeit Klassen von Immissionsbestandteilen mit PLS-Regression zu quantifizieren sind. Zu diesem Zweck wurde exemplarisch ein verallgemeinertes Kalibrationsmodell erstellt, mit dem die gleichen Mischungen wie im vorangegangenen Beispiel auf die Bestandteile der folgenden Quellenklassen untersucht werden sollten:

- Industrielle Kohleflugasche
- Haushaltsflugasche
- Müllverbrennungsflugasche
- Kalkboden
- Lehm Boden
- Sandboden

Für jede der sechs Klassen potentieller Immissionsbestandteile wurde ein eigenes Kalibrationsmodell erstellt, wobei die Elementkonzentrationen der Kohleflugaschen 2-4 als industrielle Kohleflugasche (s. Abb. 21), die der Mischbrandflugasche, der Holz- und Brikettflugasche und der Braunkohleflugasche (s. Abb. 20) als Haushaltsflugasche und die der Kalkböden 2-3 als Kalkboden vorgegeben wurden, d. h. den Kohleflugaschen 2-4 wurde beispielsweise ein Komponentenanteil von 100 % industrielle Kohleflugasche zugeordnet. Müllverbrennungsflugasche sowie Lehm- und Sandboden wurden durch jeweils eine einzige Probe repräsentiert. Um zu zeigen, daß ein Nachweis von Komponentenklassen auch anhand von allgemeinen Referenzproben möglich ist, wurden die Elementmuster von Kohleflugasche 1 und Kalkboden 2 bei der Kalibration nicht berücksichtigt. Die Berechnung der Regressionsvektoren erfolgte wie bereits am Beispiel des Nachweises der Kohleflugasche 1 beschrieben. Die $n \times m$ Elementmatrix (n Referenzproben, m Elemente) umfaßte die bereits aufgezählten Referenzproben sowie die 20 Elemente des Elementsatzes 14. Die Elemente dieses Satzes stellen eine Kombination der Elementsätze 9 und 13 zur Unterscheidung industrieller Kohleflugaschen und Bodenstäuben bzw. Haushaltsflugaschen und Bodenstäuben dar, so daß auf der Basis von Elementsatz 14 industrielle Kohleflugasche auch neben Haushaltsflugasche und Bodenstaub nachweisbar sein sollte.

C, H_C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Sr, Ba
(Elementsatz 14)

Die Berechnung der Regressionsvektoren erfolgte je nach zu bestimmender Immissionsklasse auf der Basis von 12-14 Hauptkomponenten. Die interne Validierung (s. Kap. 4.6.3) ergab für die einzelnen Kalibrationsmodelle, daß durch PLS-Regression vorhergesagte Konzentrationen signifikant sind, sofern sie größer als 10 % sind. Es mag verwundern, daß Klassen von Immissionskomponenten mit ähnlicher Genauigkeit wie einzelne Immissionskomponenten bestimmbar sind. Hinter dieser Tatsache verbirgt sich eine Stärke der PLS-Regression. Die Berechnung der Matrizes U , R und V (s. Kap. 4.6.3) erfolgt unter Einbeziehung der vorgegebenen Anteile der Immissionskomponenten (den vorgegebenen abhängigen Variablen), so daß die Datentrans-

formation bei der Faktorberechnung komplexeren Verhältnissen angepaßt werden kann [33]. Die Berechnung des Regressionsvektors erfolgt zudem auf der Basis einer optimalen Anzahl von Hauptkomponenten, so daß es möglich ist, gemeinsame Merkmale der Komponenten einer Klasse durch optimale Berechnung der Hauptkomponenten zu erfassen und Unterschiede nicht in die Berechnung des Regressionsvektors eingehen zu lassen. Dieselben Modellmischungen aus Kohleflugasche 1 und Kalkboden 2 wie im vorangegangenen Beispiel wurden mit PLS-Regression auf ihre Bestandteile untersucht, wobei deren Nachweis im vorliegenden Fall anhand von Referenzproben der gleichen Quellenklasse erfolgen sollte. Das Ergebnis ist in Abb. 26 in Form eines Soll-Ist-Vergleichs dargestellt. Die diagonalen Linien repräsentieren Übereinstimmung im Nachweis von Kohleflugasche 1 als industrielle Kohleflugasche bzw. Kalkboden 2 als Kalkboden. Alle Komponenten bzw. Komponentenklassen außer den industriellen Kohleflugaschen und den Kalkböden sollten im Ergebnis der PLS-Regression mit einem Wert von 0 berücksichtigt werden. Die horizontale Linie kennzeichnet den maximalen Wert von 10 %, mit dem diese Komponenten im Ergebnis der PLS-Regression tatsächlich Berücksichtigung fanden.

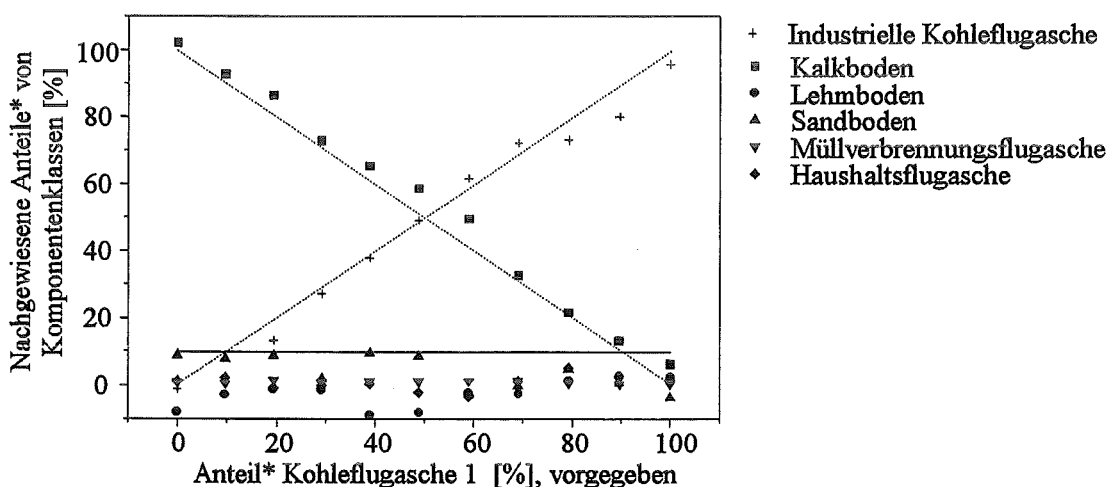


Abb. 26: Identifizierung und Quantifizierung von Immissionsbestandteilen mit PLS-Regression anhand allgemeiner Referenzproben.

*Anteil nach Gl. 29

Aus Abb. 26 ist ersichtlich, daß eine Identifizierung von Quellenbeiträgen auch anhand allgemeiner Vergleichssubstanzen durchgeführt werden kann. Für die beiden Komponenten Kohleflugasche 1 und Kalkboden 2 betrug die mittlere relative Abweichung zwischen berechneten und vorgegebenen Konzentrationen $\pm 20\%$. Komponentenklassen, die zwar als potentielle Immissionsbestandteile in Frage kamen, jedoch nicht in den untersuchten Modellmischungen enthalten waren, wurden mit maximal 10 % berücksichtigt. Dieses Ergebnis bildet die Grundlage für eine Identifizierung und Quantifizierung von Immissionsbestandteilen in Außenluftaerosolen.

Schuricht [22] konnte bei Aerosolpartikelanalysen organische Komponenten, anorganische Komponenten in Form von Flugaschen oder Bodestaub sowie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ identifizieren. In Anlehnung an diese Ergebnisse sollten Kalibrationsmodelle erstellt werden, die eine Quantifizierung dieser Komponenten ermöglichen sollten. Es wurde versucht, Ruße und biogene Blattstäube neben Flugaschen, Bodestäuben, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und zusätzlich auch NH_4NO_3 einer Quantifizierung durch PLS-Regression zugänglich zu machen. Bei der Validierung zeigte sich jedoch, daß eine gleichzeitige Quantifizierung dieser Immissionsklassen nicht möglich war. Wurden statt dessen alle Ruße und biogenen Blattstäube als eine Klasse zusammengefaßt, so ergab die interne Validierung (s. Kap. 4.6.3) für die einzelnen Kalibrationsmodelle, daß durch PLS-Regression vorhergesagte Konzentrationen signifikant sind, sofern sie größer als 9 % sind. Die in der Kalibration berechneten Regressionsvektoren wurden an Modellmischungen aus Kohleflugasche 1

und Verkehrsruß getestet. Die Kohleflugasche 1 sollte als industrielle Kohleflugasche, der Verkehrsruß als Organik (Ruße und biogene Blattstäube) quantitativ erfaßt werden. Um wiederum zu demonstrieren, daß der Nachweis dieser Komponenten anhand allgemeiner Referenzproben gelingt, wurden Verkehrsruß und Kohleflugasche 1 nicht bei der Kalibration berücksichtigt. Als Elementmuster dienten die Elemente des Elementsatzes 13 zur Unterscheidung industrieller Kohleflugaschen und mineralischer Bodenstäube. Zusätzlich wurde in den Elementsatz H_C aufgenommen, das typisch für organische Komponenten ist und somit eine zusätzliche Unterscheidung zwischen organischen Komponenten in Form von Rußen und biogenen Blattstäuben sowie anorganischen Komponenten wie Flugaschen und Bodenstäuben ermöglicht. Die Berechnung der einzelnen Regressionsvektoren erfolgte je nach zu bestimmender Immissionsklasse auf der Basis von 11-13 Hauptkomponenten mit den Elementen des Elementsatzes 15.

C, H_C , N, O, Na, Al, Si, P, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Zn (Elementsatz 15)

Das Ergebnis der PLS-Regression ist in Abb. 27 als Funktion des vorgegebenen Anteils an Verkehrsruß dargestellt. Die diagonalen Linien repräsentieren Übereinstimmung im Nachweis von Verkehrsruß als Organik bzw. Kohleflugasche 1 als industrielle Kohleflugasche, die horizontale Linie kennzeichnet den maximalen Wert von 9 %, mit dem Komponenten, die nicht in den untersuchten Modellmischungen enthalten waren, durch PLS-Regression quantifiziert wurden. Die beiden Komponenten Verkehrsruß und Kohleflugasche 1 wurden mit einer mittleren Abweichung von ± 25 % nachgewiesen.

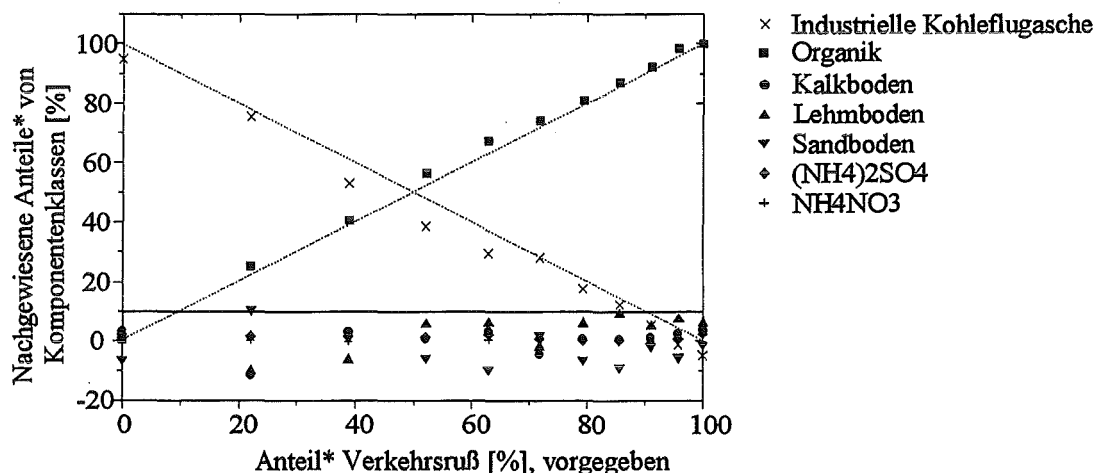


Abb. 27: Identifizierung und Quantifizierung von Immissionsbestandteilen mit PLS-Regression anhand allgemeiner Referenzproben

*Anteil nach Gl. 29

An drei Beispielen konnte gezeigt werden, daß Immissionsbestandteile individueller Quellen sowie ganze Klassen potentieller Immissionsbestandteile durch PLS-Regression quantitativ nachweisbar sind. Liegen spezielle Referenzproben, z. B. Filterstäube eines zu identifizierenden Emittenten vor, können diese in komplexen Mischungen in Anteilen > 10 % nachgewiesen werden. Als Muster werden hierbei alle mit SNMS nachweisbaren Elemente verwendet. Bei der Kalibration können bis zu 10 Immissionsbestandteile erfaßt werden. Der Nachweis ganzer Klassen potentieller Immissionskomponenten wird auf der Basis allgemeiner Referenzproben durchgeführt, was in zweierlei Hinsicht vorteilhaft ist. Man wird beim Nachweis potentieller Emittenten unabhängig von Vergleichsproben individueller Quellen, zudem schränkt man durch Vorgabe einiger weniger Klassen von Immissionskomponenten die Anzahl zu kalibrierender Komponenten ein, so daß die Variablenzahl (Zahl der Elemente) in der Regel größer als die Anzahl nachzuweisender Komponenten ist, was eine Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit multivariater Regressionsmethoden ist. Als Variablen wurden die in Kap. 6.2.2 erarbeiteten Elementsätze verwendet, von

deren Umfang es abhängt, wie viele Klassen von Immissionskomponenten gleichzeitig modelliert werden können. Experimentelle Prüfungen sowie die beiden Beispiele zeigten, daß in der Regel 6-7 Klassen von Immissionskomponenten bestimmbar sind. Da diese Anzahl jedoch auch von der Art der nachzuweisenden Komponentenklassen abhängt, können keine allgemein gültigen Aussagen getroffen werden. Wie das letzte Kalibrationsmodell verdeutlichte, können organische Komponenten zwar als Gesamtheit gleichzeitig mit Flugaschen und Bodestäuben kalibriert werden, ein verfeinerter Nachweis von Rußen und biogenen Blattstäuben ist jedoch nicht möglich. Da somit nicht beliebige Kombinationen von Immissionskomponenten durch PLS-Regression nachweisbar sind, muß jedes Modell in einem Validierungsschritt auf seine Nachweiszuverlässigkeit überprüft werden.

6.3. Herkunftsbestimmung mit Hilfe von SIMS-Daten

Die massenspektrometrische Analyse von molekularen Sekundärionen ermöglicht die Charakterisierung chemischer Verbindungen [20, 21] und stellt somit eine ideale Ergänzung zur Herkunftsbestimmung auf der Basis von Elementkonzentrationen dar. Anhand von Elementmustern lassen sich zwar Ruße und biogene Blattstäube unterscheiden, versucht man, diese Komponenten anhand von Elementmustern mit PLS-Regression quantitativ nachzuweisen, so ist dies jedoch nicht möglich (s. Kap. 6.2.3). Somit müssen einer verfeinerten Charakterisierung organischer Aerosolkomponenten weitere Informationen zugrunde gelegt werden. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob eine Differenzierung zwischen verschiedenen Rußen bzw. Rußen und biogenen Blattstäuben mit Hilfe von Verbindungsinformation möglich ist. Hierzu eignet sich vor allem die Analyse negativer und positiver Sekundärionen, da in ihren Massenspektren eine Vielzahl molekularer Ionen, auch als Clusterionen bezeichnet, auftreten. Die massenspektrometrische Analyse negativer Sekundärionen wird nachfolgend als nSIMS, die der positiven Sekundärionen als pSIMS bezeichnet. Die Clusterionen entstehen hauptsächlich aus Atomen, die nur wenige Bindungslängen voneinander entfernt sind und repräsentieren somit ihre unmittelbare chemische Umgebung im Festkörper. So wurde untersucht, ob Ruße anhand spezifischer Clusterionen unterschieden werden können, und inwieweit diese Unterscheidung durch andere kohlenstoffhaltige Verbindungen wie z. B. biogene Blattstäube und Kalkboden beeinflusst wird. Nachfolgende Betrachtungen beziehen sich, soweit nichts anderes vermerkt ist, auf die Analyse negativer Sekundärionen. Die Spektren der positiven Sekundärionen sind bezüglich einer Charakterisierung organischen Materials von geringer Aussagekraft, da die Signale signifikanter Kohlenstoffclusterionen von intensiven Metall- und Metalloxidsignalen überlagert werden. Die Intensitätssignale einer bestimmten Masse werden nachfolgend mit dem Symbol $I(\text{Masse})$ bezeichnet, wobei die Masse in D (Dalton) angegeben wird.

6.3.1. Statische oder dynamische Beschußbedingungen ?

Unter Ionenbeschuß wird die Oberfläche des Targets chemisch verändert, wobei der Destruktionsgrad der Targetoberfläche mit zunehmender Primärstromdichte i_p steigt. SIMS-Analysen bei kleinen Primärstromdichten ($i_p < 10 \text{ nA/cm}^2$), im sogenannten statischen Betriebsmodus, erlauben die Analyse einer annähernd unbeschädigten Oberfläche. Unter statischen Analysenbedingungen werden aufgrund der geringen Oberflächendestruktion große Molekülfragmente in hoher Intensität emittiert, was vor allem für die Analyse organischer Substanzen vorteilhaft ist. In der Literatur werden eine Vielzahl von Charakterisierungen organischer Substanzen mit statischem SIMS beschrieben [52, 53, 54]. Bei solch geringen Stromdichten findet jedoch nur ein geringer Materialabtrag statt, so daß diese Methode nur die Zusammensetzung der obersten Atomlagen des Festkörpers analysiert. Will man auch tiefere Regionen untersuchen, muß man dynamischen Beschußbedingungen ($i_p > 10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$) einsetzen. Bei hoher Beschußstromdichte ist die Bildungswahrscheinlichkeit großer Clusterionen wesentlich geringer und es werden vermehrt bi- oder triatomare Clusterionen emittiert. In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß auch mit Hilfe kleiner Clusterionen auf die ursprüngliche Struktur des Festkörpers zurückgeschlossen werden kann [21, 22, 55]. Es wurde sowohl für statischen als auch für dynamischen Beschuß untersucht, ob aus Sekundärionenmassenspektren der herkunftsspezifischen Referenzproben charakteristische Signalmuster entnommen werden können, die unter dem Aspekt der Herkunftsbestimmung interessant sind.

Statische Beschußbedingungen:

Die herkunftsspezifischen Referenzproben wurden unter annähernd statischen Bedingungen (Ar^+ , 5 keV, 20 nA/cm²) mit nSIMS analysiert. Die Meßzeit betrug für jede Analyse 120 s, so daß gewährleistet war, daß die Probenoberfläche während der Analyse nur geringfügig beschädigt wurde. Eine Auswertung dieser Messungen ergab jedoch, daß die Spektren der verschiedenen Substanzen sehr ähnlich waren. Um die Ursache für dieses Verhalten festzustellen, wurde eine pulverisierte Graphitprobe nach unterschiedlicher Vorbehandlung unter annähernd statischen Beschußbedingungen (Ar^+ , 5 keV, 20 nA/cm²) analysiert. Jede der nachfolgend beschriebenen Messungen 1-4 erfolgte an derselben Probe, jedoch an einer jeweils ungesputterten Stelle der Probenoberfläche. Die Spektren der Messungen 1-4 sind in den Abbildungen 28-31 dargelegt.

Messung 1: Die Graphitprobe wurde standardmäßig präpariert, ins Ultrahochvakuum (UHV) eingeschleust und mit nSIMS analysiert.

Messung 2: Nach Messung 1 wurde dieselbe Probe im UHV ca. 30 min auf 600 °C erhitzt, um sie von flüchtigen Oberflächenkontaminationen zu reinigen. Anschließend wurde sie nach einer Abkühlzeit von 60 min erneut mit SIMS analysiert.

Messung 3: Die Probe wurde nach Messung 2 ungefähr 1 h der Atmosphäre ausgesetzt, ins UHV eingeschleust und erneut unter identischen Bedingungen wie Messung 1 analysiert.

Messung 4: Nach Messung 3 wurde die Probe im UHV wiederum 30 min auf 600 °C erhitzt und nach 60 min Abkühlzeit ohne vorherige Atmosphärenexposition analysiert.

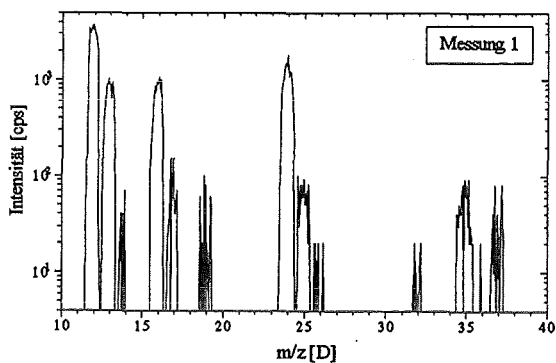


Abb. 28: nSIMS-Spektrum von Graphit (Beschußparameter: Ar^+ , 5 keV, 20 nA/cm²).
Messung 1, unbehandelte Probe.

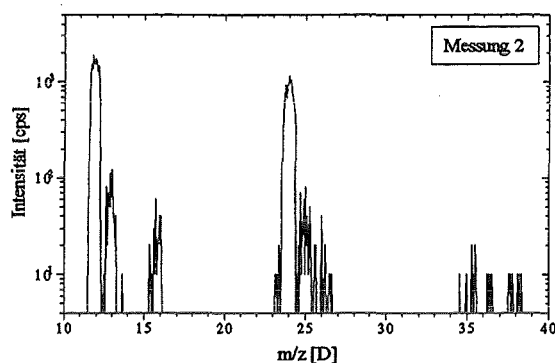


Abb. 29: nSIMS-Spektrum von Graphit (Beschußparameter: Ar^+ , 5 keV, 20 nA/cm²).
Messung 2, Probe zuvor auf 600°C erhitzt.

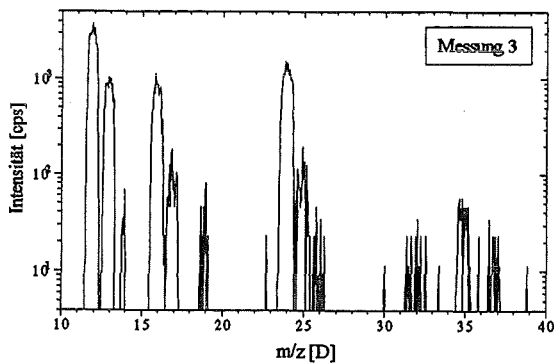


Abb. 30: nSIMS-Spektrum von Graphit (Beschußparameter: Ar^+ , 5 keV, 20 nA/cm²).
Messung 3, Probe nach dem Ausheizen ca. 1 h der Atmosphäre ausgesetzt.

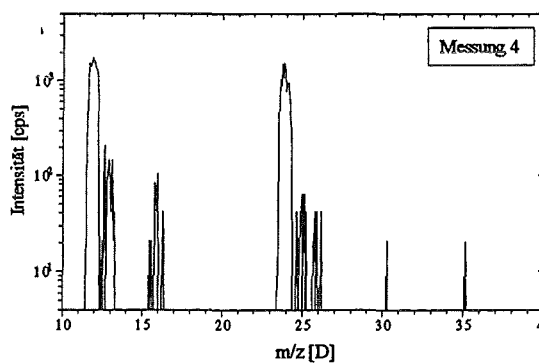


Abb. 31: nSIMS-Spektrum von Graphit (Beschußparameter: Ar^+ , 5 keV, 20 nA/cm²).
Messung 4, Probe zuvor auf 600°C erhitzt und ohne Atmosphärenexposition gemessen.

Die Messungen vor und nach dem Erhitzen der Graphitprobe zeigen deutliche Unterschiede. Die Messungen 1 und 3 weisen wesentlich höhere Intensitäten an CH^- (13 D), O^- (16 D) und Cl^- (35 und 37 D) als die Messungen 2 und 4 auf. Intensitäten der Fragmente OH^- (17 D), F^- (19 D) und O_2^- bzw. S^- (32 D) waren nur in den Messungen 1 und 3 detektierbar, d. h. in Messungen vor dem Ausheizen der Graphitprobe. Die Ionen O^- , OH^- und O_2^- sind typische H_2O -Fragmente, CH^- ist ein typisches Kohlenwasserstoff-Fragment, so daß sich vor dem Ausheizen offenbar adsorbierte Spuren von H_2O und Kohlenwasserstoffen auf der Probe befanden, die durch das Ausheizen zumindest teilweise entfernt wurden. Interessant ist ein Vergleich von Messung 1 und 3. Die Spektren dieser Messungen sind annähernd identisch, was bedeutet, daß die vor der Messung 2 entfernte Adsorbatschicht innerhalb von 1 h unter Atmosphärendruck neu gebildet wurde. Die Oberfläche der ausgeheizten Probe war durch den Ausheizvorgang zwar möglicherweise aktiviert, da die Spektren der Messungen 1 und 3 jedoch annähernd identisch sind, ist diese Aktivierung für die Beschaffenheit der Schicht von untergeordneter Bedeutung. Die Graphitprobe zeigt auch nach dem zweiten Ausheizen das gleiche Spektrum wie vor der Atmosphärenexposition, so daß der Ausheizvorgang reproduzierbar ist. Die Schlußfolgerung, daß die oberste Schicht der analysierten Probenoberfläche wahrscheinlich aus adsorbierten Atmosphärenbestandteilen besteht, steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung indifferenter Spektren der untersuchten Referenzproben. Substanzen, die Atmosphärendruck ausgesetzt waren, weisen offensichtlich eine Oberflächenkontaminationsschicht auf, die nicht probenspezifisch ist. Aufgrund der Oberflächensensitivität von statischem SIMS ist die herkunftsspezifische Partikelphase einer Analyse nicht zugänglich, so daß statische Beschußbedingungen für die Analyse atmosphärischer Aerosolpartikel ungeeignet sind. Die beobachteten Oberflächenkontaminationen wirken sich jedoch nicht nur bei der Analyse der Oberfläche, sondern auch bei der Volumenanalyse störend aus, da sie auch in diesem Fall in das Analysenergebnis mit eingehen.

Dynamische Beschußbedingungen:

Für die Charakterisierung komplexer Proben ist die Analyse unter dynamischen Beschußbedingungen in zwei Punkten gegenüber der unter statischen von Vorteil:

- Eine eventuell vorhandene Kontaminationsschicht kann vor der Analyse abgetragen werden und beeinträchtigt somit das Analysenergebnis nicht.
- Bei der Analyse komplexer Proben sind die Möglichkeiten von Signalüberlagerungen so vielfältig, daß die Zuordnung größerer molekularer Aggregate zu den gemessenen Signalen unmöglich ist. Bei der Probencharakterisierung ist man somit auf die Auswertung kleiner Clusterionen angewiesen, die unter dynamischem Beschuß bevorzugt gebildet werden und unter diesen Bedingungen höhere Intensitäten als unter statischem Beschuß aufweisen. Hohe Intensitäten probenspezifischer Signale bedeuten ein günstiges Signal-Untergrundverhältnis und sind somit vorteilhaft für eine gute Reproduzierbarkeit von Meßwerten.

Für eine zuverlässige und reproduzierbare Verbindungscharakterisierung mit SIMS muß wie bei der Elementquantifizierung mit SNMS gewährleistet sein, daß die untersuchten Signalverhältnisse während der Messung zeitlich konstant sind, das heißt, daß sich die Probe im Sputtergleichgewicht befindet. Weisen die Intensitätssignale zeitlich konstante Verhältnisse auf, so sind auch die Konzentrationsverhältnisse in der Probe über den analysierten Tiefenbereich konstant. Wie die Untersuchungen mit statischem SIMS zeigten, muß zudem vor der Analyse eine eventuell vorhandene Kontaminationsschicht abgetragen werden, da diese die Herkunftsbestimmung beeinträchtigen könnte. Um zu überprüfen, nach welcher Sputterzeit sich zeitlich konstante Probensignale einstellen, wurden von den in Kap. 5.2 aufgelisteten Referenzproben Intensitäts-Zeit-Profile aufgenommen. Exemplarisch ist in Abb. 32 das Intensitäts-Zeit-Profil eines Verkehrsrußes dargestellt. Dieses Profil zeigt, daß zwei Typen von Intensitätssignalen vorliegen.

Zum einen probenspezifische Signale von z. B. C_n^- -Clustern, zum anderen Signale, die von Verunreinigungen der Trägerfolie verursacht werden, wie z. B. Signale von O_2^- und InO^- . Die probenspezifischen Signale weisen nach der Einstellung des Sputtergleichgewichts nach 300 s konstante Signalverhältnisse auf. Die Verläufe der probenfremden Signale (z. B. O_2^- und InO^-) sind zwar untereinander nach ca. 500 s konstant, sie verlaufen jedoch nicht parallel zu probenspezifischen Signalen. Analysiert man eine reine Trägerfolie, so beobachtet man auch hier den charakteristischen Abfall der Intensitäten von O_2^- und InO^- , so daß wahrscheinlich eine Oxidschicht auf der Trägerfolie für diese Intensitätsverläufe verantwortlich ist. Diese Folgerung steht auch in Übereinstimmung mit SNMS-Tiefenprofilen (s. Abb. 11). Um die SIMS-Messungen bei möglichst konstanten Probensignalen und unter möglichst geringem Einfluß von Fremdsignalen durchzuführen, wurden alle untersuchten Proben vor der eigentlichen massenspektrometrischen Analyse 600 s vorgespüttet. Als Meßzeit wurden Zeiten zwischen 1000 und 2000 s gewählt, so daß die ermittelten Signalintensitäten auf einem repräsentativen Tiefenbereich von 250-500 nm basieren, wenn man einen Tiefenvorschub von 0.25 nm/s annimmt. Der verwendete Tiefenvorschub stellt einen Mittelwert aus experimentellen Arbeiten von Schuricht [21] und Bentz [22] dar.

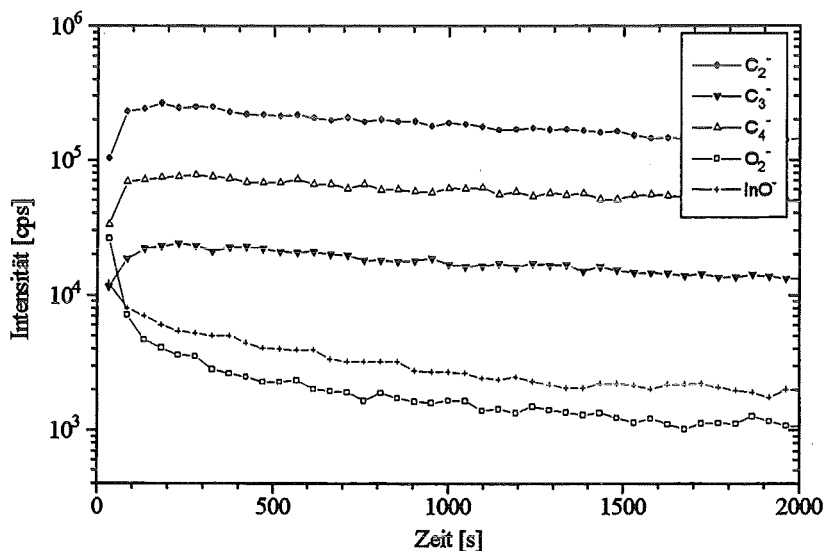


Abb. 32: Intensitäts-Zeit-Profil von Verkehrsruß (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, 100 $\mu A/cm^2$).

6.3.2. Eigenschaften von nSIMS-Spektren

Zur Charakterisierung organischer Immissionsbestandteile ist es notwendig, Aussagen über chemische Eigenschaften des in diesen Bestandteilen enthaltenen Kohlenstoffs treffen zu können. Die nSIMS-Spektren organischer Substanzen weisen unter anderem Intensitätssignale bi- oder triatomarer Clusterionen auf, die eine Charakterisierung der Gerüststruktur sowie eine Charakterisierung funktioneller Gruppen organischer Substanzen ermöglichen [21]. In der vorliegenden Arbeit sollten besonders Ruße näher charakterisiert werden.

In den Spektren von Rußen (s. Abb. 33) treten atomare Signale wie zum Beispiel C^- , N^- , O^- , F^- , Cl^- auf. Interessanter für eine Probencharakterisierung sind jedoch Clusterionen, die als homonukleare und heteronukleare Aggregate auftreten. Alle Elemente bis auf C bilden unter dynamischem Beschuß neben atomaren Ionen höchstens bi- und triatomare homonukleare Clusterionen, wobei die Intensität dieser Clusterionen mit steigender Atomzahl drastisch sinkt. Kohlenstoff bildet die Clusterionen C_n^- , wobei für n Werte ≤ 15 beobachtet werden. Das C_2^- -Cluster weist die höchste Intensität aller C_n^- -Cluster auf und ist in organischen Proben erheblich größer als das

atomare C⁻-Signal. Die Clusterionen mit $n > 2$ zeigen fallende Intensitäten, als Besonderheit fällt jedoch auf, daß C_n⁻-Cluster mit geradzahligem n verhältnismäßig hohe Intensitäten aufweisen. Neben diesen homonuklearen Clustern werden heteronukleare Cluster wie zum Beispiel C_nH⁻, C_nH₂⁻, C_nN⁻ und C_nO⁻ beobachtet, wobei n wie auch bei den homonuklearen Clustern Werte bis zu 15 annehmen kann. Intensive Fremdsignale werden durch die Trägerfolie (O⁻, InC⁻, InO⁻), die Probenblende (TaC⁻, TaO⁻) sowie Anlagenbauteile aus Al₂O₃ und SiO₂ (AlO⁻, AlO₂⁻, SiO₂⁻, SiO₃⁻) hervorgerufen.

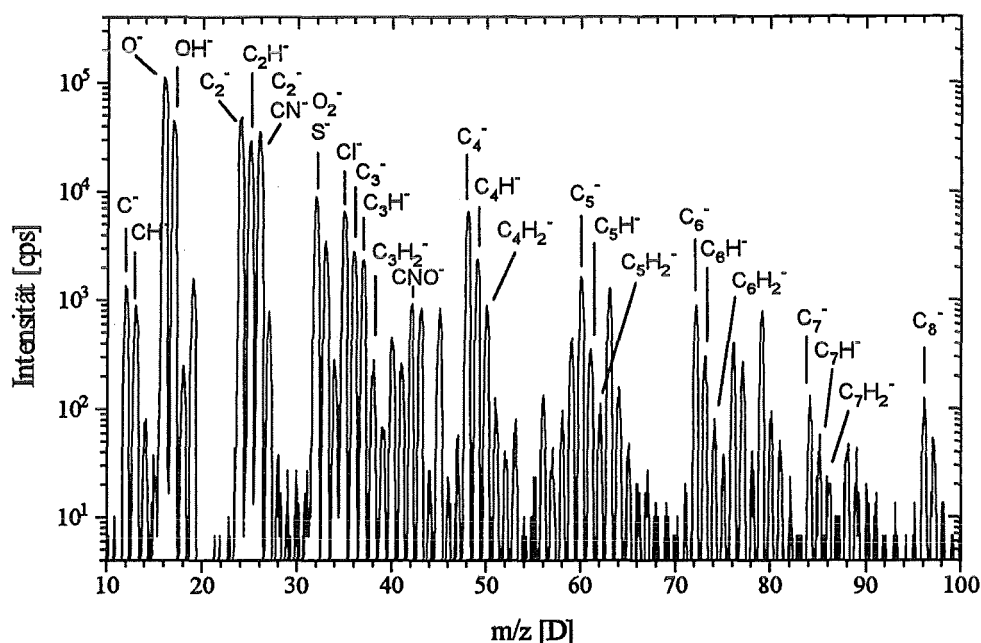


Abb. 33: nSIMS-Spektrum von Dieselruß 1 (Beschuß: Ar⁺, 5 keV, 100 μ A/cm²). Die Signalzuordnung berücksichtigt nur die wichtigsten Sekundärionen, zudem wurde jeweils nur das häufigste Isotop einer Spezies benannt.

6.3.3. Kriterien für die Auswahl von Signalen

Ziel der SIMS-Untersuchungen war es, Signale zu selektieren, die eine Unterscheidung verschiedener Rußarten ermöglichen. Gleichzeitig sollten diese Signale eine Differenzierung von Rußen und biogenen Blattstäuben als wichtigen Immissionsbestandteilen in atmosphärischen Aerosolen gewährleisten. Ruße und biogene Blattstäube sind rein organische Matrices, so daß eine Unterscheidung auf der Basis homogener und heterogener, kohlenstoffhaltiger Cluster eine selektive Charakterisierung organischer Spezies auch in komplexen Mischungen wie Aerosolpartikeln ermöglichen sollte.

Der massenspektrometrische Nachweis mit einem Quadrupol hat den Nachteil einer geringen Massenauflösung, so daß einzelne Signale mehrere Clusterionen gleicher Masse repräsentieren können. Für einen selektiven Nachweis organischer Komponenten muß somit gewährleistet sein, daß Intensitätssignale frei von Überlagerungen anorganischer Clusterionen sind oder wenn Signale überlagert sind, daß die Überlagerungen quantitativ berücksichtigt werden können. Die Vorgehensweise, nur sehr wenige, dafür selektive Signale auszuwerten, hat den Vorteil, daß nur carbonathaltige Komponenten, wie z. B. kalkhaltige Bodenstäube, die Charakterisierung organischer Aerosolkomponenten beeinträchtigen können. Anorganische Komponenten, deren Clusterionen bei der Auswahl selektiver Intensitätssignale berücksichtigt werden müssen, sind

hauptsächlich Oxide, Nitrate, Sulfate und Carbonate. In Tab. 15 sind Intensitätssignale wichtiger kohlenstoffhaltiger Clusterionen aufgeführt. Bei deren Benennung sind Überlagerungen durch Sekundärionen organischer und anorganischer Komponenten berücksichtigt. Da die Anzahl möglicher Signalüberlagerungen insbesondere bei hohen Massen enorm ist, wurde die Auswahl möglicher Elemente bei der Benennung organischer Verbindungen auf H, C, N, O, S und Cl beschränkt, die maximale Anzahl an Wasserstoffatomen pro Clusterion wurde auf zwei festgesetzt. Die aufgeführten Überlagerungsmöglichkeiten durch anorganische Komponenten erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit, dazu sind die theoretischen Möglichkeiten zu vielfältig. Die angegebenen Überlagerungsmöglichkeiten beruhen zum Teil auf eigenen Messungen, zum Teil wurde auf Literaturspektren zurückgegriffen [56, 77].

Tab. 15: Typische Molekülionen organischer Verbindungen sowie mögliche Überlagerungen durch Clusterionen anorganischer Verbindungen. Den in Klammern angegebenen Sekundärionen kommt nur theoretische Bedeutung zu, sie treten in SIMS-Spektren so gut wie nicht auf.

Intensitätssignal	Mögliche Sekundärionen organischer Verbindungen	Mögliche Überlagerungen durch Sekundärionen anorganischer Verbindungen.	Anorganische Verbindungen als Quelle anorganischer Sekundärionen
I(12 D)	C^-	C^-	Carbonate
I(13 D)	CH^-	CH^-	Carbonate, Hydrogencarbonate
I(14 D)	CH_2^- , N^-	N^-	Nitrate, Ammoniumverbindungen
I(24 D)	C_2^-	$^{26}Mg^-$	Mg-Verbindungen
I(25 D)	C_2H^-	$^{25}Mg^-$	Mg-Verbindungen
I(26 D)	$C_2H_2^-$, CN^-	$^{26}Mg^-$	Mg-Verbindungen
I(36 D)	C_3^-	$^{24}MgC^-$	$MgCO_3$
I(37 D)	C_3H^- , $^{37}Cl^-$	$^{37}Cl^-$, $^{25}MgC^-$	Chloride, $MgCO_3$
I(38 D)	$C_3H_2^-$, C_2N^-	$^{26}MgC^-$	$MgCO_3$
I(40 D)	CN_2^- , C_2O^- , $NC_2H_2^-$	$NaOH^-$, $^{24}MgO^-$	Natriumverbindungen Magnesiumverbindungen Magnesiumverbindungen
I(42 D)	N_3^- , CNO^- , $N_2CH_2^-$, $OC_2H_2^-$	$^{26}MgO^-$	Magnesiumverbindungen Magnesiumverbindungen
I(48 D)	C_4^- , O_3^- , SO^- , $^{35}ClCH^-$	SO^-	Sulfate
I(49 D)	C_4H^- , O_3H^- , SOH^- , $^{35}ClCH_2^-$, $(^{35}ClN^-)$, $^{37}ClC^-$	SOH^-	Sulfate, Hydrogensulfate
I(50 D)	$C_4H_2^-$, $(O_3H_2^-)$, SOH_2^- , $^{35}ClCH_2^-$, $(^{35}ClNH^-)$, $^{37}ClCH^-$	SOH_2^-	Sulfate, Hydrogensulfate
I(60 D)	C_5^- , $N_2O_2^-$, N_2S^- , CO_3^- , COS^- , $^{35}ClC_2H^-$, $(N_3OH_2^-)$	SiO_2^- , CO_3^-	Silikate, Carbonate
I(61 D)	C_5H^- , $N_2O_2H^-$, N_2SH^- , CO_3H^- , $COSH^-$, $^{35}ClC_2H_2^-$, $^{35}ClCN^-$, $^{37}ClC_2^-$	SiO_2H^- , CO_3H^- , (ScO^-)	Silikate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Scandiumverbindungen
I(62 D)	$C_5H_2^-$, $N_2O_2H_2^-$, $N_2SH_2^-$, $CO_3H_2^-$, $COSH_2^-$, $^{35}ClCNH^-$, $^{37}ClC_2H^-$, NOS^- , NO_3^-	$SiO_2H_2^-$, $CO_3H_2^-$, NO_3^-	Silikate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitrate

Die Intensitätssignale I(12 D) und I(13 D) repräsentieren die Sekundärionen C^- und CH^- , die beim Sputtern organischer Komponenten sowie Carbonaten und Hydrogencarbonaten auftreten. Nach [21] ermöglicht das Intensitätsverhältnis $I(12 D)/I(24 D)$ eine Differenzierung von Carbonaten und organischem Kohlenstoff, das Verhältnis $I(13 D)/I(24 D)$ eine Charakterisierung organischer Komponenten entsprechend ihrem Wasserstoffgehalt. Die Intensität I(14 D) kann durch CH_2^- und N^- hervorgerufen werden. Da Aerosolpartikel oftmals Nitrate und Ammoniumverbindungen enthalten, ist das Signal I(14 D) ungeeignet für eine Spezifikation organischer Komponenten in Aerosolpartikeln. Das Signal I(24 D) kann theoretisch die Sekundärionen C_2^- und Mg^- repräsentieren. In [21] wurde nachgewiesen, daß das C_2^- -Clusterion ein universeller Indikator für organische Substanzen ist. Durch Vergleichsmessungen von MgO konnte gezeigt werden, daß das Mg^- -Ion praktisch nicht gebildet wird und I(24 D) somit fast ausschließlich C_2^- repräsentiert. Analoges gilt für I(25 D) und I(26 D). Das Signal I(25 D) stellt ausschließlich das Clusterion C_2H^- dar. Als mögliche Clusterionen der Masse 26 kommen $C_2H_2^-$ und CN^- in Betracht, wobei beide Ionen interessant für eine Charakterisierung organischer Komponenten sind. Überlagerungen der Signalintensitäten I(24 D), I(25 D) und I(26 D) durch Sekundärionen anorganischer Komponenten ($^{24,25,26}Mg$) sind von untergeordneter Bedeutung, so daß diese sehr selektiv für organische Komponenten sein sollten. Ähnliches gilt für das Intensitätssignal I(36 D). Dieses repräsentiert überlagerungsfrei das C_3^- -Clusterion, während das Signal I(37 D) durch C_3H^- und Cl^- hervorgerufen wird. Die Überlagerung durch Cl^- ist sehr problematisch, da Chlor in allen Proben zumindest als Spur enthalten ist. Das Cl^- -Ion ruft aufgrund seiner hohen Ionisierungswahrscheinlichkeit schon in geringen Konzentrationen sehr hohe Signalintensitäten hervor, so daß das Signal I(35 D) für die Charakterisierung organischer Komponenten unbrauchbar ist. Dem Signal I(38 D) liegen die Clusterionen $C_3H_2^-$ und C_2N^- zugrunde. Das Intensitätssignal I(40 D) repräsentiert neben organischen Clusterionen die Ionen $NaOH^-$ und $^{24}MgO^-$, die beide in hohen Intensitäten in den Spektren sauerstoffhaltiger Natrium- und Magnesiumsalze auftreten. Da derartige Verbindungen in nicht unerheblichen Mengen in Aerosolpartikeln beobachtet wurden (z. B. nitriertes Meersalz), ist das Signal I(40 D) nicht selektiv für organische Substanzen. Organische Clusterionen der Masse 42 D werden durch das Cluster $^{26}MgO^-$ überlagert. Mit Hilfe des ausgeprägten Isotopenmusters von Mg kann diese Überlagerung jedoch quantitativ erfaßt werden. Das Signal I(48 D) repräsentiert die Clusterionen C_4^- , $^{35}ClCH^-$, SO^- und O_3^- . Das C_4^- -Ion ist typisch für organische Komponenten, das SO^- -Signal für Sulfate. Die Clusterionen $^{35}ClCH^-$ sowie O_3^- treten bei der Analyse chlororganischer Verbindungen bzw. sauerstoffhaltiger Verbindungen auf. Die Intensitäten dieser Signale sind jedoch gering, so daß diesen Überlagerungen nur geringe Bedeutung zukommt. Zudem treten chlororganische Verbindungen in Aerosolpartikeln nicht oder nur in Spuren auf. Hinsichtlich der Signalintensität I(48 D) ist zu berücksichtigen, daß Alkali- und Erdalkalihalogenide sehr einheitliche Intensitätsverhältnisse von $I(48 D)/I(32 D)$ aufweisen [57], so daß die Überlagerung des C_4^- -Signals durch SO^- quantitativ berücksichtigt werden kann. Entsprechend repräsentieren die Signale I(49 D) und I(50 D) hauptsächlich die Fragmente C_4H^- und SOH^- bzw. $C_4H_2^-$, C_3N^- und SOH_2^- . Für die Signale der Massen $> 49 D$ werden mögliche Überlagerungen so vielfältig, daß deren Auswertung vor allem bei der Analyse vollkommen unbekannter Proben zu viele Unwägbarkeiten beinhaltet. Die nachfolgend aufgeführten Signale (SIMS-Signalsatz 1) versprechen eine selektive Differenzierung zwischen verschiedenen organischen Immissionsbestandteilen, was im folgenden näher untersucht wurde.

I(12 D), I(13 D), I(24 D), I(25 D), I(26 D), I(36 D), I(38 D), I(42 D), I(48 D)
(SIMS-Signalsatz 1)

Mit Hilfe eines Flugzeitmassenspektrometers TOF-SIMS III wurden mit freundlicher Unterstützung der Universität Münster hochaufgelöste Spektren von Anthracen aufgenommen und die einzelnen Peaks soweit als möglich identifiziert. Anthracen wurde gewählt, da es als kondensierte organische Verbindung eine ähnliche Stöchiometrie wie Ruße aufweist. Den Spektren kann

entnommen werden, daß die Intensitätssignale I(12 D), I(13 D), I(24 D), I(25 D) sowie I(36 D) (s. Abb. 35) eindeutig den Clusterionen C^- , CH^- , C_2^- , C_2H^- bzw. C_3^- zugeordnet werden können. Das Intensitätssignal I(48 D) besteht aus zwei gut aufgelösten Peaks, die die beiden Ionen C_4^- und SO^- repräsentieren (s. Abb. 34). Das SO^- -Ion verwundert im ersten Augenblick, wenn man jedoch in Betracht zieht, daß Anthracen durch Dehydrierung mit Schwefel synthetisiert werden kann [58], ist das Vorhandensein eines SO^- -Peaks ein Ausdruck für die Empfindlichkeit sekundärmassenspektrometrischer Methoden. Die Intensitätssignale I(26 D), I(38 D) und I(42 D) stellen sich als überlagerte Peaks mehrerer Clusterionen dar, wobei die Auflösung des Massenspektrometers nicht ausreicht, die einzelnen Peaks exakt aufzulösen und den entsprechenden Molekülionen zuzuordnen. Es konnte den Peaks jedoch entnommen werden, daß die Intensitätssignale I(26 D) und I(38 D) jeweils eine Überlagerung zweier Peaks darstellten, wobei nur die Fragmente CN^- und $C_2H_2^-$ bzw. C_2N^- und $C_3H_2^-$ in Betracht kamen. Das Intensitätssignal I(42 D) erschien als stark verbreiteter Peak. Der Lage und der Breite des Peaks war zu entnehmen, daß dieser eine Überlagerung von mindestens drei Einzelpeaks darstellte, die jedoch nicht näher aufgelöst bzw. identifiziert werden konnten.

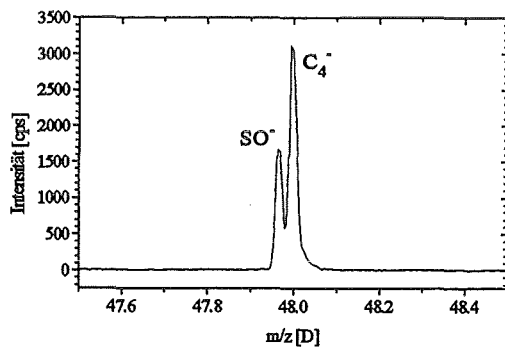


Abb. 34: Hochaufgelöster Peak des Intensitätssignals I(48 D) eines Spektrums von Anthracen (Beschußparameter: Ga, 30 keV, 10 A/cm²).

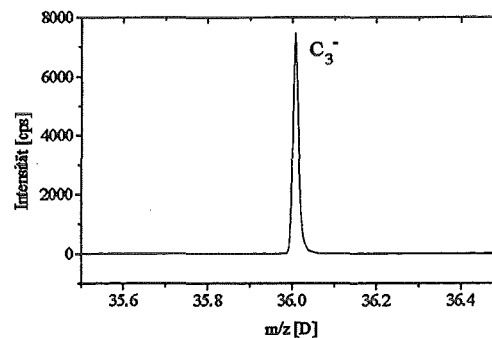


Abb. 35: Hochaufgelöster Peak des Intensitätssignals I(36 D) eines Spektrums von Anthracen (Beschußparameter: Ga, 30 keV, 10 A/cm²).

6.3.4. Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben

Für eine grobe Charakterisierung organischer Immissionsbestandteile ist es wichtig, zwischen Rußen, als den wichtigsten anthropogenen, organischen Immissionsbestandteilen, und biogenen Blattstäuben, als den wichtigsten natürlichen, organischen Immissionsbestandteilen, unterscheiden zu können. Es wurde untersucht, ob die Signale des SIMS-Signalsatzes 1 eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Klassen ermöglichen. Bei der Selektion signifikanter nSIMS-Signale wurde nach dem gleichen Kriterium vorgegangen wie bei der Selektion signifikanter Elemente in Kap. 6.2.2, wonach eine Unterscheidung verschiedener Probenklassen anhand eines Signals möglich ist, wenn die Variationsbreite der Intensität dieses Signals innerhalb einer Probenklasse sich nicht mit der Variationsbreite der Intensität dieses Signals in einer anderen Probenklasse überschneidet. Um nach diesem Kriterium Intensitätssignale zu selektieren, die signifikant bezüglich einer Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben sind, wurden in Tabelle 16 die Mittel-, Maximal- und Minimalwerte auf I(24 D) normierter Intensitäten aus dem SIMS-Signalsatz 1 zur Unterscheidung organischen Materials dargestellt. Zum Zweck der einfacheren Lesbarkeit wurde die auf Signal A normierte Signalintensität von B nachfolgend als $I_A(B)$ bezeichnet.

Tab. 16: Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben anhand von nSIMS-Signalverhältnissen.

Intensitätsverhältnis	Ruße			biogene Blattstäube		
	Mittelwert	Maximum	Minimum	Mittelwert	Maximum	Minimum
$I_{24}(12\text{ D})$	0.019	0.031	0.0068	0.059	0.074	0.048
$I_{24}(13\text{ D})$	0.012	0.026	0.0028	0.024	0.03	0.018
$I_{24}(25\text{ D})$	0.32	0.43	0.19	0.44	0.65	0.32
$I_{24}(26\text{ D})$	0.67	1.0	0.33	2.3	2.9	1.8
$I_{24}(36\text{ D})$	0.067	0.105	0.054	0.086	0.09	0.074
$I_{24}(38\text{ D})$	0.0044	0.0069	0.0025	0.025	0.03	0.015
$I_{24}(42\text{ D})$	0.016	0.035	0.0023	0.051	0.086	0.032
$I_{24}(48\text{ D})$	0.19	0.34	0.12	0.23	0.26	0.18

Folgende Intensitätsverhältnisse ermöglichen demnach eine Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben:

$$I_{24}(12\text{ D}), I_{24}(26\text{ D}), I_{24}(38\text{ D})$$

(SIMS-Signalsatz 2)

Die biogenen Blattstäube weisen mit Werten zwischen 0.048 und 0.074 für $I_{24}(12\text{ D})$, 1.8 und 2.9 für $I_{24}(26\text{ D})$ sowie 0.015 und 0.03 höhere Intensitätsverhältnisse als Ruße auf. Die entsprechenden Werte betragen für Ruße zwischen 0.0068 und 0.031 für $I_{24}(12\text{ D})$, 0.33 und 1.0 für $I_{24}(26\text{ D})$ sowie 0.0025 und 0.0069 für $I_{24}(38\text{ D})$. Die übrigen Intensitätsverhältnisse ermöglichen, wie nachfolgend noch gezeigt wird, eine Differenzierung zwischen verschiedenen Rußen. Das Signal $I(12\text{ D})$ repräsentiert das Anion C^- , das prinzipiell von allen kohlenstoffhaltigen Substanzen unter Ionenbeschuss gebildet wird. Das Signalverhältnis C^-/C_2^- weist jedoch um so kleinere Werte auf, je höher der Kondensationsgrad organischer Matrices ist [21], so daß ein für Ruße geringerer Wert als für biogene Blattstäube den Erwartungen entspricht. Die Signale $I(26\text{ D})$ und $I(38\text{ D})$ repräsentieren überwiegend die Signale CN^- und C_2N^- , die bevorzugt von stickstofforganischen Verbindungen gebildet werden, die in biogenem Material z. B. in Form von Eiweißen vorkommen. Um abzuschätzen, wie gut die Unterscheidung von Rußen und biogenen Blattstäuben ist, wurden die Intensitätsverhältnisse $I_{24}(12\text{ D})$, $I_{24}(26\text{ D})$ und $I_{24}(38\text{ D})$ der Ruße und Blattstäube einer (Daten-)Clusteranalyse unterzogen. Die Intensitätsverhältnisse wurden aus Gründen einer einheitlichen Gewichtung logarithmiert.

Wie aus Abb. 36 hervorgeht, bilden die Ruße und Blattstäube eigene (Daten-)Cluster. Die Ähnlichkeit innerhalb der beiden (Daten-)Cluster mit Werten von 0.8 für die biogenen Blattstäube bzw. 0.6 für die Ruße verdeutlicht eine sehr gute Unterscheidung anhand der Intensitätsverhältnisse des SIMS-Signalsatzes 2.

6.3.5. Unterscheidung verschiedener Ruße

Wie Abb. 36 zeigt, ist anhand der Intensitätsverhältnisse $I_{24}(12\text{ D})$, $I_{24}(26\text{ D})$ und $I_{24}(38\text{ D})$ keine Klassifizierung in Verkehrsruße, Heizölrüße und Steinkohleruß möglich, einzig die Reifenabriebe heben sich von den übrigen Rußen etwas ab. Im folgenden wurde untersucht, ob anhand weiterer nSIMS-Signale eine Unterscheidung zwischen Verkehrsrußen, Heizölrüßen, Reifenabrieben und Steinkohleruß möglich ist (s. Tab. 17). Die Vorgehensweise war analog der im vorangegangenen Kapitel zur Unterscheidung zwischen Rußen und biogenen Blattstäuben, indem nSIMS-Signale selektiert wurden, deren Variationsbreite innerhalb einer Klasse sich nicht mit der einer anderen Klasse überschneidet.

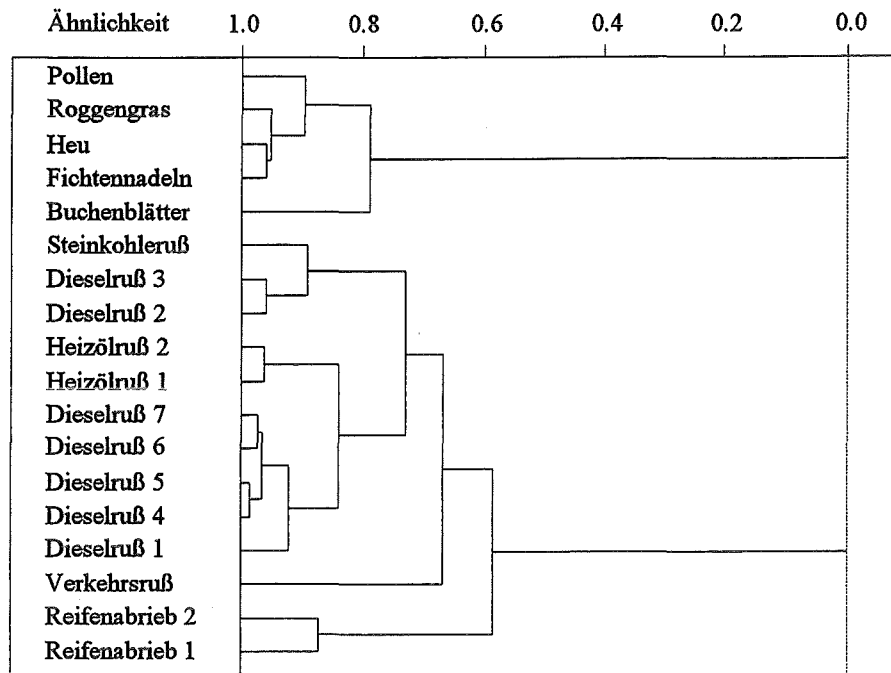


Abb. 36: Dendrogramm einer (Daten-)Clusteranalyse von Rußen und biogenen Blattstäuben auf der Basis der nSIMS-Intensitätsverhältnisse des SIMS-Signalsatzes 2.

Tab. 17: Unterscheidung zwischen verschiedenen Rußen anhand von nSIMS-Signalverhältnissen.

Intensitätsverhältnis	Verkehrsruße		Reifenabriebe		Heizölrüße		Steinkohleruß
	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	
$I_{24}(12\text{ D})$	0.029	0.015	0.0074	0.0068	0.015	0.014	0.031
$I_{24}(13\text{ D})$	0.019	0.0078	0.0031	0.0028	0.026	0.02	0.012
$I_{24}(25\text{ D})$	0.43	0.23	0.22	0.19	0.29	0.24	0.31
$I_{24}(26\text{ D})$	0.83	0.33	0.67	0.41	0.49	0.45	1.0
$I_{24}(36\text{ D})$	0.069	0.054	0.076	0.072	0.11	0.1	0.066
$I_{24}(38\text{ D})$	0.0050	0.0025	0.0054	0.0041	0.0041	0.0039	0.0069
$I_{24}(42\text{ D})$	0.026	0.0023	0.016	0.0096	0.0053	0.0050	0.035
$I_{24}(48\text{ D})$	0.2	0.12	0.26	0.25	0.34	0.33	0.18

Das Intensitätsverhältnis $I_{24}(12\text{ D})$ ermöglicht eine Unterscheidung zwischen Verkehrsrußen und Reifenabrieben. Verkehrsruße zeigen Intensitätsverhältnisse zwischen 0.015 und 0.029, Reifenabriebe weisen mit Werten zwischen 0.0068 und 0.0074 geringere Werte auf. Der Steinkohleruß hebt sich mit einem Wert von 0.031 nur unbedeutend von den Verkehrsrußen ab. $I_{24}(13\text{ D})$ differenziert zwischen Verkehrsrußen (0.0078 und 0.019), Reifenabrieben (0.0028 und 0.0031) und Heizölrüßen (0.02 und 0.026). Das Intensitätsverhältnis $I(25\text{ D})/I(24\text{ D})$ ist von geringer Bedeutung für eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Rußen. Lediglich die Reifenabriebe heben sich mit Werten zwischen 0.19 und 0.22 geringfügig von anderen Rußen ab. Der Steinkohleruß unterscheidet sich von den übrigen Rußen in dem Intensitätsverhältnis des Signals $I_{24}(26\text{ D})$. Mit einem Wert von 1.0 weist er das höchste Intensitätsverhältnis aller Ruße auf. Ähnlich verhält sich das Intensitätsverhältnis $I_{24}(38\text{ D})$. Auch in diesem Signalverhältnis hebt sich der Steinkohleruß mit einem Wert von 0.0069 von den übrigen Rußen ab. Interessant sind die Intensitätsverhältnisse $I_{24}(36\text{ D})$ und $I_{24}(48\text{ D})$ für eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Rußen. Die Heizölrüße weisen mit Werten zwischen 0.1 und 0.11 für $I_{24}(36\text{ D})$ bzw. Werten zwischen 0.33 und 0.34 für $I_{24}(48\text{ D})$ die höchsten Werte auf. Verkehrsruße zeigen

Werte zwischen 0.054 und 0.069 für $I_{24}(36 D)$ bzw. 0.12 und 0.2 für $I_{24}(48 D)$ und sind damit deutlich kleiner als die entsprechenden Werte für die Reifenabriebe mit Werten zwischen 0.072 und 0.076 für $I_{24}(36 D)$ bzw. 0.25 und 0.26 für $I_{24}(48 D)$. Das Intensitätssignal $I(42 D)$ ermöglicht eine Differenzierung zwischen Steinkohleruß und den übrigen Rußen. Die Varianz des Signals $I(42 D)$ innerhalb der Verkehrsruße ist jedoch mit Werten zwischen 0.0023 und 0.26 sehr groß, so daß diesem Signal für eine allgemeine Klassifizierung verschiedener Ruße eine untergeordnete Bedeutung zukommt. Für eine umfassende Differenzierung zwischen verschiedenen Rußen sind somit alle in Tab. 17 aufgeführten Signale mit Ausnahme von $I(25 D)$ und $I(42 D)$ von Relevanz.

In Aerosolpartikeln liegen in der Regel Mischungen mehrerer Komponenten vor, so daß sich die Frage stellt, inwieweit Cluster gebildet werden können, deren Atome aus unterschiedlichen Komponenten stammen. Beim Sputtervorgang werden Sekundärteilchen in alle Raumrichtungen emittiert, wobei Material entweder durch direktes Besputtern benachbarter Flächen oder infolge Coulomb'scher Wechselwirkung auf die Probe redeponiert werden kann. Der entsprechende Effekt wird als Redeposition bezeichnet. Hindie et al. [86] führten Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von Clustern unter dynamischen Beschußbedingungen durch, wobei sie speziell den Bildungsmechanismus des CN⁻Ions untersuchten. Diesen konnten sie zwar nicht vollständig klären, sie konnten jedoch nachweisen, daß dieses Clusterion zu nicht unerheblichen Anteilen aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen bestand, die ursprünglich in der untersuchten Probe nicht benachbart waren. Für die analytische Bewertung dieses Clusterions bedeutet dies, daß die beiden Atome dieses Ions nicht zwangsläufig auf CN-Bindungen im Festkörper schließen lassen. Die Herkunftsbestimmung beruht auf der Erkennung quellspezifischer Muster, wobei von untergeordneter Bedeutung ist, ob das CN-Signal ausschließlich CN-Bindungen repräsentiert oder teilweise auch die Konzentrationsverhältnisse in einer Probe widerspiegelt, wichtig ist lediglich, daß ein gemessenes CN-Signal komponentenspezifisch ist. Wenn die Bildung des CN-Signals jedoch von Kohlenstoff- und Stickstoff-Atomen aus unterschiedlichen Probenkomponenten möglich ist, ist die Intensität dieses Signals nicht komponentenspezifisch und für die Charakterisierung einzelner Komponenten wenig geeignet. Aerosolpartikel enthalten oftmals Ruß und $(NH_4)_2SO_4$ [22]. Bei einer solchen Konstellation stellt sich die Frage, ob und in welchem Ausmaß die Sekundärionen in Tab. 17 durch Kombination von Atomen des Rußes und des Ammoniumsulfats entstehen können. Um die Bildungswahrscheinlichkeit intermolekularer Mischcluster abzuschätzen, wurden nSIMS-Spektren von Mischungen aus Fluoranthren, das als nicht stickstoffhaltige Verbindung den Ruß repräsentiert, und $(NH_4)_2SO_4$ auf die Anteile von Mischclustern untersucht.

In Abb. 37 ist das Intensitätsverhältnis $I_{24}(26 D)$ gegen das Konzentrationsverhältnis N/C aufgetragen, das aus den Anteilen von Fluoranthren und $(NH_4)_2SO_4$ berechnet wurde. Das Intensitätsverhältnis $I_{24}(26 D)$ steigt mit zunehmendem Stickstoffanteil stark an und nähert sich bei einem N/C-Konzentrationsverhältnis von ungefähr 1 einem Plateau. Ein weiterer Anstieg des N/C-Verhältnisses hat nur einen geringen Einfluß auf das Intensitätsverhältnis $I_{24}(26 D)$. Das Intensitätsverhältnis $I_{24}(26 D)$ ist somit stark von der Konzentration des Ammoniumsulfats abhängig, was nur durch intermolekulare Mischclusterbildung erklärt werden kann. Die Intensitätsverhältnisse $I_{24}(38 D)$ und $I_{24}(42 D)$ zeigen die gleiche Korrelation wie $I_{24}(26 D)$. Um abschätzen zu können, wie stark der Effekt intermolekularer Mischclusterbildung die Herkunftsbestimmung beeinträchtigen kann, wurden die Verhältnisse $I_{24}(26 D)$, $I_{24}(38 D)$ und $I_{24}(42 D)$ der Mischungen aus Fluoranthren und $(NH_4)_2SO_4$ mit denen von Rußen und biogenen Blattstäuben verglichen. Das Verhältnis $I_{24}(26 D)$ variiert für alle Ruße und Blattstäube zwischen 0.33 und 2.88, für die Referenzmischungen zwischen 0.087 und 3.1. Die Intensitätsverhältnisse $I_{24}(38 D)$ und $I_{24}(42 D)$ zeigen für die organischen Referenzproben Werte zwischen 0.0025 und 0.029 bzw. 0.0023 und 0.035, während sie für die Mischungen zwischen 0.0044 und 0.031 für $I_{24}(38 D)$ bzw. zwischen 0.0015 und 0.74 für $I_{24}(42 D)$ variieren. Die Intensitätsverhältnisse $I_{24}(26 D)$, $I_{24}(38 D)$ und

$I_{24}(42\text{ D})$ zeigen in Mischungen aus Fluoranthen und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ somit Werte, die in der gleichen Größenordnung liegen wie in umweltrelevanten Referenzproben und sind somit für eine Identifizierung von organischen Bestandteilen in Aerosolproben ungeeignet. Vollkommen anders verhalten sich die Intensitätsverhältnisse $I_{24}(13\text{ D})$ und $I_{24}(25\text{ D})$. Sie zeigen keine Korrelation mit dem N/C-Konzentrationsverhältnis und sind unabhängig von der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konzentration konstant. Dies bedeutet, daß die Fragmente CH^- und C_2H^- nicht in merklichem Ausmaß durch intermolekulare Atomkombination entstehen und somit deren Intensitätssignale $I(13\text{ D})$ und $I(25\text{ D})$ charakteristisch für eine Probe sind. Bentz [21] konnte nachweisen, daß sich die auf C_2^- normierten Intensitäten von C_n^- -Fragmenten auch in Mischungen mehrerer Komponenten linear überlagern und somit wie $I(13\text{ D})$ und $I(25\text{ D})$ charakteristisch für eine Probe sind.

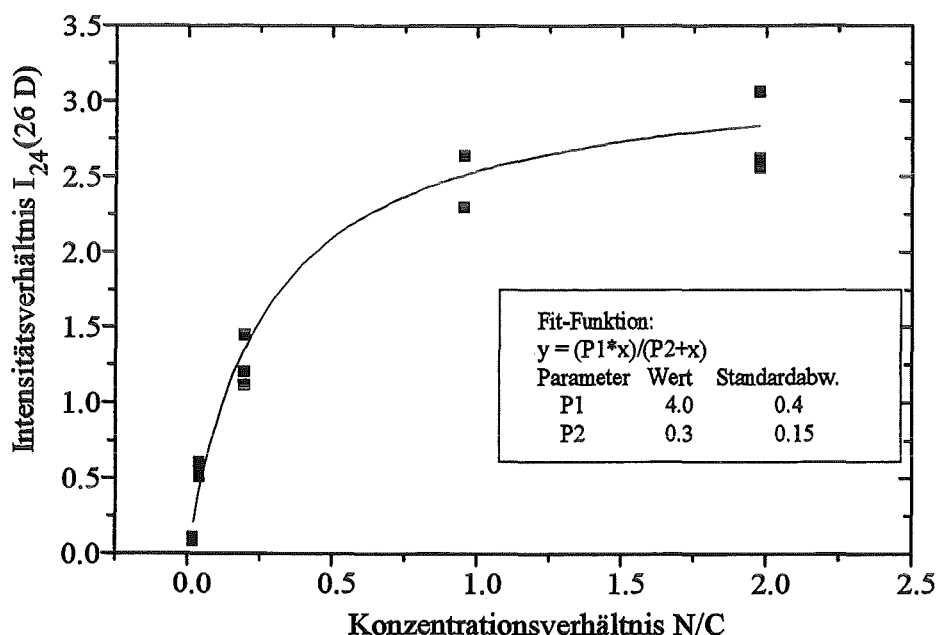


Abb. 37: Mischclusterintensitätsverhältnis $I_{24}(26\text{ D})$ in Abhängigkeit vom N/C-Konzentrationsverhältnis von Mischungen aus Ruß und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die eingezeichnete Kurve stellt eine an die Meßwerte angefitete Kurve dar. (Beschußparameter: Ar^+ , 5 keV, $80\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Für einen selektiven Nachweis von Rußen in komplexen Aerosolproben verbleiben somit die Intensitätsverhältnisse des SIMS-Signalsatzes 3. Diese Intensitätsverhältnisse sind in den Abbildungen 38-41 für alle untersuchten organischen Referenzproben dargestellt.

$I_{24}(12\text{ D})$, $I_{24}(13\text{ D})$, $I_{24}(36\text{ D})$, $I_{24}(48\text{ D})$

(SIMS-Signalsatz 3)

Für das Signalverhältnis $I_{24}(12\text{ D})$ wurde bereits dargelegt, daß es um so kleinere Werte aufweist, je höher der Kondensationsgrad organischer Matrices ist [21]. Das Intensitätssignal $I(13\text{ D})$ repräsentiert das Clusterion CH^- , die Signale $I(36\text{ D})$ und $I(48\text{ D})$ die Clusterionen C_3^- und C_4^- . Die drei letztgenannten Signale zeigen keine ausgeprägte Korrelation zu chemischen Probeneigenschaften, sie sind jedoch offenbar sehr matrixspezifisch und somit sehr gut zur Identifizierung einzelner Komponenten durch Mustererkennung geeignet.

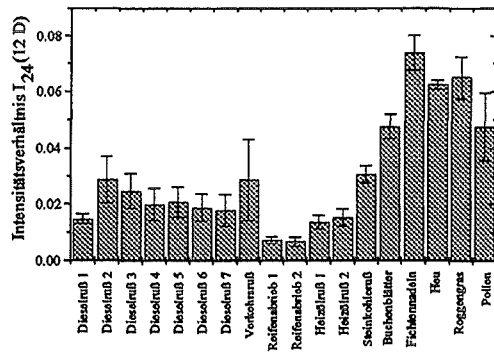


Abb. 38: Unterscheidung organischer Immissionsbestandteile anhand des Intensitätsverhältnisses $I_{24}(12\text{ D})$, (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

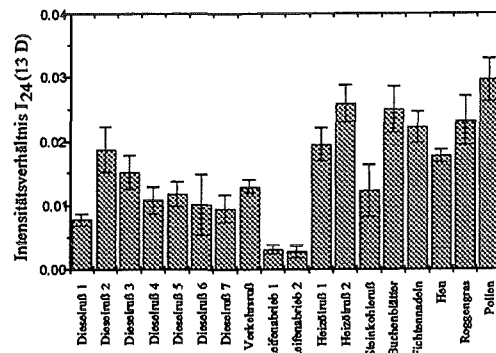


Abb. 39: Unterscheidung organischer Immissionsbestandteile anhand des Intensitätsverhältnisses $I_{24}(13\text{ D})$, (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

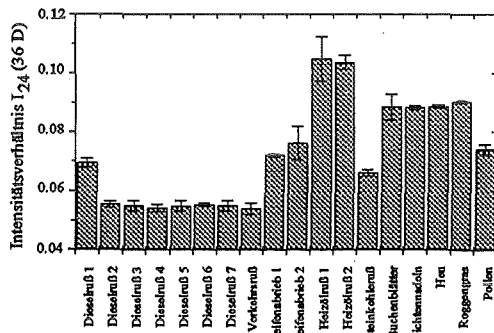


Abb. 40: Unterscheidung organischer Immissionsbestandteile anhand des Intensitätsverhältnisses $I_{24}(36\text{ D})$, (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

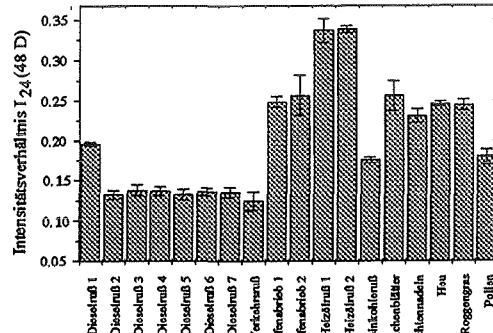


Abb. 41: Unterscheidung organischer Immissionsbestandteile anhand des Intensitätsverhältnisses $I_{24}(48\text{ D})$, (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Die Unterscheidungskriterien zwischen den verschiedenen organischen Immissionsbestandteilen wurden bereits erläutert. Die Fehlerbalken in den Abbildungen 38-41 repräsentieren die aus den jeweiligen Einzelmessungen ermittelte Standardabweichung. Die über alle Referenzproben gemittelte Streuung für $I_{24}(12\text{ D})$ beträgt 21 % und 18 % für $I_{24}(13\text{ D})$. Sehr gut reproduzierbar sind die Intensitätsverhältnisse $I_{24}(36\text{ D})$ mit einer mittleren Streuung von 3 % und $I_{24}(48\text{ D})$ mit einer mittleren Streuung von 4 %. Um zu untersuchen, wie gut organische Immissionsbestandteile anhand der normierten Intensitätssignale $I_{24}(12\text{ D})$, $I_{24}(13\text{ D})$, $I_{24}(36\text{ D})$ und $I_{24}(48\text{ D})$ klassifiziert werden können, wurden die entsprechenden Signalmuster der Ruße und der biogenen Blattstäube einer (Daten-)Clusteranalyse unterzogen. Zum Zweck einer einheitlichen Gewichtung wurden die Intensitätsverhältnisse logarithmiert. Aus Abb. 36 geht hervor, daß Verkehrsrüße, Heizölrüße, Reifenabriebe und biogene Blattstäube auf der Basis der ausgewählten SIMS-Signale gut zu klassifizieren sind. Eine Unterscheidung von Verkehrsrüßen und Steinkohleruß ist aufgrund der gewählten Signale jedoch nicht möglich. Da Steinkohleruß ein ausgeprägtes Elementmuster besitzt, sollte eine Unterscheidung von Verkehrsruß und Steinkohleruß unter Einbeziehung von Elementdaten möglich sein.

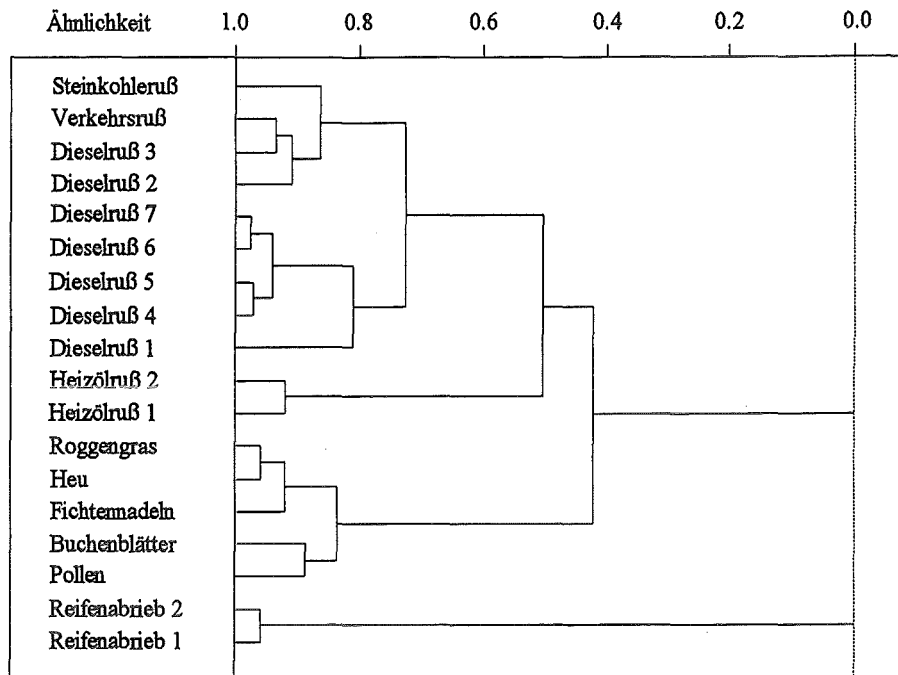


Abb. 42: Dendrogramm einer (Daten-)Clusteranalyse auf der Basis der Intensitätsverhältnisse $I_{24}(12\text{ D})$, $I_{24}(13\text{ D})$, $I_{24}(36\text{ D})$ und $I_{24}(48\text{ D})$.

Will man unbekannte Proben durch Vergleich ihrer Signalmuster z. B. als Verkehrsruß, Heizölruß, etc. klassifizieren, so kann man sich verschiedener statistischer Methoden zur Mustererkennung wie z. B. K-Nearest [59] und SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy) [60] bedienen. Diese Methoden haben jedoch den Nachteil, daß mit ihnen nur reine Komponenten klassifiziert werden können, Mischungen mehrerer Komponenten werden nicht als solche erkannt. Die Analyse von Aerosolpartikeln wirft jedoch genau dieses Problem auf. Eine Mustererkennung durch PLS-Regression, wie sie bei der Identifizierung von Quellen mit Hilfe von Elementkonzentrationen durchgeführt wurde, ist nicht möglich, da die Anzahl signifikanter Signale (vier) kleiner als die Anzahl zu unterscheidender Quellenklassen (fünf) ist. Ist die Variablenzahl kleiner als die Anzahl zu bestimmender Komponenten, ist eine mathematisch eindeutige Musterzuordnung nicht möglich. Zudem ist für nSIMS-Signale der lineare Zusammenhang zwischen der Signalintensität und der Konzentration einer Komponenten nicht immer gegeben (s. Abb. 37). Unter diesen Gegebenheiten ist eine graphische Mustererkennung praktikabel. Zu diesem Zweck wurden die nSIMS-Intensitätsmuster des SIMS-Signalsatzes 3 in logarithmierter Form einer Hauptkomponentenanalyse unterzogen. Es wurden zwei Hauptkomponenten berechnet, die zusammen 99 % der Varianz des Datensatzes erklärten.

$$\text{Hauptkomponente 1} = 0.575 \cdot \log I_{24}(12\text{ D}) + 0.663 \cdot \log I_{24}(13\text{ D}) + 0.406 \cdot \log I_{24}(36\text{ D}) + 0.254 \cdot \log I_{24}(48\text{ D})$$

$$\text{Hauptkomponente 2} = -0.674 \cdot \log I_{24}(12\text{ D}) + 0.084 \cdot \log I_{24}(13\text{ D}) + 0.460 \cdot \log I_{24}(36\text{ D}) + 0.572 \cdot \log I_{24}(48\text{ D})$$

Eine Projektion der Intensitätsmuster der organischen Referenzproben auf diese beiden Hauptkomponenten ist in Abb. 43 dargestellt. Reifenabriebe, Heizölrüße sowie biogene Blattstäube bilden eigene Punktgruppen und sind deutlich von Verkehrsrußen und Steinkohleruß (13) zu unterscheiden. Wie auch schon aus dem Dendrogramm in Abb. 36 deutlich wurde, sind die beiden letztgenannten Rußarten anhand der verwendeten nSIMS-Signale nicht zu unterscheiden. Durch eine Projektion unbekannter, zu klassifizierender Proben auf diese Hauptkomponentenebene ist aus der Lage der entsprechenden Punkte eine Abschätzung über die Zusammensetzung dieser Proben möglich.

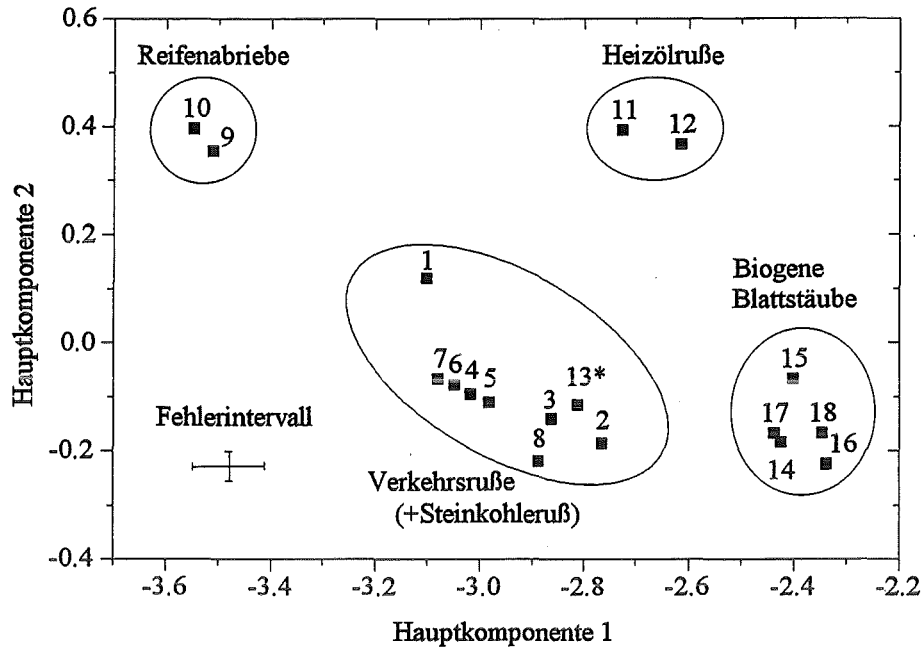


Abb. 43: Hauptkomponentenanalyse der Signalmuster von Rußen und biogenen Blattstäuben. Als Signale liegen die Intensitätsverhältnisse des SIMS-Signalsatzes 3 zugrunde. Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung der Immissionsklassen.
*Steinkohleruß

6.3.6. Quantitative Aussagen mit SIMS

Wie Bentz [21] zeigen konnte, überlagern sich die Intensitäten der Fragmente CH^+ , C_2H^+ und C_n^+ in Mischungen mehrerer Komponenten linear. Diese Intensitäten sind somit probenspezifisch, d. h. sie werden überwiegend direkt gesputtert und entstehen nur untergeordnet durch Redeposition. Diese Erkenntnisse beruhen auf Messungen reiner Verbindungen und sollten auf Intensitätsmuster umweltrelevanter Proben übertragbar sein. Um dies zu überprüfen, wurden Mischungen aus Verkehrsruß und Buchenblättern mit nSIMS charakterisiert. Die Messungen ergaben, daß, wie auch in Mischungen reiner Verbindungen, die Intensitätsverhältnisse $I_{24}(12\text{ D})$, $I_{24}(13\text{ D})$, $I_{24}(36\text{ D})$ und $I_{24}(48\text{ D})$ in Mischungen umweltrelevanter Proben als lineare Überlagerungen der Intensitätsverhältnisse einzelner Komponenten betrachtet werden können. Abb. 44 gibt exemplarisch die lineare Änderung der Intensitätsverhältnisse $I_{24}(36\text{ D})$ und $I_{24}(48\text{ D})$ gegenüber dem Komponentenanteil an Verkehrsruß wieder.

Die nSIMS-Daten der untersuchten Mischungen aus Verkehrsruß (8) und Buchenblättern (15) wurden auf die zur Klassifikation organischer Immissionsbestandteile berechneten Hauptkomponenten 1 und 2 abgebildet. Abb. 45 ist zu entnehmen, daß Mischungen zweier Komponenten zwischen den Punkten der reinen Komponenten zu liegen kommen. Die Meßpunkte der Mischungen mit 89 % und 79 % Verkehrsruß kommen im Bereich der Datenpunkte der Verkehrsrüße zu liegen, der Meßpunkt mit 9 % Verkehrsruß im Bereich der biogenen Blattstäube, so daß im vorliegenden Beispiel somit Komponenten > 20 % als Bestandteile von Mischungen zu erkennen sind, wobei dieser Größenbereich auch im Bereich des Meßfehlers liegt. Problematisch wird die Erkennung von z. B. Mischungen aus Probe 7 und Probe 16. In solch einem Fall ist keine Aussage über die Zusammensetzung einer Probe möglich. Mischungen aus z. B. Heizölrüßen und Blattstäuben sind jedoch problemlos zu erkennen, so daß im konkreten Fall geprüft werden muß, ob die Zusammensetzung einer unbekanntnen Probe mit Hilfe des Klassifikationschemas in Abb. 43 ermittelt werden kann. Quantitative Aussagen über die Zugehörigkeit

einzelner Komponenten zu verschiedenen Klassen sind nicht möglich, da die Varianz innerhalb einer Probenklasse zu groß im Vergleich zu Unterschieden zwischen verschiedenen Klassen ist.

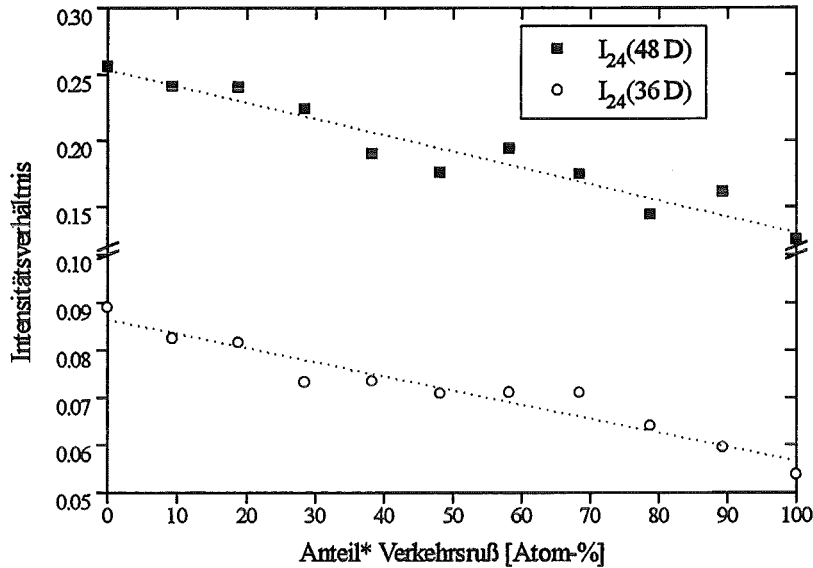


Abb. 44: Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse $I_{24}(36 D)$ und $I_{24}(48 D)$ vom Anteil an Verkehrsruß. Die Geraden stellen Regressionsgeraden dar. (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $100 \mu A/cm^2$).
*Anteil nach Gl. 29

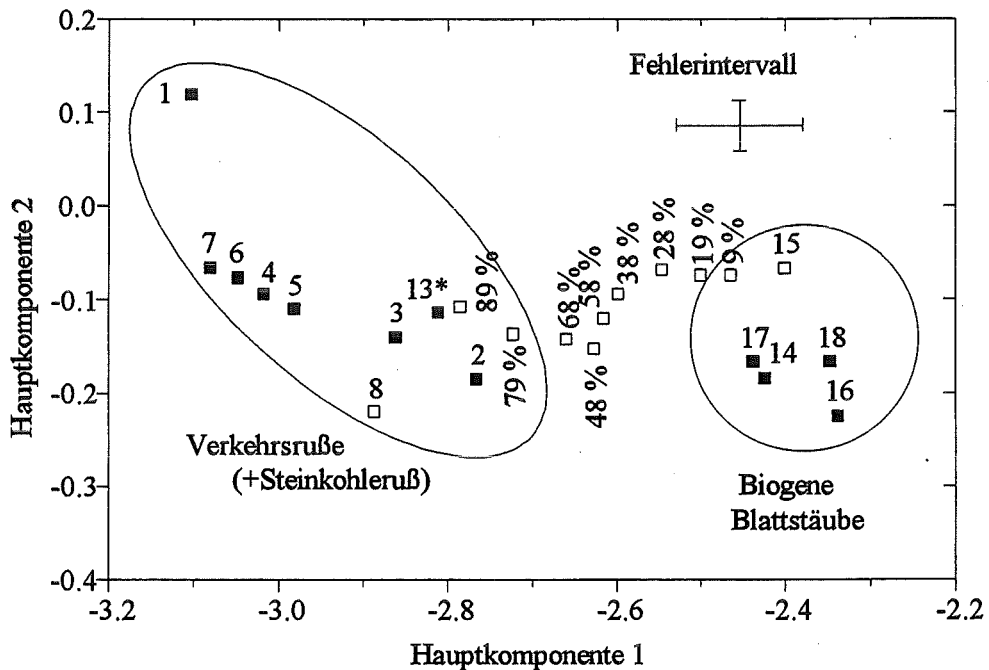


Abb. 45: Projektion von SIMS-Intensitätsmustern auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile. Als Signale liegen die Intensitätsverhältnisse des SIMS-Signalsatzes 3 zugrunde. Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung der Immissionsklassen.

*Steinkohleruß

6.3.7. Einzelpartikelanalyse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden atmosphärische Aerosolpartikel auf herkunftsspezifische Merkmale untersucht (s. Kap. 7). Zur möglichst umfassenden Probencharakterisierung erfolgte auch eine Einzelpartikelanalyse mit lateral hochauflösender SIMS, wobei die Aerosolpartikelproben bei der Einzelpartikelanalyse mit Ga^+ -Ionen einer Primärenergie $E_p = 30 \text{ keV}$ und einer Stromdichte $i_p = 10 \text{ A/cm}^2$ gesputtert wurden. Wie z. B. Lipp [61] an Cr- und Mn-Salzen zeigen konnte, sind die massenspektrometrischen Signalmuster gesputterter Komponenten von der Primärionenenergie, der Projektillmasse und der geometrischen Anordnung von Anregungsquelle und Detektor abhängig. Aufgrund der höheren Primärionenenergie, der höheren Projektillmasse und einer unterschiedlichen geometrischen Anordnung von Anregungsquelle und Detektor bei der Einzelpartikelanalyse muß mit unterschiedlichen Signalmustern gerechnet werden, so daß die Übertragbarkeit der entwickelten Methode zur Charakterisierung organischer Immissionskomponenten auf die Analysenbedingungen einer Einzelpartikelanalyse mit TOF-SIMS untersucht wurde. Bentz konnte zeigen, daß Intensitätsverhältnisse, die an der auch im Rahmen dieser Arbeit benutzten INA 3-Anlage unter Beschuß mit 5 keV Ar^+ -Ionen und einer Stromdichte von $100 \mu\text{A/cm}$ experimentell ermittelt wurden, durch Verifizierung mit einfachen Übertragungsfaktoren auf die Beschuß- und Analysenbedingung einer TOF-SIMS III Anlage übertragbar sind [21]. Um entsprechende Übertragungsfaktoren $F_{\text{Ar} \rightarrow \text{Ga}}$ für die Intensitäten des SIMS-Signalsatzes 3 zu ermitteln, wurden die Dieselruße 2-7 sowie Fichtennadeln, Heu und Roggenras unter TOF-SIMS Bedingungen (Ga^+ -Ionen, 30 keV , 10 A/cm^2) analysiert. Aus den unter 30 keV Ga^+ - und 5 keV Ar^+ -Beschuß ermittelten Intensitätsverhältnissen wurde für jedes Signal ein Übertragungsfaktor $F_{\text{Ar} \rightarrow \text{Ga}}$ berechnet, mit dessen Hilfe sich die unter 5 keV Ar -Beschuß bestimmten Intensitätsverhältnisse mit einem mittleren Fehler von $\pm 30 \%$ auf Beschußbedingungen von 30 keV Ga^+ übertragen lassen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nachfolgend von Ga- bzw. Ar-Beschuß gesprochen.

$$F_{\text{Ar} \rightarrow \text{Ga}}(12 \text{ D}) = \frac{[I_{24}(12 \text{ D})]_{\text{Ga}}}{[I_{24}(12 \text{ D})]_{\text{Ar}}} = 8.1 \pm 0.7 \quad F_{\text{Ar} \rightarrow \text{Ga}}(13 \text{ D}) = \frac{[I_{24}(13 \text{ D})]_{\text{Ga}}}{[I_{24}(13 \text{ D})]_{\text{Ar}}} = 24.4 \pm 12.7$$

$$F_{\text{Ar} \rightarrow \text{Ga}}(36 \text{ D}) = \frac{[I_{24}(36 \text{ D})]_{\text{Ga}}}{[I_{24}(36 \text{ D})]_{\text{Ar}}} = 1.1 \pm 0.4 \quad F_{\text{Ar} \rightarrow \text{Ga}}(48 \text{ D}) = \frac{[I_{24}(48 \text{ D})]_{\text{Ga}}}{[I_{24}(48 \text{ D})]_{\text{Ar}}} = 0.67 \pm 0.13$$

Aus den Faktoren geht hervor, daß die auf C_2^- normierten Intensitäten kleinerer Sekundärionen wie C^- und CH^- unter Ga-Beschuß höhere Werte annehmen, während die Intensitäten größerer Fragmente wie C_3^- und C_4^- geringere Werte als unter Ar-Beschuß annehmen. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die höhere Beschußstromdichte unter TOF-SIMS-Bedingungen zurückzuführen. Eine höhere Stromdichte bewirkt eine höhere Destruktion der Probe, was zur vermehrten Emission vor allem kleinerer Sekundärionen führt [7].

Die unter 30 keV Ga -Beschuß experimentell ermittelten Intensitätsverhältnisse sowie die mittels der berechneten Übertragungsfaktoren bestimmten Intensitätsverhältnisse der übrigen organischen Referenzproben wurden auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifikation organischer Immissionsbestandteile projiziert. In Abb. 46 sind die auf TOF-SIMS-Bedingungen übertragenen SIMS-Intensitätsmuster dargestellt. Die massiv ausgefüllten Punkte kennzeichnen mit TOF-SIMS gemessene Referenzproben, die weiß ausgefüllten Punkte kennzeichnen Referenzproben, die mit 5 keV Ar -Ionen gemessen und durch die berechneten Faktoren auf Ga-Beschuß übertragen wurden. Wie in Abb. 43 ist eine ähnliche Unterscheidung von Verkehrsrußen, Heizölrüßen,

Reifenabriebe und biogenen Blattstäuben möglich. Unterschiede treten jedoch bei den biogenen Blattstäuben auf. Unter TOF-SIMS Bedingungen direkt gemessene und übertragene Punkte zeigen recht uneinheitliche Signalmuster, was auf Ungenauigkeiten bei der Übertragung der Signalmustern anhand der über alle gemessenen Proben gemittelten Übertragungsfaktoren zurückzuführen ist. Eine präziseres Klassifikationsschema ist sicherlich durch Messung aller Referenzproben unter TOF-SIMS-Bedingungen zu erreichen. Dennoch wird deutlich, daß das Schema zur Klassifizierung organischer Immissionskomponenten auf eine andere Anlagen-geometrie und andere Beschußbedingungen übertragbar ist.

Eine Klassifizierung organischer Immissionskomponenten unter Ar^+ -Beschuß (s. Abb. 43) hat den Nachteil, daß Mischungen mehrerer Partikelarten unter ungünstigen Umständen nicht als solche erkannt werden können. Dieser Nachteil sollte bei einer Analyse einzelner Partikel mit TOF-SIMS nicht auftreten, sofern diese einer der vorgegebenen Immissionsklasse angehören. Einzelpartikel sollten in diesem Fall in den Bereichen der entsprechenden Immissionskomponenten zu liegen kommen und eindeutig klassifizierbar sein. Denkbar ist jedoch auch, daß Partikel als Agglomerate mehrerer Partikelsorten vorliegen, die dann auch mit Einzelpartikelanalyse nicht eindeutig zu klassifizieren wären.

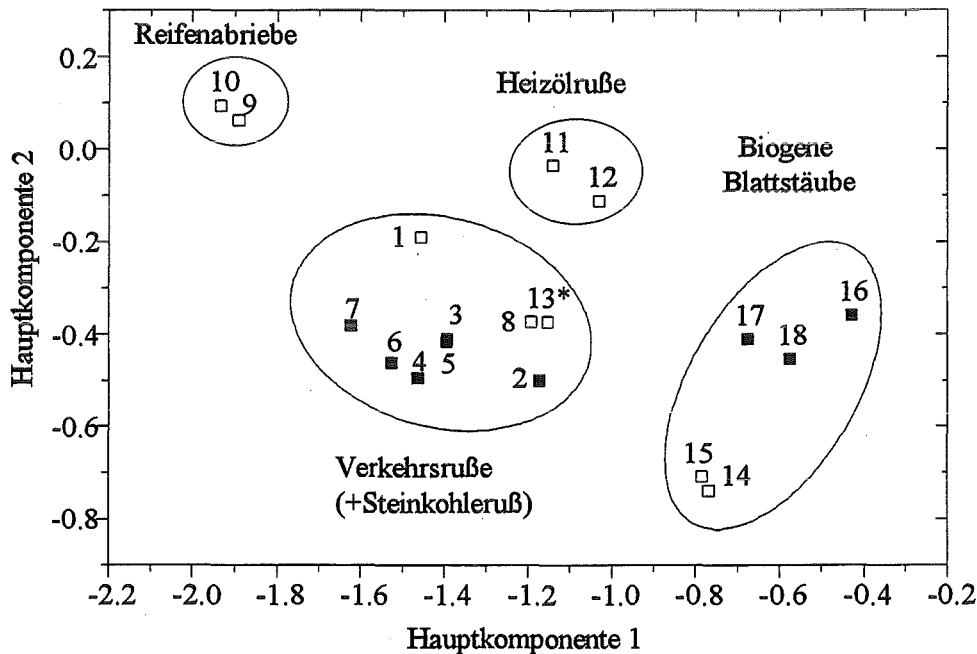


Abb. 46: Projektion von SIMS-Intensitätsmustern auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile (Ga^+ , 30 keV, 10 A/cm²). Als Signale liegen die Intensitätsverhältnisse des SIMS-Signalsatzes 3 zugrunde.

Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung der Immissionsklassen.

6.4. Herkunftsbestimmung anhand von PAH-Profilen

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH's) sind allgegenwärtige Spurenbestandteile der Atmosphäre. Sie entstehen aus organischen Materialien bei unvollständig ablaufenden Verbrennungsprozessen und sind in Emissionen wie z. B. Industrie- und Verkehrsemissionen nachweisbar [19, 23]. Über diese Quellen werden sie in die Atmosphäre eingetragen und gelangen von dort in Gewässer und in den Boden. Das analytische Interesse an den PAH's ist auf ihre toxische, teilweise auch cancerogene Wirkung zurückzuführen. So ist die cancerogene Wirkung von Benzo(a)pyren, Dibenz(a,h)anthracen, Benzo(a)anthracen und Chrysen nachgewiesen [62]. Von besonderem Interesse sind sie bezüglich der Herkunftsbestimmung von Verbrennungsprodukten. Es wird vielfach berichtet, daß einzelne Gruppen von Emissionen charakteristische PAH-Konzentrationsmuster aufweisen [23, 27, 63, 64], die somit Rückschlüsse auf die Verbrennungsquelle ermöglichen. Da absolute Konzentrationen auch innerhalb einer Gruppe ähnlicher Emissionen (Dieselruße, Heizölruße) stark variieren, werden relative Konzentrationen angegeben. Erste Versuche einer Herkunftsbestimmung mit Hilfe von PAH-Konzentrationen gehen auf das Jahr 1962 zurück [65]. Seit dieser Zeit wurden unzählige Messungen verschiedener Emissionen durchgeführt, die zweifellos beweisen, daß Emissionen unterschiedlicher Art über Größenordnungen in ihren relativen PAH-Konzentrationen variieren und somit eine Herkunftsbestimmung ermöglichen. Die Variation relativer PAH-Profile ist innerhalb einer Gruppe ähnlicher Emissionen jedoch ebenfalls recht groß, vor allem wenn man Vergleiche zwischen verschiedenen Laboratorien zieht. Aus diesem Grund ist es nicht bzw. nur bedingt möglich, ein auf PAH-Konzentrationsmuster gestütztes Modell zur Herkunftsbestimmung auf der Basis von Literaturdaten zu erstellen. Deshalb wurden die in Kap. 5.2 aufgeführten Emissionen selbst analysiert und als Vergleichsmessung für ein Modell zur Herkunftsbestimmung herangezogen. Die mangelnde Vergleichbarkeit von Literaturdaten ist darauf zurückzuführen, daß die Meßmethoden der PAH-Analytik nicht nach einem einheitlichen Verfahren durchgeführt werden. Variationen in der Probenextraktion, -aufbereitung und -analyse führen, wie in Ringtests gezeigt wurde, zu erheblichen Abweichungen zwischen verschiedenen Laboratorien [67].

Da die Möglichkeit einer Herkunftsbestimmung von Verbrennungsprodukten auf der Basis von PAH-Profilen allgemein anerkannt ist, sollte diese etablierte Vorgehensweise als Referenzverfahren zum neu entwickelten Verfahren auf der Basis von Sekundärmassenspektrometrie eingesetzt werden. Repräsentativ für PAH-Profile wurden die in Tab. 18 aufgeführten 15 EPA-PAH's analysiert (vgl. Kap. 5.6.1).

6.4.1. Bestimmung der Retentionszeiten

Die Retentionszeit ist unter identischen Meßbedingungen für jede Substanz eine charakteristische Größe, anhand derer sie identifiziert werden kann. In einer ersten Versuchsreihe wurden die Retentionszeiten der in Tab. 18 aufgeführten PAH's bestimmt. Hierzu wurde von Lösungen je eines PAH's in Acetonitril (ca. 10 µg/ml) ein Chromatogramm aufgenommen, dem die Retentionszeit entnommen werden konnte. Die ermittelten Retentionszeiten, die für jede Substanz bis auf ± 0.2 min konstante Werte zeigten, sind in Tab. 18 aufgeführt.

Tab. 18: Retentionszeiten der 15 fluoreszenzaktiven EPA-PAH's.

Nummer	Substanz	Retentionszeit [min]
1	Naphthalin	15.4
2	Acenaphthen	18.8
3	Fluoren	19.4
4	Phenanthren	20.8
5	Anthracen	21.9
6	Fluoranthren	23.7
7	Pyren	24.8
8	Benz(a)anthracen	27.9
9	Chrysen	28.8
10	Benzo(b)fluoranthren	31.5
11	Benzo(k)fluoranthren	32.9
12	Benzo(a)pyren	34.3
13	Dibenz(a,h)anthracen	36.6
14	Benzo(g,h,i)perylen	38.8
15	Indeno(1,2,3-cd)pyren	40.4

6.4.2. Kalibration

Ein Chromatogramm birgt nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Information. Die Peakfläche P_i der Substanz i ist innerhalb des Meßbereichs eines Fluoreszenzdetektors proportional der Konzentration c_i des Analyten i . Der Kalibrierfaktor K_i wurde aus Messungen experimentell ermittelt, als Kalibrierlösung diente eine zertifizierte Standardlösung der Firma Supelco, Bad Homburg v.d.H. (PAH Mixture 610-M). Dieser Standard enthält die in Tab. 18 aufgeführten PAH's in Konzentrationen zwischen 100 µg/ml und 2000 µg/ml. Diese Standardlösung wurde in Verdünnungen von 1/10, 1/50, 1/100, 1/500 und 1/1000 chromatographisch analysiert. Ein Chromatogramm der Kalibrierlösung ist in Abb. 47 dargestellt. Aus diesem geht hervor, daß unter den gewählten Analysenbedingungen eine Trennung aller 15 nachzuweisenden PAH's erfolgte. Aus den experimentell ermittelten Peakflächen und den bekannten Konzentrationen der Kalibrierlösung wurde nach Gl. 31 für jede Substanz ein Kalibrierfaktor berechnet, der es ermöglichte, diese in Analytlösungen zu quantifizieren.

$$K_i = \frac{c_i}{P_i} \quad (31)$$

Die ermittelten Kalibrierfaktoren waren für alle 15 PAH's über den gewählten Meßbereich konstant. Sie wiesen Standardabweichungen zwischen 2.9 % für Benzo(a)anthracen und 11.3 % für Naphthalin auf, die über alle 15 Kalibrierfaktoren gemittelte Standardabweichung betrug 7.5 %.

6.4.3. Analyse von Referenzproben

Um Vergleichswerte für eine Herkunftsbestimmung atmosphärischer Aerosolpartikel zu erhalten, wurden die in Kap. 5.2 aufgeführten Ruße und Flugaschen mit HPLC auf ihre PAH-Profile analysiert, wobei jede Messung dreimal durchgeführt wurde. Die mittlere Standardabweichung als Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen betrug 28 %. Die Chromatogramme der analysierten Verbrennungsprodukte wiesen neben den Peaks der 15 PAH's des EPA-Standards eine Vielzahl weiterer Peaks auf, die bei der Auswertung jedoch keine Berücksichtigung fanden.

In Abb. 48 ist das Chromatogramm einer Dieselrußprobe dargestellt. In Dieselrußen treten vor allem nach einer Retentionszeit von 25 min, d. h. nach Fluoranthren, eine Anzahl weiterer Peaks auf. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Kaschani [42], der in Dieselrußen neben den PAH's des EPA-Standards Benzo(c)phenanthren, Triphenylen, Benzo(g,h,i)fluoranthren, 2,2-Binaphthyl, Benzo(e)pyren, Dibenz(a,c)anthracen, Dibenz(a,j)-anthracen, Anthantren p-Quaterphenyl und Coronen identifizieren konnte. All diese Substanzen treten zeitlich nach Fluoranthren auf.

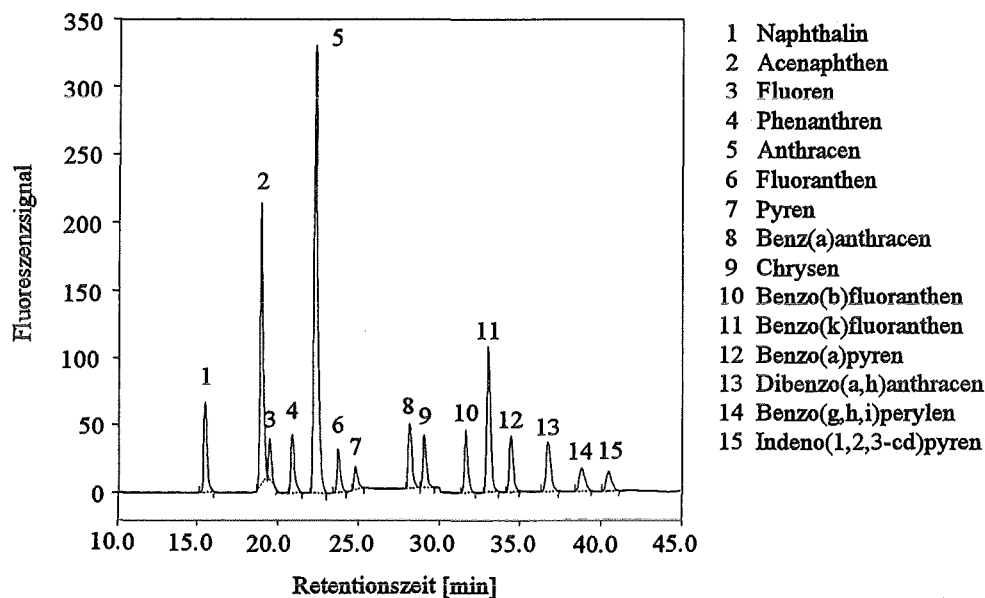


Abb. 47: Chromatogramm der EPA-Standardlösung PAH Mixture 610-M, 1/100 verdünnt. Die senkrechten Striche an der Basis jedes einzelnen Peaks geben die Integrationsgrenzen an, die gestrichelt gezeichneten Basislinien den bei der Integration berechneten Untergrundverlauf.

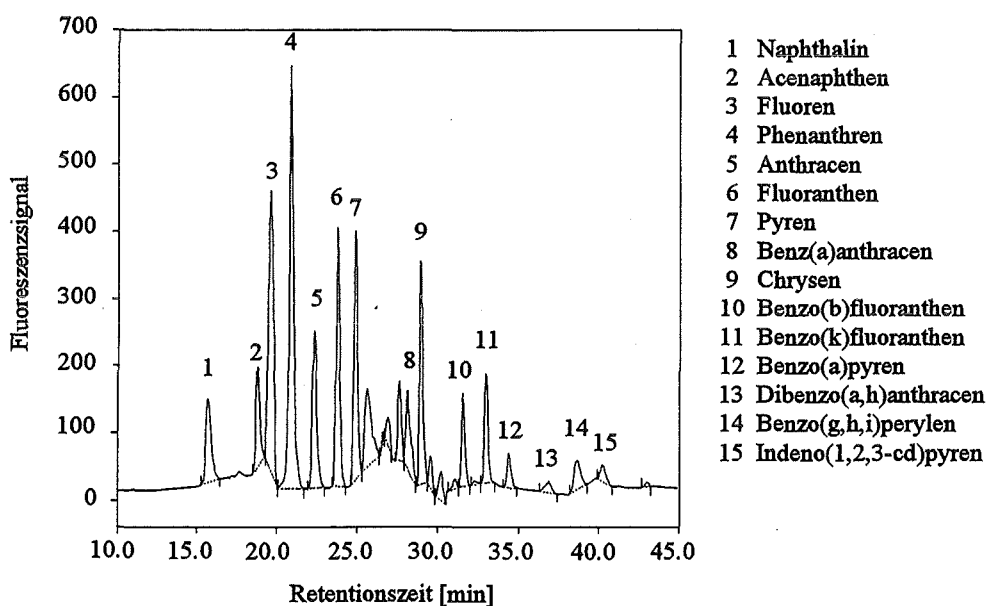


Abb. 48: Chromatogramm eines Extrakts von Dieselruß 1. Die senkrechten Striche an der Basis jedes einzelnen Peaks geben die Integrationsgrenzen an, die gestrichelt gezeichneten Basislinien den bei der Integration berechneten Untergrundverlauf.

Für jede analysierte Probe wurde die Summenkonzentration der 15 analysierten PAH's berechnet. Relativ hohe Konzentrationen mit über 100 µg/g weisen Heizölrüße, teilweise auch Haushaltsflugaschen und Verkehrsrüße auf. Die Konzentration im Steinkohleruß beträgt 100 µg/g. Deutliche geringere Konzentrationen zeigen die Kohlekraftwerksflugaschen mit Werten zwischen 0.7 und 4.0 µg/g sowie die Müllverbrennungsflugasche mit 5.1 µg/g auf. Die Summenkonzentration der 15 analysierten PAH's variiert innerhalb einer Klasse ähnlicher Emissionen teilweise erheblich. So werden in Verkehrsrüßen Summenkonzentrationen zwischen 3.7 und 476 µg/g, in Haushaltsflugaschen zwischen 39 und 401 µg/g und in Heizölrüßen zwischen 102 und 179 µg/g gefunden. Die beiden Reifenabriebe weisen mit Konzentrationen von 15.3 und 18.7 µg/g recht einheitliche Summenkonzentrationen auf. Die großen Schwankungen innerhalb einer Probenklasse stehen, wie bereits angedeutet, in Einklang mit Literaturdaten. Um die PAH-Profile einzelner Proben vergleichen zu können, wurden die Konzentrationsprofile auf die Konzentration von Phenanthren normiert. Da die Analysen in der Absicht durchgeführt wurden, eine Klassifizierung von Verbrennungsprodukten mit Hilfe von PAH-Profilen zu ermöglichen, wurde mit Hilfe der (Daten-)Clusteranalyse untersucht, ob die PAH-Profile Unterschiede zwischen verschiedenen Emissionsklassen zeigen. Die Daten wurden zum Zweck einer einheitlichen Gewichtung logarithmiert, die Clusteranalyse erfolgte wie immer nach der "Flexible Link"-Methode.

Wie in dem Dendrogramm in Abb. 49 zu erkennen ist, bilden die PAH-Profile der Verkehrsrüße, Heizölrüße und Reifenabriebe jeweils eigene (Daten-)Cluster, während industrielle Flugaschen und Haushaltsflugaschen keine Clusterung erkennen lassen. Die verschiedenen Rüße lassen sich somit anhand ihrer PAH-Profile klassifizieren. Problematisch in Bezug auf eine Klassifizierung ist jedoch der geringe Unterschied in den PAH-Profilen der Verkehrsrüße und Kohleflugasche 4, was noch deutlicher aus Abb. 50 und Abb. 51 ersichtlich ist und auch im Zusammenhang mit diesen diskutiert wird. Dennoch ist ersichtlich, daß einzelne Rußarten unterschiedliche PAH-Profile aufweisen, die sie auch gegenüber Flugaschen abgrenzen. Hinsichtlich der Herkunftsbestimmung sollte somit eine Klassifizierung von Rüßen unbekannter Herkunft auf der Basis von PAH-Profilen allgemeiner Referenzproben möglich sein. Will man Aussagen über die Herkunft von Flugaschen treffen, so ist eine allgemeinere Klassifizierung als z. B. Haushaltsflugasche oder industrielle Kohleflugasche nicht möglich. Eine Quellenidentifizierung dieser Emissionsklassen kann nur über den Vergleich spezifischer Referenzproben erreicht werden.

Um zu untersuchen, worauf die Unterschiede zwischen den PAH-Profilen der einzelnen Emissionsklassen beruhen, wurden die maximalen und minimalen Konzentrationen der einzelnen PAH's einer Emissionsklasse, jeweils normiert auf Phenanthren, in Tab. 19 aufgeführt. Unterschiede wurden nach dem gleichen Kriterium wie bei der Auswahl signifikanter Element- und SIMS-Intensitätsmuster ausgearbeitet, nach dem ein Konzentrationsverhältnis die Unterscheidung zwischen zwei Emissionsklassen ermöglicht, wenn dessen Variationsbreite in der einen Klasse sich nicht mit dessen Variationsbreite in einer anderen Klasse überschneidet.

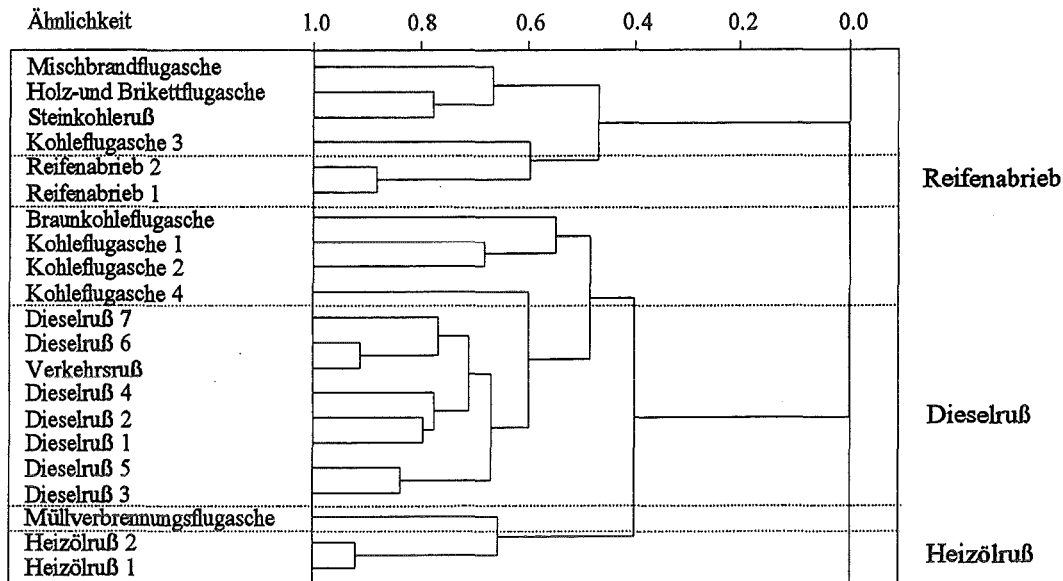


Abb. 49: Dendrogramm einer (Daten-)Clusteranalyse, Klassifizierung anthropogener Verbrennungsprodukte mit Hilfe von PAH-Profilen. Die gestrichelt gezeichneten Linien dienen der optischen Abgrenzung verschiedener Emissionsklassen.

Tab. 19: Unterscheidung verschiedener Rücke auf der Basis von PAH-Profilen.

Konzentrationsverhältnis*	Verkehrsrück		Heizölrück		Reifenabriebe	
	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
Naphthalin	0.085	0.035	0.26	0.23	0.19	0.15
Acenaphthen	0.074	0.018	0.027	0.021	0.051	0.042
Fluoren	0.32	0.061	0.21	0.17	0.24	0.2
Phenanthren	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Anthracen	0.084	0.026	0.023	0.019	0.097	0.088
Fluoranthren	0.74	0.22	0.68	0.61	1.7	1.4
Pyren	1.43	0.4	0.83	0.71	4.0	3.4
Benzo(a)anthracen	0.21	0.053	0.44	0.35	0.22	0.12
Chrysen	0.52	0.22	0.54	0.43	0.33	0.24
Benzo(b)fluoranthren	0.1	0.024	0.27	0.23	0.21	0.13
Benzo(k)fluoranthren	0.1	0.0054	0.092	0.082	0.092	0.059
Benzo(a)pyren	0.081	0.023	0.12	0.089	0.14	0.095
Dibenzo(a,h)anthracen	0.012	0.0057	0.01	0.007	0.12	0.068
Benzo(g,h,i)perylen	0.076	0.013	0.021	0.017	0.35	0.3
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0.059	0.015	0.067	0.034	0.16	0.15

*normiert auf die Konzentration von Phenanthren

Tab. 20: Unterscheidung verschiedener Emissionen auf der Basis von PAH-Profilen.

Konzentrations- verhältnis*	Industrielle Kohle- flugaschen		Haushaltsflugaschen		Steinkohleruß
	Max.	Min.	Max.	Min.	
Naphthalin	0.78	0.11	1.0	0.019	1.5
Acenaphthen	0.45	0.039	0.8	0.016	0.42
Fluoren	0.43	0.16	1.1	0.43	0.1
Phenanthren	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Anthracen	0.2	0.033	1.1	0.53	1.4
Fluoranthren	1.74	0.15	0.8	0.51	1.6
Pyren	5.0	0.45	1.2	0.8	1.4
Benzo(a)anthracen	0.45	0.027	0.55	0.082	0.88
Chrysen	0.25	0.085	0.78	0.13	1.3
Benzo(b)fluoranthren	1.26	0.031	0.15	0.09	0.57
Benzo(k)fluoranthren	0.18	0.021	0.34	0.045	0.35
Benzo(a)pyren	0.11	0.017	0.28	0.088	0.4
Dibenzo(a,h)anthracen	0.068	0.015	0.22	0.01	0.73
Benzo(g,h,i)perylene	0.2	0.009	0.19	0.12	0.35
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0.12	0.004	0.19	0.059	0.33

*normiert auf die Konzentration von Phenanthren

Verkehrsruße und Heizölrüße können anhand der jeweils auf Phenanthren normierten Konzentrationen von Naphthalin, Anthracen, Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren und Benzo(a)pyren unterschieden werden. Verkehrsruße weisen niedrigere Konzentrationsverhältnisse für Naphthalin (0.035-0.085), Benzo(a)anthracen (0.053-0.21), Benzo(b)fluoranthren (0.024-0.1) und Benzo(a)pyren (0.023-0.081) auf, während Heizölrüße im Vergleich geringere Konzentrationsverhältnisse für Anthracen (0.019-0.023) zeigen. Die Reifenabriebe unterscheiden sich deutlich von Verkehrs- und Heizölrüßen durch relative hohe Konzentrationsverhältnisse von Dibenzo(a,h)anthracen (0.068-0.12), Benzo(g,h,i)perylene (0.3-0.35) und Indeno(1,2,3-cd)pyren (0.15-0.16). Ein sehr ausgeprägtes PAH-Profil zeigt der Steinkohleruß. Er weist für alle Konzentrationsverhältnisse Werte zwischen 0.33 und 1.5 auf, während für die anderen Rüße die entsprechenden Konzentrationsverhältnisse um einen Faktor von teilweise mehr als 100 kleiner sein können. PAH-Profile ermöglichen im Gegensatz zu SIMS-Mustern somit eine eindeutige Unterscheidung von Verkehrsrußen und Steinkohleruß, so daß die PAH-Analytik eine hervorragende Ergänzung zu massenspektrometrischen Methoden darstellt. Die Muster der industriellen Kohleflugaschen und der Haushaltsflugaschen sind zu uneinheitlich, um Unterschiede zwischen den beiden Emissionsklassen herausarbeiten zu können, die deren Klassifikation ermöglichen könnten. Diese Klassifizierung ist hingegen anhand von Elementmustern möglich, so daß auch an diesem Beispiel deutlich wird, daß umweltrelevante Emissionen für eine Herkunftsbestimmung möglichst umfassend mit mehreren Methoden charakterisiert werden müssen.

Die (Daten-)Clusteranalyse ermöglicht es, Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede im Datensatz zu erkennen. Um diese Eigenschaften in ein Modell zu fassen, anhand dessen die Herkunft unbekannter Proben bestimmt werden kann, wurden die PAH-Profile einer Hauptkomponentenanalyse unterzogen. Die auf Phenanthren normierten Konzentrationen der 15 EPA-PAH's wurden zum Zweck einer einheitlichen Gewichtung logarithmiert. Durch die Hauptkomponentenanalyse wird die gesamte Varianz eines Datensatzes durch Koordinatentransformation auf eine geringere Anzahl von Dimensionen abgebildet (s. Kap. 4.6.2). Im Fall der PAH-Profile war es möglich, mit drei Hauptkomponenten 97 % der Varianz des Datensatzes zu erklären. Sind die Hauptkomponenten berechnet, ist es möglich, zu klassifizierende Proben auf diese Hauptkomponenten

abzubilden und somit Aussagen über deren Herkunft zu treffen. Die Hauptkomponenten 1-3 sind in Form der berechneten Loadings-Matrix im Anhang C angegeben.

Die Hauptkomponentenanalyse bestätigt die Ergebnisse der (Daten-)Clusteranalyse. Die relativen PAH-Konzentrationen der Emissionen erlauben eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Emissionsgruppen. Verkehrsruße weisen recht einheitliche Werte auf, so daß sie von Heizölrüßen und Reifenabrieben unterschieden werden können. Zieht man nur die ersten beiden Hauptkomponenten in Betracht (s. Abb. 50), so weist die Kohleflugasche 4 ein ähnliches PAH-Muster wie die Verkehrsruße auf. Bei dreidimensionaler Betrachtungsweise (s. zusätzlich Abb. 51) wird jedoch deutlich, daß sich die Kohleflugasche 4 von den Verkehrsrußen abgrenzt. Die industriellen Kohleflugaschen (19-22) zeigen ebenso wie die Haushaltsflugaschen (24-26) recht uneinheitliche Konzentrationsprofile, so daß deren Klassifikation nicht möglich ist. Ihre PAH-Profile grenzen sie jedoch deutlich gegenüber den Rußen ab, so daß sie von diesen unterschieden werden können.

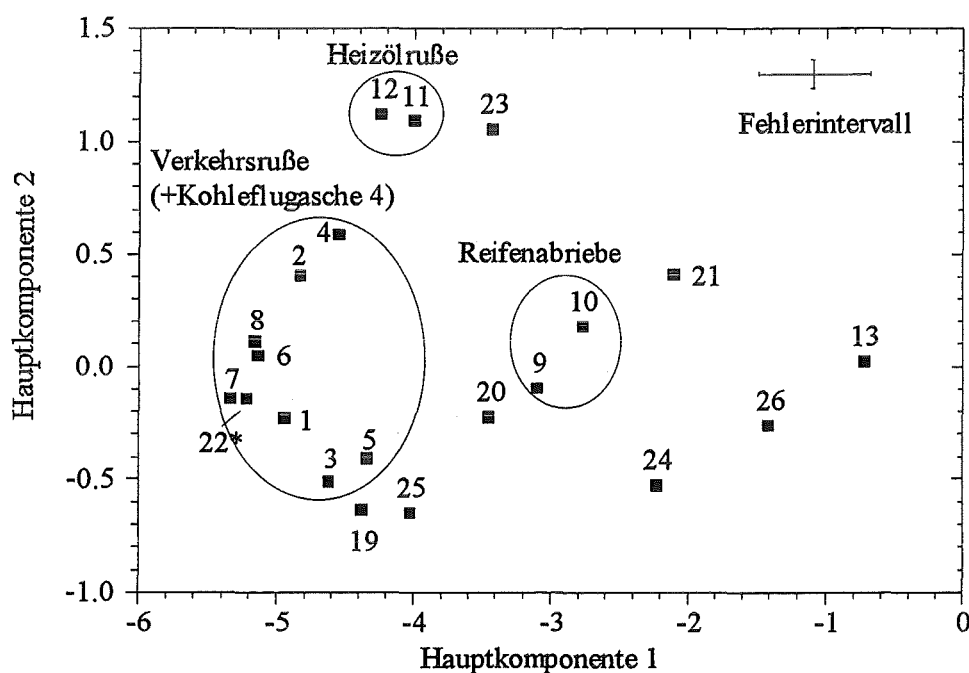


Abb. 50: Hauptkomponentenanalyse von PAH-Profilen anthropogener Verbrennungsprodukte, Projektion der Daten auf die Hauptkomponenten 1 und 2. Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung der Emissionsklassen.

*Kohleflugasche 4

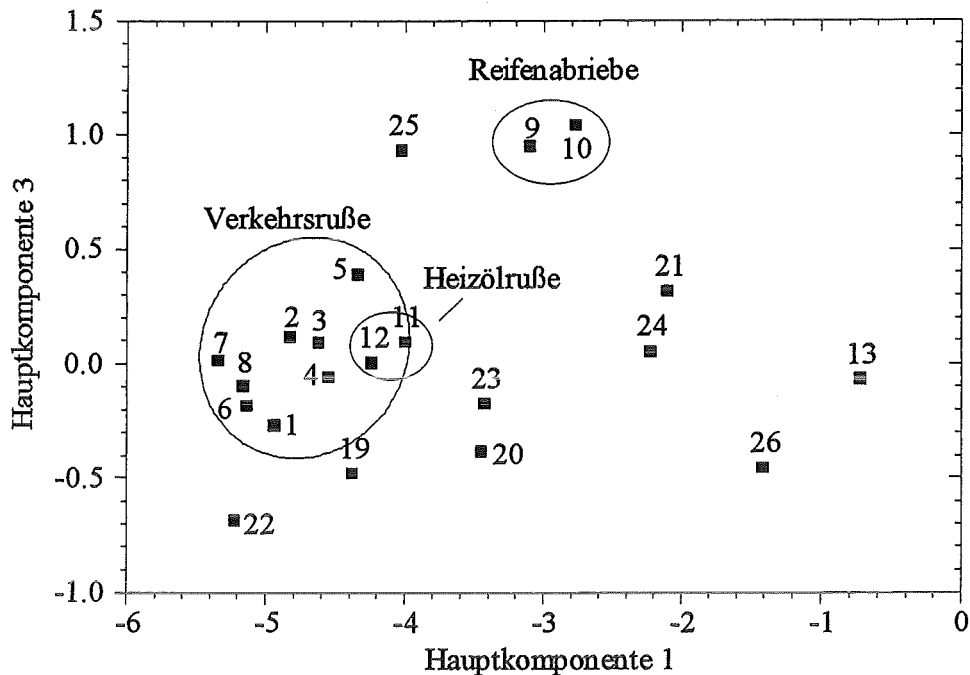


Abb. 51: Hauptkomponentenanalyse von PAH-Profilen anthropogener Verbrennungsprodukte, Projektion der Daten auf die Hauptkomponenten 1 und 3. Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung der Emissionsklassen.

Die Ergebnisse der untersuchten Proben legen den Schluß nahe, daß eine Klassifikation verschiedener RuÙe anhand von PAH-Profilen möglich sein sollte, was auch mit Literaturberichten in Übereinstimmung steht [27, 66]. Eine Projektion von PAH-Profilen auf die Hauptkomponenten 1-3 der Diagramme in Abb. 50 und Abb. 51 ermöglicht eine Klassifikation unbekannter Proben, im vorliegenden Fall Aussagen über die Herkunft atmosphärischer Aerosolpartikel. VerkehrsrüÙe, HeizölrüÙe und Reifenabriebe können anhand von PAH-Profilen klassifiziert werden, nicht jedoch Flugaschen, so daß vor allem verschiedene RuÙe in atmosphärischen Aerosolpartikeln nachweisbar sein sollten. Da die untersuchten Flugaschen recht uneinheitliche PAH-Profile aufwiesen, kann nicht ausgeschlossen werden, daß Flugaschen spezieller Quellen PAH-Profile aufweisen, die denen von RuÙen ähnlich sind und somit RuÙe durch Flugaschen vorgetäuscht werden können. So zeigt das Beispiel der Kohleflugasche 4, daß die Klassifikation von RuÙen im konkreten Fall kritisch überprüft werden muß, z. B. durch Hinzuziehen von Daten weiterer Analysemethoden. Zusätzlich muß in Betracht gezogen werden, daß komplexe Mischungen verschiedener Emissionen eventuell nicht als solche erkannt werden können. Wird jedoch eine zu klassifizierende Probe überwiegend durch eine Komponente (z. B. VerkehrsrüÙ) dominiert und können Störeinflüsse weiterer Emissionen (z. B. Flugaschen) ausgeschlossen werden, sollte deren Herkunftsbestimmung durch Projektion ihrer PAH-Profile auf die Hauptkomponenten 1-3 der Diagramme in Abb. 50 und Abb. 51 möglich sein. Die Herkunftsbestimmung von Aerosolkomponenten, vornehmlich RuÙen, auf der Basis von PAH-Profilen wurde bei der Analyse gesammelter Aerosolpartikel zur Absicherung der Ergebnisse auf der Basis sekundärmasenspektrometrischer Methoden herangezogen.

Kapitel 7

Analyse atmosphärischer Aerosolpartikel

Die Erkenntnisse über die unterschiedlichen Merkmale verschiedener Immissionsbestandteile wurden zur Herkunftsbestimmung von Aerosolpartikeln aus mehreren Partikelsammlungen herangezogen. Ziel dieser Sammelaktionen war es, die einzelnen Ergebnisse der SNMS- und SIMS-Untersuchungen zu einem Verfahren zu vereinigen und das gesamte Auswerteverfahren unter realen, umweltnahen Bedingungen zu testen. Etwasige Probleme bei der Herkunftsbestimmung sollten erkannt und gegebenenfalls beseitigt werden. Es erschien sinnvoll, die Herkunftsbestimmung vor allem auf verkehrsbedingte Ruße auszurichten, da diese Immissionsklasse bei der lufthygienischen Beurteilung derzeit als eine der Hauptbelastungen durch anthropogene Partikelemissionen angesehen wird. Zu diesem Zweck wurden Aerosolpartikel in unterschiedlichem Abstand von einer Autobahn auf ihre Bestandteile untersucht. Mit steigendem Abstand sollte eine Abnahme der Rußkonzentration zu beobachten sein, so daß die Ergebnisse der Herkunftsbestimmung auf ihre Plausibilität überprüfbar waren. Da zudem Veröffentlichungen über das Ausbreitungsverhalten von Kfz-Emissionen vorliegen [83, 84, 85], war durch einen Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit Literaturdaten eine eingehende Überprüfung des analytischen Verfahrens möglich. Auf der Basis von PAH-Konzentrationsprofilen ist eine von den massenspektrometrischen Methoden unabhängige Herkunftsbestimmung von Verbrennungsprodukten möglich. Diese Methode wurde als Referenzanalytik zu den massenspektrometrischen Verfahren eingesetzt, so daß die Ergebnisse der Herkunftsbestimmung und damit auch das entwickelte Verfahren außer durch Plausibilitätsbetrachtungen auch durch eine alternative Bestimmungsmethode überprüft werden konnten. In lateral hochaufgelösten Partikelanalysen mit TOF-SIMS sollten einzelne Partikel auf herkunftsspezifische Merkmale untersucht werden, um hierdurch noch dezidiere Aussagen über die Zusammensetzung atmosphärischer Aerosolpartikel treffen zu können.

7.1. Probennahme

Fünf Partikelsammlungen wurden in Abständen von 2, 20, 80, 200 und 700 m zur BAB (Bundesautobahn) 8 durchgeführt. In einem Abstand von ungefähr 5 m verlief eine ca. 3 m hohe Lärmschutzwand parallel zur Autobahn. Die Probennahme erfolgte in einer Höhe von ca. 1.5 m mit einem fünfstufigen Berner-Impaktor sowie einem fünfstufigen Anderson-Impaktor (s. Kap. 5.3). Als Abscheidefolie wurde in beiden Impaktoren Indiumfolie eingesetzt. Die mit dem Anderson-Impaktor gesammelten Partikel wurden mit HPLC auf PAH's analysiert, die mit dem Berner-Impaktor gesammelten Partikel mit SNMS und SIMS. Die Abstandsangaben in Abb. 52 bezeichnen den Abstand zur BAB 8. Bei der Interpretation der Analysendaten muß berücksichtigt werden, daß diese Autobahn im Sammelbereich nicht die einzige Quelle für Kfz-Emissionen darstellt und Emissionen zusätzlich von der BAB 5 und der B 3 zu berücksichtigen sind (s. Abb. 52). Zudem muß berücksichtigt werden, daß die einzelnen Sammlungen an unterschiedlichen Tagen und somit unter nicht identischen Wetterverhältnissen und Schadstoffkonzentrationen durchgeführt wurden. Die einzelnen Partikelsammlungen werden im folgenden als Partikelsammlung 1-5 bezeichnet, genauere Angaben zu den fünf Sammelaktionen sind Tab. 21 zu entnehmen.

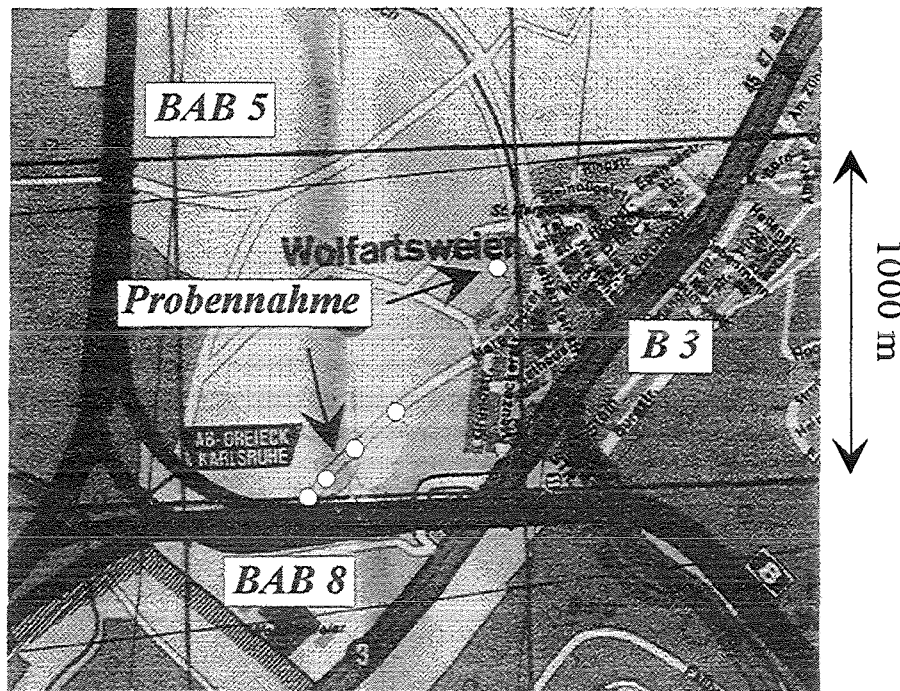


Abb. 52: Landkarte von Karlsruhe-Wolfartsweiler, die Punkte markieren die 5 Sammelorte

Tab. 21: Daten zur Probennahme

Bezeichnung	Abstand [m]	Datum	Uhrzeit
Partikelsammlung 1	2	23.03.95	8.30-18.00
		24.03.95	8.00-16.00
Partikelsammlung 2	20	14.03.95	9.30-18.30
		12.03.95	9.30-17.30
Partikelsammlung 3	80	13.03.95	9.30-17.30
		10.03.95	9.30-18.00
Partikelsammlung 4	200	11.03.95	9.00-18.00
		03.04.95	9.00-19.00
Partikelsammlung 5	700	04.04.95	9.30-19.00

Für das Gelingen einer Partikelsammlung mit einem Impaktor ist trockenes Wetter eine Grundvoraussetzung, da eine hohe Luftfeuchtigkeit zur Partikelagglomeration führt und sich somit das Abscheideverhalten der Partikel auf den einzelnen Impaktorstufen ändert. Zudem kann Regenwasser zur Zerstörung einer evtl. vorhandenen Schichtstruktur auf den Partikeln sowie zu Umkristallisationsprozessen führen. Da im geplanten Zeitraum der Sammelaktionen keine ausreichend lange Schönwetterperiode herrschte, erfolgten die Partikelsammlungen in drei Etappen. Die erste Sammelaktion wurde vom 10.03.95 bis 14.03.95 in Abständen von 20, 80 und 200 m zur Autobahn durchgeführt. Die zweite Aktion fand vom 23.03.95 bis 24.03.95 im Abstand von 2 m direkt neben der Fahrbahn statt, die dritte Aktion vom 03.04.95 bis 04.04.95 im Abstand von 700 m. Die drei Sammelaktionen folgten jeweils auf Regenperioden von mehreren Tagen, was insofern von Vorteil war, als der Regen durch Auswaschung für konstant niedrige Partikelkonzentrationen sorgte. Um stabile Wetterverhältnisse und Schadstoffkonzentrationen in der Atmosphäre voraussetzen zu können, wurde zwischen den Regenperioden und den Sammelaktionen jeweils ein niederschlagsfreier Tag abgewartet. Bei den einzelnen Partikelsammlungen herrschten wechselhafte Windverhältnisse mit überwiegend schwachem Süd-

bzw. Südwestwind. Die Tagestemperaturen betragen zwischen 5 und 15 °C, nachts herrschte teilweise Frost.

Da das Hauptinteresse der quantitativen Bestimmung von Verkehrsrußen galt, wurde auf den Einsatz eines Dieselgenerators zur Stromversorgung verzichtet. Die Stromversorgung der Impaktoren erfolgte über den Stromanschluß einer nahegelegenen Gärtnerei. So wurden eventuelle Störungen durch Rußemissionen eines Dieselgenerators ausgeschlossen.

7.2. Physikalische Eigenschaften der Partikel

Um die Gesamtstaubkonzentration in der Atmosphäre zu bestimmen, wurden die Abscheidefolien vor und nach jeder Partikelsammlung gewogen. Die atmosphärische Staubkonzentration berechnet sich aus dem Gewicht der abgeschiedenen Partikel und des während der Sammlung durch den Impaktor gesaugten Luftvolumens. Die hierbei mit dem Anderson-Impaktor gesammelten Partikelmengen ergaben um einen mittleren Faktor von 2.2 ± 0.2 kleinere Gesamtstaubkonzentrationen als die mit dem Berner-Impaktor gesammelten Partikelmengen. Diese Diskrepanz ist auf die im Vergleich zum Berner-Impaktor geringere Abscheiderate des Anderson-Impaktors zurückzuführen (s. Kap. 5.3). Da zudem die größenklassierenden Trenneigenschaften des Berner-Impaktors besser als die des Anderson-Impaktors sind, basieren die nachfolgenden Betrachtungen über atmosphärische Staubkonzentrationen und Partikelgrößen auf den Partikelsammlungen des Berner-Impaktors.

Die atmosphärische Gesamtstaubkonzentration betrug für alle Partikelsammlungen zwischen 23 und $41 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die höchste Staubbelastung wurde direkt an der Autobahn gemessen und nahm für die Sammlungen 2-4 kontinuierlich bis auf einen Wert von $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ab. Die Sammlung 5 wies mit $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ eine relativ hohe Staubkonzentration auf. Für jede einzelne Sammlung war die Impaktorstufe 2 am stärksten belegt, die Belegung der Impaktorstufen 2-5 nahm mit steigender Stufenzahl für alle Sammlungen deutlich ab (s. Abb. 53).

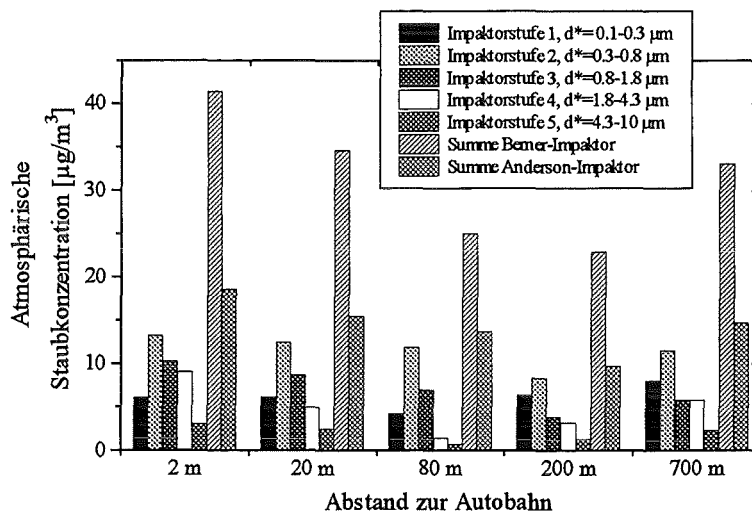


Abb. 53: Atmosphärische Staubkonzentration während der fünf Partikelsammlungen. Dargestellt sind größenklassierte Werte des Berner-Impaktors sowie integrale Summenwerte des Berner- und des Anderson-Impaktors.

*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

Die vom Hersteller angegebenen Trennradien der einzelnen Impaktorstufen wurden anhand des Abscheideverhaltens von Latexkugeln bestimmt, das heißt mit Partikeln einer einheitlichen Dichte. Da der Trägheitsparameter (s. Gl. 21) neben dem aerodynamischen Partikeldurchmesser auch von der Partikeldichte abhängt, wurde die tatsächlich vorliegende Größenverteilung der abgeschiedenen Partikel für jede Partikelsammlung und Impaktorstufe durch optisches Auszählen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden von jeder einzelnen Impaktorstufe jeweils zwei Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) angefertigt (s. Abb. 54). Aufnahmen bei 1000-facher Vergrößerung ermöglichten, Partikel zwischen 500 nm und 20 μm zu erfassen, kleinere Partikel mit einer minimalen Größe von 50 nm wurden durch Aufnahmen mit 10000-facher Vergrößerung erfaßt. Der Partikeldurchmesser d_{REM} einzelner, nicht sphärischer Partikel wurde als Mittelwert aus dem größten und dem kleinsten Durchmesser eines einzelnen Partikels ermittelt.

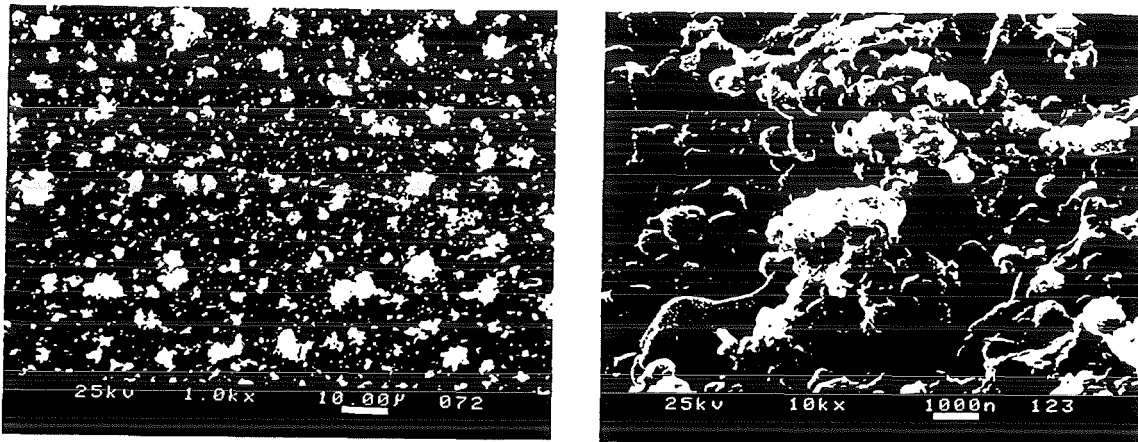


Abb. 54: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Aerosolpartikeln der Impaktorstufe 2 der Partikelsammlung 1, 1000-fache und 10000-fache Vergrößerung

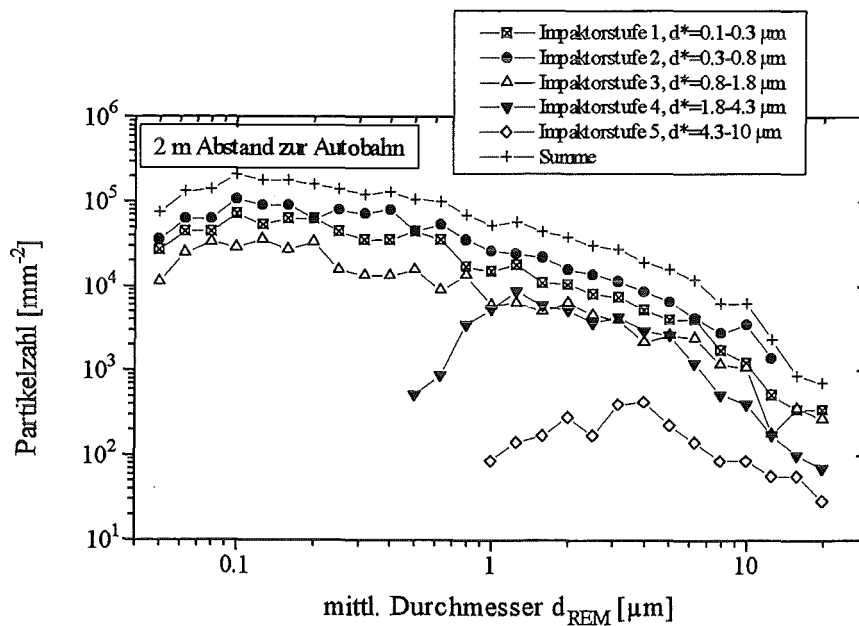


Abb. 55: Korngrößenverteilung der Partikelsammlung 1
*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

Die auf den Impaktorstufen 1-3 abgeschiedenen Partikel wiesen für alle fünf Partikelsammlungen annähernd identische Korngrößenverteilungen mit einem Maximum bei ca. $0.1 \mu\text{m}$ auf. Auf jeder der drei Stufen wurden Partikel zwischen 0.05 und $20 \mu\text{m}$ abgeschieden, die Trennschärfe des Impaktors war auf diesen Stufen somit nur gering. Die Partikel auf den Impaktorstufen 4 und 5 wiesen schmalere Verteilungskurven mit Maxima bei $1-3$ bzw. $4 \mu\text{m}$ auf. Die Summenkurven zeigten einen für Außenluftaerosole eher untypischen monomodalen Verlauf. Bei urbanen Aerosolpartikeln werden normalerweise bi- oder trimodale Kurven beobachtet, bei denen die Moden der größeren Partikel jedoch nicht sehr ausgeprägt sind [2]. Möglicherweise werden in den vorliegenden Partikelsammlungen diese Moden durch eine große Anzahl von Agglomeraten kleinerer Partikel, wie sie zum Beispiel bei Rußen auftreten können [73], überdeckt.

7.3. Elementanalyse mit SNMS

Von jeweils einer Probe jeder Impaktorstufe wurde ein SNMS-Spektrum mit einer Beschleunigungsenergie von 1000 eV aufgenommen. Die Proben wurden mit 10 s nur sehr kurz vorgesputtert, da sich in Tiefenprofilen zeigte (s. Kap. 7.4), daß einige, offensichtlich probenspezifische Signalintensitäten sehr schnell abfielen. Die anschließende Analysenzeit betrug 800 s , was bei einem Tiefenvorschub von ca. 2.5 nm/s einem analysierten Tiefenbereich von $2 \mu\text{m}$ entsprach. Der Tiefenvorschub wurde aus der Primärenergieabhängigkeit der Sputterausbeute abgeschätzt. Für 400 eV lagen experimentelle Werte [21, 22] vor, aus denen ein mittlerer Tiefenvorschub von 1.2 nm/s ermittelt wurde. Aus Literaturangaben kann entnommen werden, daß bei einer Erhöhung der Primärionenenergie von 400 auf 1000 eV für eine Vielzahl verschiedener Probenmaterialien die Sputterausbeute etwa um den Faktor 2 ansteigt [81], was eine Erhöhung des Tiefenvorschubs in der gleichen Größenordnung zur Folge hat. Wie bereits in Kap. 6.1.2 gezeigt wurde, ist ein analysierter Tiefenbereich von $2 \mu\text{m}$ charakteristisch für die integrale Zusammensetzung der Partikel. Die gemessenen Intensitäten $I(A)$ der Elemente A wurden nach Gl. 9 mit den relativen Detektionsfaktoren D_{AM} (s. Anhang A) in Elementkonzentrationen umgerechnet. Blindwerte wurden wie in Kap. 6.1.2 dargelegt berücksichtigt.

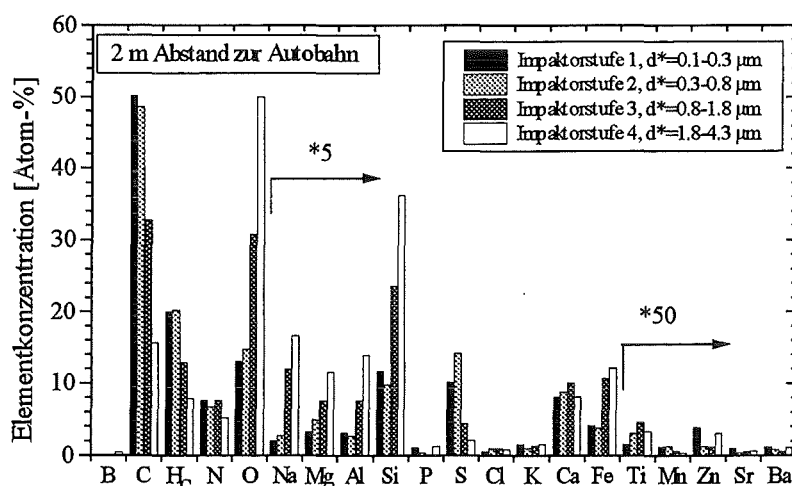


Abb. 56: Elementkonzentrationen der Aerosolpartikel der Partikelsammlung 1
*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

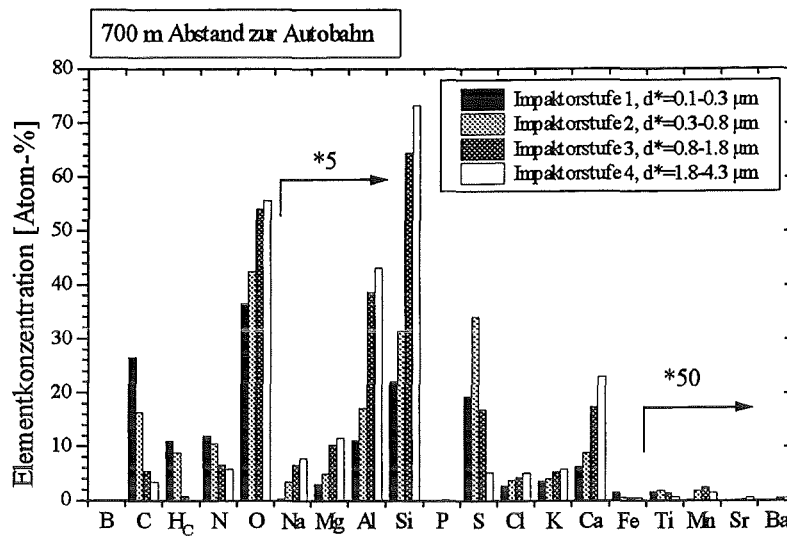


Abb. 57: Elementkonzentration der Aerosolpartikel der Partikelsammlung 5
*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

Die Aerosolpartikel der fünf Sammelaktionen wiesen alle auf den Impaktorstufen 1 und 2 C, H_C, N, O und bis auf die Sammlung 1 auch S als Hauptbestandteile auf. Die Partikel auf den Impaktorstufen 3 und 4 enthielten darüber hinaus größere Mengen an Al, Si, Ca und teilweise auch Fe. Als weitere Bestandteile konnten B, Na, Mg, P, Cl, K, Ti, Mn, Zn, Sr und Ba nachgewiesen werden. Weitere Elemente waren nicht zu detektieren, d. h. sie waren in Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze vorhanden (s. Tab. 11). Die Impaktorstufe 5 war jeweils so gering belegt, daß eine sinnvolle Elementquantifizierung nicht möglich war.

Die so ermittelten Elementkonzentrationsmuster stellen die Basis für die quantitative Herkunftsbestimmung durch PLS-Regression dar. Die hohen Konzentrationen von C und H_C deuten auf organische Bestandteile hin, deren genauere Charakterisierung noch folgt. Hohe Konzentrationen an N, S und O in Verbindung mit geringen Konzentrationen von Metallen wie Na, Mg, Al und Fe deuten auf Verbindungen wie Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat hin, beides Verbindungen, die häufig in relativ hohen Konzentrationen in atmosphärischen Aerosolpartikeln beobachtet werden [3].

7.4. Tiefenprofile mit SNMS

Schuricht beobachtete bei Analysen atmosphärischer Aerosolpartikel Schichtstrukturen von (NH₄)₂SO₄ auf organischen Partikeln [22, 79] sowie organische Schichten auf anorganischen Partikelkernen [82]. Eine tiefenaufgelöste Analyse der gesammelten Aerosolpartikel sollte an diesem Punkt anknüpfen und klären, ob die gesammelten Aerosolpartikel ebenfalls organische Schichten bzw. Schichten von (NH₄)₂SO₄ aufwiesen und, wenn ja, ob weitere Erkenntnisse über deren Struktur zu erhalten waren.

Zu diesem Zweck wurden die gesammelten Aerosolpartikel in SNMS-Tiefenprofilen auf eventuell vorhandene Tiefenstrukturen untersucht. Von jeder Partikelfraktion wurde ein SNMS-Zeitprofil der Signale C, CH, N, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl und Fe aufgenommen. Als Beschußenergie wurde 400 eV gewählt, da bei dieser Primärionenenergie unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ein etwa oberflächenparalleler Abtrag der Probe erfolgt. Zur Interpretation von

Zeitprofilen ist folgendes anzumerken: Die Intensitäten geben erst nach Einstellung des Sputtergleichgewichts nach ca. 20 s die korrekten Konzentrationen der Probe wieder, so daß Zeitprofile in diesem Zeitraum nur qualitativ interpretierbar sind [22]. Schichtstrukturen sind auch im Fall eines nicht eingestellten Sputtergleichgewichts generell daran zu erkennen, daß die Signale einzelner Elemente einen komplementären Verlauf zeigen. Fällt das Intensitätssignal $I(A)$ mit zunehmender Sputterzeit z. B. stark ab, während das Intensitätssignal $I(B)$ ansteigt, so deutet dies auf eine Schicht von A auf B hin. Formell lassen sich Intensitäts-Zeit-Profile analog der Auswertung von Spektren nach Gl. 9 in Konzentrations-Zeit-Profile umrechnen. Diese Vorgehensweise kann jedoch zu Fehlinterpretationen führen. Liegen kleine Partikel aus Element A neben großen Partikeln aus Element B vor, fällt das Intensitätssignal $I(A)$ sehr schnell mit zunehmender Sputterzeit, das Intensitätssignal $I(B)$ bleibt über eine größere Sputterzeit annähernd konstant. Das Konzentrations-Zeit-Profil hingegen zeigt aufgrund der Normierung auf die Summe aller gemessenen Elemente einen Abfall der Konzentration A und einen gleichzeitigen Anstieg der Konzentration B. Diese Darstellungsmethode spiegelt somit eine Schichtstruktur von A auf B vor, die tatsächlich nicht vorhanden ist. Um Fehlinterpretationen auszuschließen, wurden die gemessenen Intensitätssignale lediglich durch den entsprechenden Detektionsfaktor D_{AM} dividiert. Die Verhältnisse dieses Quotienten sind identisch mit den Konzentrationsverhältnissen der entsprechenden Elemente. Die Sputterzeit wurde mit einem mittleren Tiefenvorschub von 1.2 nm/s in die Erosionstiefe umgerechnet. Atmosphärische Partikel enthalten üblicherweise neben $(NH_4)_2SO_4$ auch NH_4HSO_4 sowie Mischsalze dieser beiden Spezies [3]. Da diese mit sekundärmassenspektrometrischen Methoden nicht unterscheidbar sind [80], wurde nachfolgend die stöchiometrische Summenformel $(NH_4)_{2-x}H_xSO_4$ ($x = 0-1$) benutzt, um die Gesamtheit von $(NH_4)_2SO_4$ oder $(NH_4)HSO_4$ zu bezeichnen.

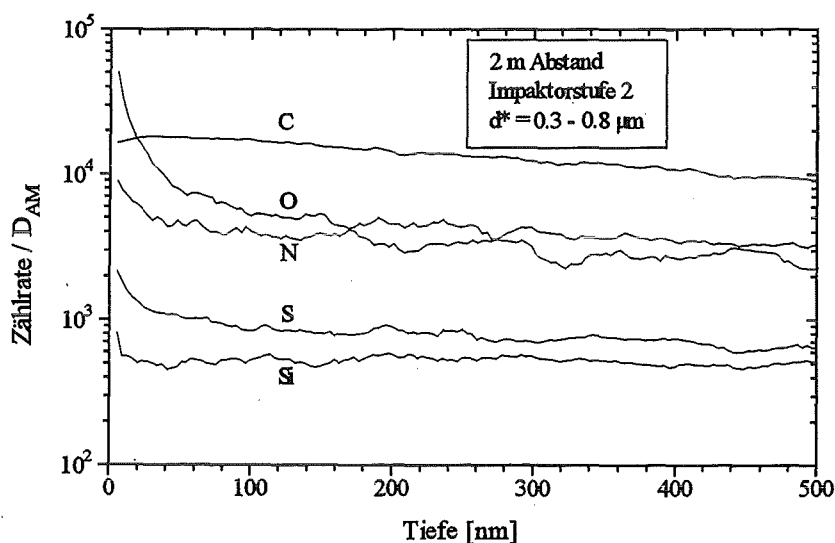


Abb. 58: SNMS-Tiefenprofil der Partikelsammlung 1 in 2 m Abstand, Impaktorstufe 2 (Beschußparameter: Ar^+ , 400 eV, 1 mA/cm²). Die Kurven sind geglättet.

*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

Die tiefenaufgelöste Elementanalyse ergab, daß die verschiedenen Korngrößenklassen (Impaktorstufen 1-4) einer Partikelsammlung ähnliche Tiefenverläufe aufwiesen. Unterschiede in der Tiefenstruktur traten jedoch beim Vergleich der Partikelsammlungen untereinander auf. Die Partikel der Sammlungen 2-4 wiesen für alle untersuchten Elemente einen kontinuierlichen Intensitätsabfall auf, was darauf hindeutet, daß Partikel auch verschiedener Immissionskomponenten in diesen Sammlungen nebeneinander oder als homogene Partikelgemenge vorlagen. Schichtstrukturen konnten, sofern sie in ihrer Dicke über dem Tiefenaufklärungsvermögen von

SNMS (ca. 10 nm) lagen, für die Sammlungen 2-4 ausgeschlossen werden. Der beobachtete kontinuierliche Intensitätsabfall beruhte darauf, daß die Partikel während der Analyse kontinuierlich abgetragen wurden und somit die absolute Partikelmenge kontinuierlich abnahm.

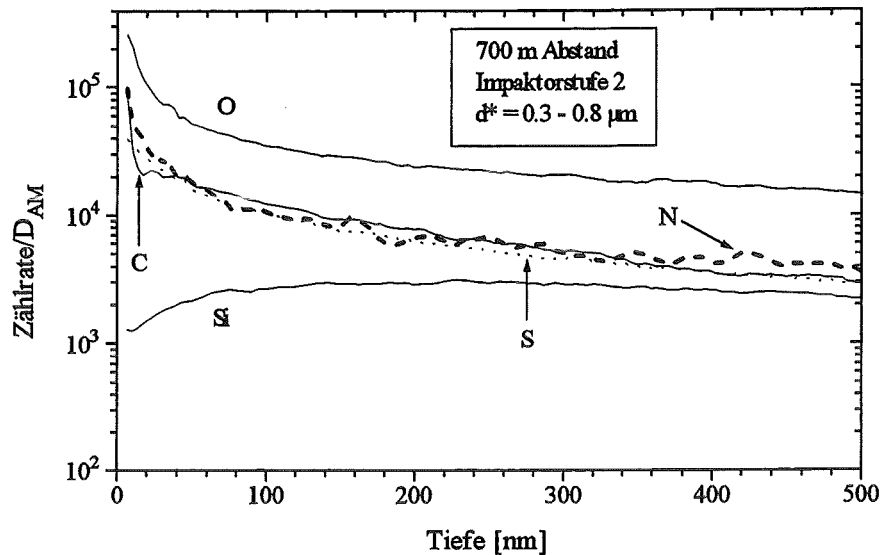


Abb. 59: SNMS-Tiefenprofil der Partikelsammlung 5 in 700 m Abstand, Impaktorstufe 2 (Beschußparameter: Ar^+ , 400 eV, 1 mA/cm^2). Die Kurven sind geglättet.
*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

Die Partikel, die im Abstand von 2 m zur Autobahn gesammelt wurden, zeigten im Gegensatz zu den Sammlungen 2-4 im Bereich der ersten 30-40 nm einen geringfügigen Anstieg des Kohlenstoffsignals (ca. 30 %), während alle anderen Signale sich komplementär verhielten und abfielen. Exemplarisch ist dies in Abb. 58 für die Partikel der Impaktorstufe 2 dargestellt. Derartige Intensitätsverläufe sind ein Hinweis auf eine Schichtstruktur, wobei im konkreten Fall zu erkennen war, daß kohlenstoffhaltige Partikel zumindest teilweise mit einer Schicht bedeckt waren. Diese Schicht war wahrscheinlich nur unvollständig deckend, da das Kohlenstoffsignal in den obersten Partikellagen nur geringfügig kleinere Werte als in seinem Scheitelpunkt aufwies. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, aus was für Materialien diese Schicht bestand. Deren Dicke von ca. 30 nm (s. Abb. 58) ist ein Hinweis darauf, daß möglicherweise kleine Partikel auf den kohlenstoffhaltigen Partikeln hafteten, da aufkondensierte Schichten normalerweise wesentlich dünner sind. Im Größenbereich von ca. 30 nm kommen neben partikulären Verbrennungsprodukten hauptsächlich sekundäre Aerosolpartikel wie $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 in Betracht (s. Kap. 3.1), was in Übereinstimmung mit Schurichts Ergebnissen stünde.

Ein auffallendes Verhalten zeigten die Korngrößenfraktionen der Partikelsammlung 5 im Bereich der obersten 200 nm (s. Abb. 59). Die Intensitäten typischer Bodenbestandteile, beispielhaft in Abb. 59 an Si dargestellt, stiegen an, durchschritten ein breites Maximum bei ca. 200 nm und fielen anschließend kontinuierlich ab. Im gleichen Tiefenbereich verhielten sich die Elemente C, N, O und S komplementär, was wiederum auf eine Schichtstruktur hindeutete. Möglicherweise hafteten kleine organische Partikel und Partikel aus $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ oder NH_4NO_3 auf größeren Bodenstaubpartikeln. Dieses Verhalten trat nur bei der Partikelsammlung 5 auf, so daß ein möglicher Agglomerationseffekt bei der Probennahme unwahrscheinlich ist, da dieser in ähnlicher Form sonst auch bei allen anderen Partikelsammlungen auftreten sollte.

7.5. Tiefenprofile mit SIMS

Um die Ergebnisse der SNMS-Tiefenprofile zu überprüfen und molekulare Informationen über eventuell vorhandene Schichtstrukturen zu erhalten, wurden von den Aerosolpartikeln Intensitäts-Zeit-Profile negativer Sekundärionen aufgenommen (Beschußparameter: Ar^+ , 5 keV, 100 mA/cm^2). Anhand eines Tiefenvorschubs von 0.25 nm/s wurden die Intensitäts-Zeit-Profile in Tiefenprofile umgerechnet. Der verwendete Tiefenvorschub stellt einen Mittelwert aus experimentellen Arbeiten von Schuricht [21] und Bentz [22] dar. Die Tiefenauflösung von SIMS-Tiefenprofilen ist im Vergleich zu SNMS-Tiefenprofilen (ca. 10 nm) mit 20 nm zwar um den Faktor 2 schlechter, SIMS-Tiefenprofile eignen sich jedoch in besonderer Weise, mit SNMS nicht näher bestimmbare Schichten eingehender zu charakterisieren. Durch die SIMS-Tiefenprofile sollte vor allem die Tiefenstruktur der Aerosolpartikel der Partikelsammlungen 1 und 5 aufgeklärt werden.

Die Aufnahme der nSIMS-Tiefenprofile umfaßte die Signale von I(12 D), I(13 D), I(24 D), I(46 D), I(76 D) und I(80 D). Die Signale I(12 D), I(13 D) und I(24 D) repräsentieren die Spezies C^- , CH^- und C_2^- , anhand derer vor allem organische Schichten erkennbar und charakterisierbar sein sollten. Die Intensitätssignale I(46 D), I(76 D) und I(80 D) repräsentieren hauptsächlich die Clusterionen NO_2^- , SiO_3^- und SO_3^- . Geht man davon aus, daß in atmosphärischen Aerosolen Stickstoff außer als Ammonium hauptsächlich als Nitrat vorkommt und daß Schwefel hauptsächlich als Sulfat auftritt, so ist NO_2^- charakteristisch für Nitrate, SO_3^- für Sulfate.

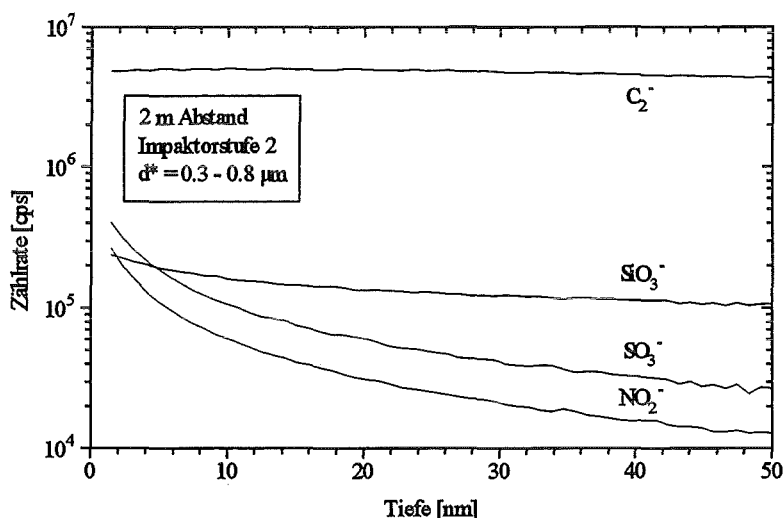


Abb. 60: nSIMS-Tiefenprofil der Partikelsammlung 1 in 2 m Abstand, Impaktorstufe 2 (Beschußparameter: Ar^+ , 5 keV, $100 \mu\text{A/cm}^2$). Die Kurven stellen originale Meßdaten dar.
*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

Wie auch bereits die SNMS-Tiefenprofile zeigten die SIMS-Tiefenprofile der Partikelsammlungen 2-4 für alle Impaktorstufen ähnliche Intensitätsverläufe in Form eines kontinuierlichen Abfalls. Anders verhielten sich wiederum die Partikelsammlungen 1 und 5, deren Intensitätsverläufe exemplarisch an den Tiefenprofilen der Partikel der Impaktorstufe 2 dargelegt sind (s. Abb. 60 und 61). Da die Intensitäten von C^- , CH^- und C_2^- parallele Verläufe zeigten, ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur der Signalverlauf von C_2^- dargestellt. Für die Partikelsammlung 1 wies das Signal von SiO_3^- einen geringen Abfall auf, stärker fielen die Signale von NO_2^- und SO_3^- ab. Das für organische Substanzen charakteristische Signal von C_2^- zeigte einen konstanten Signalverlauf im Bereich der ersten 50 nm , was wie auch die Signalverläufe der SNMS-Tiefenprofile auf eine unvollständig deckende Schicht auf organischem Material

hindeutete. Läge keine Schichtstruktur vor, müßte das C_2^- -Signal wie auch die anderen Signale kontinuierlich abfallen. Als Bestandteile dieser Schicht kommen alle Komponenten in Betracht, deren charakteristische Signale im Gegensatz zum C_2^- -Signal einen kontinuierlichen Abfall zeigen. Dies sind somit Nitrate, Sulfate sowie silikatische Matrices, wahrscheinlich in Form von Bodenstäuben und Flugaschen. Die Partikel der Sammlung 5 (s. Abb. 61) zeigten wie auch die Partikel der Sammlung 1 für NO_2^- und SO_3^- mit zunehmender Tiefe stark abnehmende Signalintensitäten. Interessant ist jedoch der deutlich ausgeprägte Anstieg der Intensität von SiO_3^- über einen Tiefenbereich von 50 nm, was sehr wahrscheinlich auf eine Schichtstruktur auf silikatischem Material zurückzuführen ist. Komplementär zum Verlauf von SiO_3^- verhielten sich vor allem NO_2^- und SO_3^- , so daß die Schicht wahrscheinlich aus kleinen, nitrat- und sulfathaltigen Partikeln bestand. Das Signal von C_2^- zeigte einen schwach ausgeprägten Intensitätsanstieg im Bereich der ersten 15 nm, was auf eine Beschichtung des organischen Materials hindeutet. Diese Schichtung war jedoch, wenn überhaupt nur sehr schwach ausgeprägt. In den SNMS-Tiefenprofilen war diese nicht nachweisbar, was wahrscheinlich auf die Begrenzung der Tiefenauflösung durch die gewählten Meßbedingungen zurückzuführen ist. Bei den SNMS-Tiefenprofilen wurde für jedes Signal alle 2 nm ein Meßpunkt aufgenommen, bei den SIMS-Tiefenprofilen erfolgte die Meßwertaufnahme alle 0.5 nm, so daß sich sehr dünne Schichten im obersten Partikelbereich mit SIMS besser auflösen ließen.

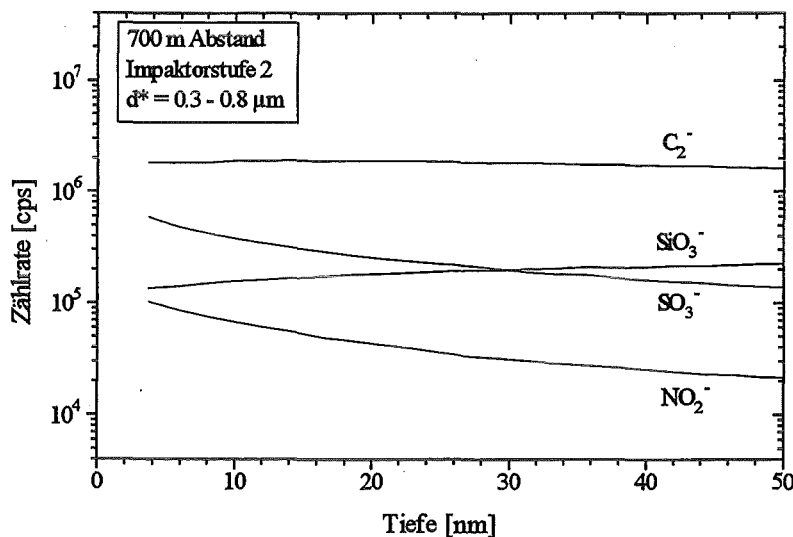


Abb. 61: nSIMS-Tiefenprofil der Partikelsammlung 5 in 700 m Abstand, Impaktorstufe 2 (Beschußparameter: Ar^+ , 5 keV, $100 \mu A/cm^2$). Die Kurven stellen originale Meßdaten dar.

*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

Unter den gleichen Meßbedingungen wie die negativen SIMS-Tiefenprofile (Ar^+ , 5 keV, $100 \mu A/cm^2$) wurden auch Tiefenprofile positiver Sekundärionen aufgenommen. Diese Messungen umfaßten die Intensitätssignale I(12 D), I(18 D), I(23 D), I(24 D), I(56D) und I(115 D), die die Sekundärionen C^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^+ , Fe^+ und In^+ repräsentieren. Von diesen Signalen erwies sich jedoch lediglich das Signal von NH_4^+ als informativ. Ein Vergleich des NH_4^+ -Signals mit dem der negativen Clusterionen SO_3^- und NO_2^- zeigte für alle untersuchten Partikelproben einen ähnlich starken Intensitätsabfall, was einen Anhaltspunkt dafür darstellt, daß die beobachteten Sulfate und Nitrate möglicherweise überwiegend als Ammoniumsalze vorlagen. In Abb. 62 ist der in allen untersuchten Partikelfractionen detektierte Intensitätsverlauf des NH_4^+ -Clusters exemplarisch an den Messungen der Partikelfractionen der Impaktorstufe 2 der Sammlungen 1 und 5 dargestellt.

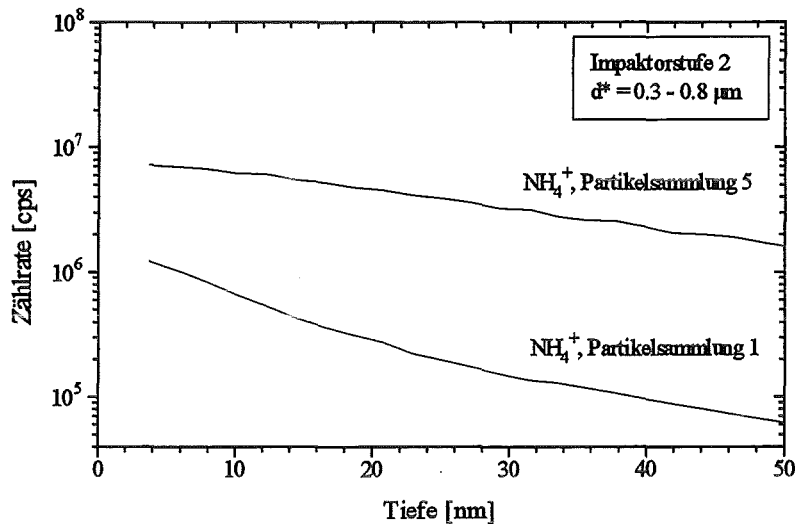


Abb. 62: pSIMS-Tiefenprofile der Partikelsammlungen 1 (2 m Abstand) und 5 (700 m Abstand), Impaktorstufe 2 (Beschußparameter: Ar⁺, 5 keV, 100 mA/cm²). Die Kurven stellen originale Meßdaten dar.

*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

7.6. Herkunftsbestimmung

Um die gesammelten Aerosolpartikel vor allem in Hinsicht auf ihre Quellen eingehender charakterisieren zu können, wurden sie einem Auswerteverfahren unterzogen, mit dem Ziel, die hauptsächlichsten Immissionsbestandteile der einzelnen Partikelfractionen quantitativ nachzuweisen. Das im Laufe dieser Anwendung entwickelte und angewandte Verfahren basiert auf den Ergebnissen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Voruntersuchungen zur Elementanalyse mit SNMS (s. Kap. 6.2) und zur Verbindungscharakterisierung mit SIMS (s. Kap. 6.3). Die in diesen Untersuchungen erarbeiteten Erkenntnisse über quellenspezifische Merkmale wurden zu einem Gesamtverfahren zusammengestellt und an einem praktischen Beispiel getestet.

Das entwickelte Verfahren zur Herkunftsbestimmung gliedert sich in mehrere Schritte. In der Hauptsache basiert es auf der Quantifizierung einzelner Immissionskomponenten mit Hilfe der PLS-Regression, wobei entsprechend den Ergebnissen in Kap. 6.2.3 versucht wurde, Komponenten in Anteilen > 10 % zu erfassen. Zuerst wurde eine Auswahl von Immissionsbestandteilen bestimmt, die als potentielle Bestandteile der gesammelten Aerosolpartikel in Betracht kamen. Da bei der Erstellung eines Kalibrationsmodells nur eine begrenzte Anzahl potentieller Immissionen bzw. Immissionsklassen in das Modell integriert werden können (s. Kap. 6.2.3), wurde die Auswahl potentieller Immissionskomponenten durch einen Vergleich von Elementmustern von Referenz- und Aerosolproben vor der eigentlichen Kalibration eingegrenzt. Hierbei wurden alle Bestandteile, die maximal mit 10 % als Bestandteile der untersuchten Aerosolpartikel in Frage kamen, bei dem weiteren Vorgehen nicht mehr berücksichtigt. Die Komponenten NH₄NO₃, (NH₄)_(2-x)H_xSO₄, Na₂SO₄ und NaNO₃, die generell als potentielle Immissionsbestandteile in Betracht kommen (s. Kap. 3.1), weisen keine ausgeprägten Elementmuster wie z. B. Flugaschen und Bodenstäube auf, so daß versucht wurde, diese Komponenten vor einer Quantifizierung durch PLS-Regression mit Hilfe von SIMS-Daten nachzuweisen. Ebenso wurden kohlenstoffhaltige Immissionsbestandteile anhand des in Kap. 6.3.5 dargestellten

Klassifikationsschemas näher charakterisiert. Die nach dieser Vorgehensweise verbliebenen bzw. nachgewiesenen potentiellen Immissionsbestandteile wurden durch PLS-Regression identifiziert und quantitativ erfaßt.

7.6.1. Auswahl potentieller Immissionsbestandteile

Immissionsbestandteile, die als potentielle Bestandteile der gesammelten Aerosolpartikel in Frage kamen, wurden anhand von Literaturdaten ausgewählt und sind in Kap. 3.1 dargestellt. Da nur Immissionsbestandteile > 10 % durch PLS-Regression quantifizierbar sind, kamen Ruße, Flugaschen, biogene Materialien, Bodestaub, sekundäre Aerosole und Meersalzaerosole in Betracht. Als potentieller Bestandteil der Sammlungen nahe der Autobahn ist neben den bereits genannten Bestandteilen noch Fahrbahnabrieb zu berücksichtigen. Um diesen einem Nachweis zugänglich zu machen, wurden an 11 Stellen parallel zur Autobahn Proben von Fahrbahnabrieb entnommen, wobei die Fahrbahnoberfläche mit einem Edelstahlmeißel leicht aufgeraut wurde. Die Probenahme erfolgte in einem Bereich von 50 m um den Impaktorstandort. Der Abstand zwischen jeder einzelnen Probennahmestelle betrug ca. 10 m, jede Probe umfaßte ca. 2 g Substanz. Die so gewonnenen Fahrbahnabriebproben wurden vereinigt, in einem Achatmörser homogenisiert und bei 110°C über Nacht im Ofen getrocknet. Anschließend wurden sie mit SNMS und SIMS analysiert.

Bei der Auswahl potentieller Immissionsbestandteile ist es sehr wichtig, daß die Auswahl möglichst vollständig alle potentiellen Immissionsbestandteile umfaßt. Werden Aerosolbestandteile nicht berücksichtigt, kann dies zu Fehlquantifizierungen anderer Immissionsbestandteile führen, die bei Unkenntnis der störenden Komponenten nur schwer bzw. überhaupt nicht abschätzbar sind.

7.6.2. Ausschlußverfahren

Je umfangreicher der Kalibrationsdatensatz für die PLS-Regression ist, desto komplexer wird das Kalibrationsmodell und desto mehr Hauptkomponenten werden für eine Differenzierung zwischen verschiedenen Immissionsklassen benötigt. Da mit einer größeren Anzahl an Hauptkomponenten statistische Meßfehler in einem höheren Maße im Kalibrationsmodell Berücksichtigung finden, wird dieses in seiner Aussage um so genauer, je weniger umfangreich der Kalibrationsdatensatz ist. Deshalb ist es vorteilhaft, die Anzahl der Referenzproben des Kalibrationsdatensatzes möglichst gering zu halten. Dies kann durch einen einfachen Vergleich der Elementmuster von Aerosolpartikeln und Referenzproben erreicht werden. Ergibt die Elementanalyse von Aerosolpartikeln z. B. sehr geringe Natriumkonzentrationen, so können Meersalzaerosole nicht in nennenswerten Anteilen in den untersuchten Aerosolpartikeln enthalten sein, so daß man alle für Meersalze typischen Referenzproben bei der Kalibration nicht zu berücksichtigen braucht.

Während der vorbereitenden Untersuchungen hatte sich bei der Quantifizierung von Modellmischungen gezeigt, daß Proben in Anteilen > 10 % auch auf der Basis komplexerer Kalibrationsmodelle sicher nachgewiesen werden können (s. Kap. 6.2.3). Dieses Limit wurde bei der Bestimmung von Immissionsbeiträgen in Aerosolpartikelproben zugrunde gelegt, so daß bei der Herkunftsbestimmung durch PLS-Regression nach Möglichkeit nur Komponenten berücksichtigt wurden, die auch tatsächlich in Anteilen > 10% vorlagen. Um Komponenten in geringeren Anteilen als potentielle Aerosolbestandteile ausschließen zu können, wurde angenommen, daß ein Immissionsbeitrag nicht in Anteilen > 10 % in einer Aerosolpartikelprobe enthalten ist, wenn für einen Vergleich von Aerosolpartikelprobe und Referenzprobe gilt:

$$\frac{c_{(i)}^{\text{Probe}}}{c_{(i)}^{\text{Referenz}}} < 10 \% \quad (32)$$

$c_{(i)}^{\text{Probe}}$: Konzentration des Elements i in der Aerosolpartikelprobe
 $c_{(i)}^{\text{Referenz}}$: Konzentration des Elements i in der Referenzprobe

Gleichzeitig muß sichergestellt sein, daß die Konzentration des Elements i in der Referenzprobe um mindestens den Faktor 10 über dessen Bestimmungsgrenze liegt. Die SNMS-Spektren der untersuchten Aerosolpartikel wurden bei einer Beschußenergie von 1000 eV aufgenommen, die in Kap. 6.1.4 angegebenen Bestimmungsgrenzen gelten jedoch für Beschußenergien von 400 eV. Schuricht konnte nachweisen, daß bei einer Steigerung der Beschußenergie von 400 eV auf 1300 eV die Bestimmungsgrenzen von 18 Elementen um den Faktor 6.0 ± 0.2 kleiner und somit besser wurden [22]. Da Bestimmungsgrenzen für eine Beschußenergie von 1000 eV nicht vorlagen, wurden auf der Basis von Schurichts Ergebnissen um den Faktor 3 verbesserte Bestimmungsgrenzen gegenüber 400 eV Beschußenergie angenommen.

Anhand des Kriteriums in Gl. 32 wurde eine zu untersuchende Aerosolpartikelprobe mit jeder Referenzprobe potentieller Immissionskomponenten verglichen, wobei der Vergleich für jedes einzelne Element durchgeführt wurde. Lag für eine Immissionsklasse nur eine charakteristische Referenzprobe vor (z. B. Müllverbrennungsflugasche), wurde die entsprechende Immissionsklasse als potentieller Bestandteil ausgeschlossen, wenn die Bedingung in Gl. 32 für mindestens ein Element der Referenzprobe erfüllt war und wenn zudem die Konzentration dieses Elements in der Referenzprobe um mindestens den Faktor 10 über dessen Bestimmungsgrenze lag. Sollte überprüft werden, ob eine Immissionsklasse, für die mehrere charakteristische Referenzproben gemessen wurden (z. B. industrielle Kohleflugaschen), ausgeschlossen werden konnte, so mußte das Kriterium in Gl. 32 für mindestens ein identisches Element aller charakteristischen Referenzproben dieser Immissionsklasse gelten. Das Ausschlußverfahren wurde für die Partikel jeder Impaktorstufe der Partikelsammlungen 1-5 durchgeführt, wobei die in Tab. 22 aufgeführten Immissionsklassen vorgegeben wurden. Die Ergebnisse des Ausschlußverfahrens sind nachfolgend am Beispiel der Partikelsammlung 4 dargelegt, wobei die Partikelsammlung 4 ausgewählt wurde, da an diesem Beispiel das Ausschlußverfahren sehr eindrücklich demonstrierbar war. Die in Tab. 23 aufgeführten Immissionsbestandteile konnten für die Partikel der Impaktorstufe 1 der Partikelsammlung 4 in Anteilen $< 10 \%$ ausgeschlossen werden. Die Elemente, aufgrund derer der Ausschluß erfolgte, sind ebenfalls angegeben. Für einen Nachweis von $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ mußte für diese Spezies eine definierte Stöchiometrie angenommen werden, wobei mit einer gewissen Willkür von gleichen Anteilen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4HSO_4 ausgegangen wurde.

Tab. 22: Im Ausschlußverfahren vorgegebene Klassen von potentiellen Immissionsbestandteilen.

*Fahrbahnabrieb wurde nur in unmittelbarer Nähe zur Autobahn für die Partikelsammlungen 1 und 2 als Immissionsbestandteil in Betracht gezogen.

Ruße	Industrielle Kohleflugaschen
Biogene Blattstäube	Müllverbrennungsflugasche
Kalkboden	Meersalz
Lehmboden	NaNO_3
Sandboden	Na_2SO_4
Fahrbahnabrieb*	$(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$
Haushaltsflugaschen	NH_4NO_3

Tab. 23: Ergebnisse des Ausschlußverfahrens, demonstriert am Beispiel der Partikel der Impaktorstufe 1 der Partikelsammlung 4.

Immissionsbestandteile, die in Anteilen < 10 % vorlagen und somit bei der weiten Auswertung nicht berücksichtigt wurden	Elemente, aufgrund derer die entsprechenden Immissionskomponenten bei der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt wurden
Kalkboden	Al, Si, Ca, Mn
Lehmboden	B, Mg, Al, Si, V, Mn, Sr
Sandboden	B, Al, Si, Ti, Mn, Sr
Haushaltsflugaschen	B, Mn, Zn, Sr
Industrielle Kohleflugaschen	B, Al, Si, V, Mn, Sr
Müllverbrennungsflugasche	B, Al, Si, Ca, Ti, Cr, Mn, Zn, Sr, Sn, Ba, Pb
Meersalz	Na, Mg
NaNO ₃	Na
Na ₂ SO ₄	Na

Als potentielle Bestandteile in Anteilen > 10 % verblieben somit für die Aerosolpartikel der betrachteten Partikelfraktion Ruße, biogene Blattstäube, $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 . Für die Partikel der Impaktorstufen 2-4 wurde das Verfahren analog angewandt. Als mögliche Bestandteile für diese Stufen verblieben:

Impaktorstufe 2: Ruße, biogene Blattstäube, $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$, NH_4NO_3

Impaktorstufe 3: Ruße, biogene Blattstäube, $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , Kalkboden, Lehmboden, Sandboden

Impaktorstufe 4: Ruße, $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , Kalkboden, Lehmboden, Sandboden

Im vorliegenden Beispiel ermöglichte das Ausschlußverfahren vor allem für die Partikelfractionen der Impaktorstufen 1 und 2 eine erhebliche Eingrenzung potentieller Immissionsbestandteile. Als Bestandteile dieser Partikelfractionen kamen nur organische Komponenten wie Ruße und biogene Blattstäube sowie Ammoniumsalze in Betracht. Ähnliche Aussagen ergaben sich auch für die Partikelsammlungen 2 und 3. Die Partikelsammlungen 1 und 5 konnten für die Größenklassen 1 und 2 hingegen nicht auf diese Komponenten beschränkt werden. Als potentielle Bestandteile dieser Sammlungen kamen zusätzlich Bodenstäube, für die Partikelsammlung 1 des weiteren noch Fahrbahnabrieb in Betracht. Flugaschen waren für alle Partikelsammlungen als Bestandteile der Partikel der Impaktorstufen 1 und 2 in Anteilen > 10 % auszuschließen. Für die Partikelfractionen der Impaktorstufen 3 und 4 war die Eingrenzung der potentiellen Immissionsbestandteile nicht so umfassend wie für die Impaktorstufen 1 und 2. Dennoch konnten auch für diese Partikelfractionen Flugaschen industrieller Kohlekraftwerke und privater Haushalte in Anteilen > 10 % ausgeschlossen werden. Der Ausschluß der Flugaschen beruhte generell auf mindestens einem der Elemente V, Cr oder Zn.

Das Ausschlußverfahren ermöglicht, Klassen von Immissionskomponenten, die als Bestandteile von Aerosolpartikeln in Anteilen < 10 % vorliegen, auszuschließen und somit das Kalibrationsmodell der anschließenden PLS-Regression zu vereinfachen. Meist wird eine Elementkonzentration einer Aerosolpartikelprobe $c_i(\text{Probe})$ nicht nur durch eine Immissionskomponente, sondern meist durch mehrere Komponenten bedingt, so daß in der Regel somit nur Komponenten ausgeschlossen werden, die tatsächlich meist in noch geringeren Anteilen als 10 % vorliegen. Somit ist weitgehend sichergestellt, daß keine Komponenten, die in Anteilen > 10 % in Aerosolpartikeln auftreten, fälschlicherweise ausgeschlossen und somit im Analyseergebnis nicht berücksichtigt werden. Auch in diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß die gewählten Referenzproben nicht die gesamte Variationsbreite atmosphärischer Partikelkomponenten repräsentieren können, so daß hierdurch Fehlermöglichkeiten beim Ausschlußverfahren

gegeben sind. Es besteht jedoch die Möglichkeit, das endgültige Ergebnis der Herkunftsbestimmung auf seine Plausibilität zu überprüfen, so daß gravierende Fehler in der Regel erkannt werden können.

7.6.3. Vorüberlegungen zur Quantifizierung mit PLS-Regression

Da Flugaschen als potentielle Bestandteile für alle Fraktionen der gesammelten Aerosolpartikel in Anteilen > 10 % ausgeschlossen werden konnten, deuten die Elemente Al, Si, K, Ca, etc. auf mineralische Bodenstäube hin. Zum quantitativen Nachweis von Bodenstäuben mit PLS-Regression wurde untersucht, ob die gesammelten Aerosolpartikel Bodenstaub einer einzigen Bodenart enthielten oder ob die Bodenstaubfraktion in den Aerosolpartikeln aus mehreren geologisch unterschiedlichen Bodenstaubkomponenten bestand. Aus Vergleichen von Elementverhältnissen sind Aussagen über die geologische Art der Bodenstaubpartikel möglich [3]. Zu diesem Zweck wurden bodenstaubtypische Elemente der Partikelfraktionen einer Sammlung in Form der Konzentrationsverhältnisse Al/Si, K/Si und Ca/Si untereinander und mit Referenzproben verglichen. Da sich aus diesen Elementverhältnissen für alle fünf Partikelsammlungen qualitativ ähnliche Aussagen ableiten ließen, werden diese am Beispiel der Partikelsammlung 1 erläutert (s. Tab. 24).

Tab. 24: Elementverhältnisse zur Unterscheidung verschiedener Bodenarten

	Al/Si	K/Si	Ca/Si
Partikelsammlung 1, Impaktorstufe 1	0.26	0.13	0.69
Partikelsammlung 1, Impaktorstufe 2	0.27	0.10	0.90
Partikelsammlung 1, Impaktorstufe 3	0.32	0.06	0.43
Partikelsammlung 1, Impaktorstufe 4	0.38	0.04	0.22
Lehmboden	0.42	0.05	0.05
Sandboden	0.19	0.05	0.09
Kalkboden	0.34	0.05	0.62
Fahrbahnabrieb	0.13	0.04	0.80

Das Elementverhältnis Al/Si zeigte einen Anstieg zu größeren Partikeln, während sich das Verhältnis K/Si konträr verhielt. Das Verhältnis Ca/Si wies ein Maximum für die Partikel der Impaktorstufe 2 auf. Läge nur eine Bodenstaubkomponente vor, sollten die Elementverhältnisse über alle Größenfraktionen annähernd konstante Elementverhältnisse aufweisen. Anhand der experimentell ermittelten Partikelgrößenabhängigkeit der Elementverhältnisse konnte somit vermutet werden, daß die in den Aerosolpartikeln enthaltenen Bodenstaubpartikel aus mehr als einer einzigen Bodenstaubkomponenten bestanden. Da eine größenklassierte Elementanalyse der Referenzproben jedoch nicht vorlag, konnte nicht ausgeschlossen werden, daß diese unterschiedlichen Elementverhältnisse durch die größenklassierende Sammeltechnik bedingt waren. Ein Vergleich der Elementverhältnisse mit denen bodenspezifischer Referenzproben erhärtete jedoch die Vermutung mehrerer Bodenstaubkomponenten. Die hohen Al/Si-Verhältnisse deuteten auf Lehmboden oder Kalkboden hin, die hohen Ca/Si-Verhältnisse auf Fahrbahnabrieb oder wiederum Kalkboden. Sandboden war als Bestandteil aufgrund der Elementverhältnisse nicht auszuschließen. Wie aus den Elementverhältnissen der Partikelsammlung 1 ergaben sich auch aus den Elementverhältnissen der übrigen vier Partikelsammlungen, daß die Bodenstaubfraktion wahrscheinlich eine komplexe Zusammensetzung aufwies. Da mit Hilfe der PLS-Regression einzelne Komponenten nur in Konzentrationen > 10 % identifiziert werden können und die Bodenstaubfraktion auf einigen Impaktorstufen insgesamt nur einen Anteil von wenig mehr als 10 % aufwies (s. Kap. 7.6.5), wurde aufgrund der komplexen Verhältnisse auf die Identifizierung einzelner Bodenkomponenten verzichtet. Es wurde lediglich versucht, Fahrbahnabrieb sowie einen

"mittleren Bodenstaub" aus Kalkboden, Lehmboden und Sandboden quantitativ zu erfassen. In Kap. 6.2.2.3 konnte zwar gezeigt werden, daß einzelne Bodenstäube aufgrund unterschiedlicher Elementmuster nicht zu einer Immissionsklasse zusammengefaßt werden können und somit separat nachzuweisen sind. Dies gilt jedoch nur, wenn man eine Abgrenzung gegenüber Flugaschen in Betracht zieht. Können Flugaschen, wie im vorliegenden Fall, als potentielle Immissionsbestandteile in Anteilen > 10 % ausgeschlossen werden, ist es natürlich möglich, Bodenstäube als Gesamtheit von Rußen, biogenen Blattstäuben, Ammoniumsalsen und Meer-salzaerosolen zu unterscheiden. Dies wird aus Abb. 15 deutlich, wenn man die Flugaschen außer Betracht läßt.

Wie die Auswertung von Modellmischungen aus Ruß und Kohleflugasche zeigte (s. Kap. 6.2.3), ist ein separater Nachweis von Rußen und biogenen Blattstäuben durch PLS-Regression nicht möglich, wenn gleichzeitig anorganische Komponenten mitberücksichtigt werden. Um anhand von Elementkonzentrationen dennoch herkunftsspezifische Aussagen über kohlenstoffhaltige Immissionsbestandteile treffen zu können, wurde das Konzentrationsverhältnis von H_C/C für die untersuchten Aerosolpartikel betrachtet und mit dem entsprechender Referenzproben verglichen (s. Abb. 63).

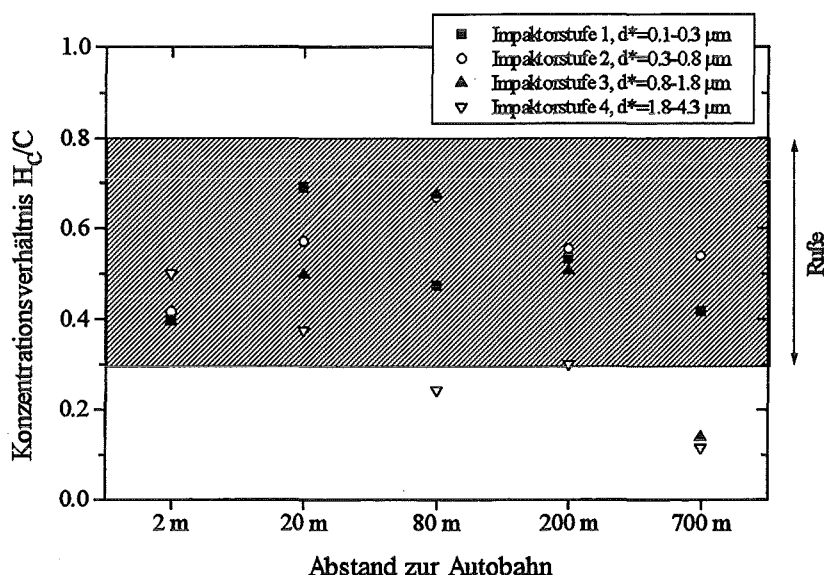


Abb. 63: H_C/C -Konzentrationsverhältnis für die untersuchten Partikelfractionen.

*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

Die Partikel der Sammlungen 1-5 wiesen mit Ausnahme der Impaktorstufe 4 der Sammlungen 3 (80 m) und 5 (700 m) sowie der Impaktorstufe 3 der Sammlung 5 (700 m) durchgehend H_C/C -Verhältnisse zwischen 0.3 und 0.8 auf. Für alle C- und H_C -Konzentrationen wurde sichergestellt, daß sie über der entsprechenden Bestimmungsgrenze lagen, so daß die dargestellten Konzentrationsverhältnisse signifikant sind. In dem Bereich zwischen 0.3 und 0.8 variieren auch die entsprechenden Verhältnisse der als Referenzproben gemessenen Ruße. Biogene Blattstäube weisen H_C/C -Verhältnisse zwischen 1.3 und 1.6 auf, Carbonate ein Verhältnis von 0. Die H_C/C -Verhältnisse der untersuchten Aerosolproben deuten somit darauf hin, daß die kohlenstoffhaltigen Bestandteile dieser Proben überwiegend als Ruße vorlagen. Rein theoretisch könnten die H_C/C -Verhältnisse auch durch Mischungen aus Blattstaub und Carbonat hervorgerufen werden, dies ist jedoch vor allem für die Stufen 1 und 2 sehr unwahrscheinlich, da Bodenstaubpartikel sowie biogene Blattstäube größtenteils Teilchendurchmesser > 1 μm aufweisen (s. Kap. 3.1). Blattstaub, vor allem Pollen, wäre auch problemlos auf REM-Aufnahmen zu identifizieren, was

jedoch nicht der Fall war. Die Partikel der Impaktorstufen 4 der Partikelsammlungen 3 und 5 sowie die der Impaktorstufe 3 der Partikelsammlung 5 wiesen H_C/C -Verhältnisse < 0.3 auf, was auf einen höheren Carbonat-Anteil schließen läßt. Die H_C/C -Elementverhältnisse der Aerosolpartikel können sicherlich nicht als Nachweis für Ruß angesehen werden. Gesicherte Aussagen sind erst in Kombination mit den Ergebnissen einer molekularen Charakterisierung aus SIMS- und HPLC-Analysen möglich. Dennoch sind sie ein Hinweis darauf, daß der überwiegende Teil des Kohlenstoffs wahrscheinlich als Ruß vorlag.

7.6.4. Molekulare Charakterisierung mit SIMS

Zur detaillierten Charakterisierung vor allem organischer Quellenbestandteile wurden Spektren negativer und positiver Sekundärionen aufgenommen (Ar^+ , 5 keV, 100 mA/cm^2). Daneben sollten aber auch andere potentielle Immissionsbestandteile wie sekundärer Ammoniumsalze und eventuell auch Meersalzkomponenten näher untersucht werden. Die Meßzeit betrug pro Spektrum 1200 s, so daß bei einem Tiefenvorschub von 0.25 nm/s pro Spektrum ein Tiefenbereich von 300 nm analysiert wurde. Die Ermittlung des Tiefenvorschubs erfolgt wie bereits in Kap. 7.5 im Rahmen der SIMS-Tiefenprofile beschrieben. Vor der eigentlichen massenspektrometrischen Analyse wurden die Aerosolproben 600 s vorgespüttet, so daß deren Spektren unter identischen Meßbedingungen wie die der Referenzproben aufgenommen wurden und somit ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit gewährleistet war.

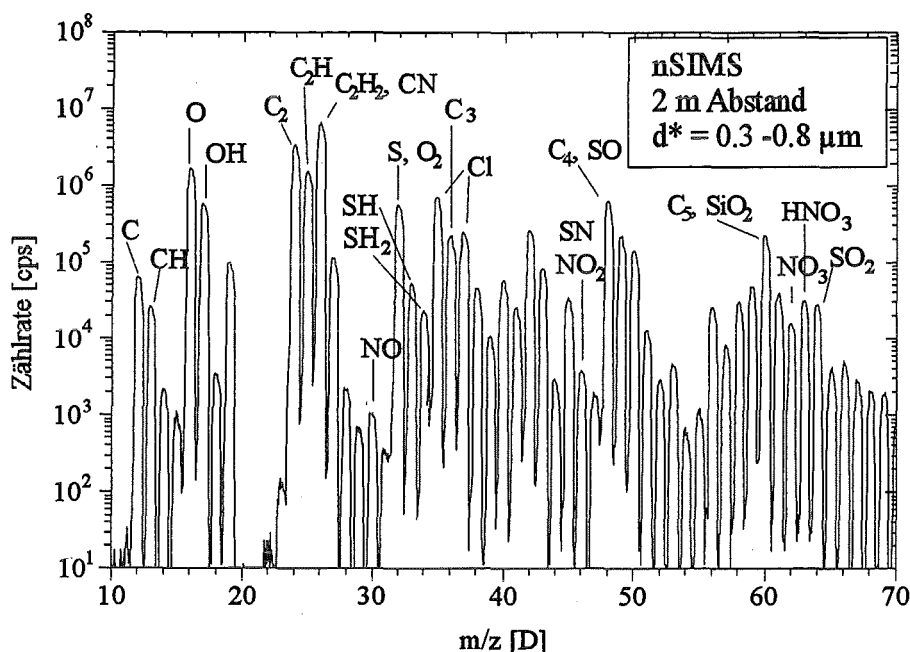


Abb. 64: nSIMS-Spektrum der Aerosolpartikel der Sammlung 1, Impaktorstufe 2 (Beschußparameter: Ar^+ , 5 keV, 100 µA/cm^2). Die Signalzuordnung berücksichtigt nur die wichtigsten Sekundärionen, zudem ist nur das häufigste Isotop einer Spezies benannt.

*nominelle Abscheidengrenzen nach Herstellerangaben

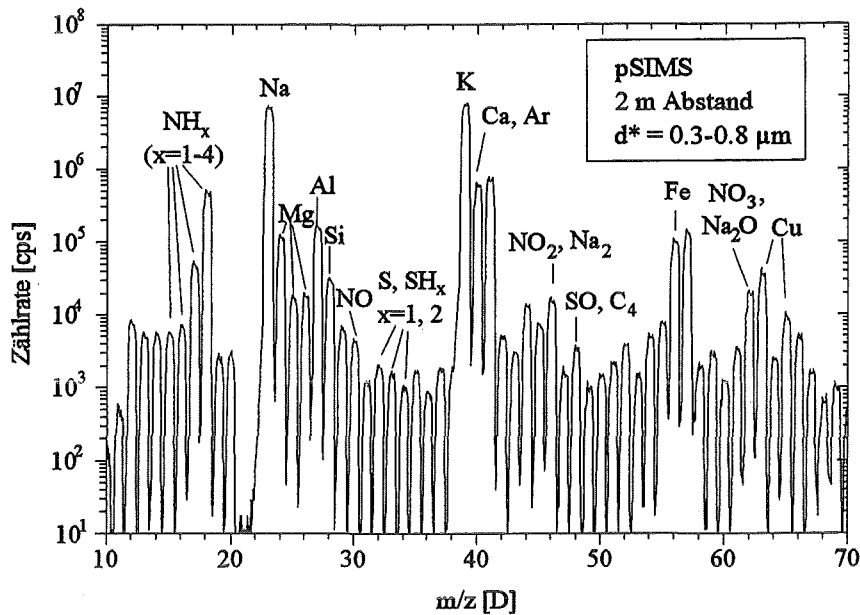


Abb. 65: pSIMS-Spektrum der Aerosolpartikel der Sammlung 1, Impaktorstufe 2 (Beschußparameter: Ar^+ , 5 keV, $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Die Signalzuordnung berücksichtigt nur die wichtigsten Sekundärionen, zudem ist nur das häufigste Isotop einer Spezies benannt.
*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

7.6.4.1. Anteile anorganischer Salze

In den Spektren aller untersuchten Partikelfractionen waren Signale der für Sulfate typischen Sekundärionen S^- (32 D), SO^- (48 D), SO_2^- (64 D), SO_3^- (80 D) und SO_4^- (96 D) zu beobachten. Auffallend waren des weiteren die Signale von NO^- , NO_2^- und NO_3^- , die auf Nitrate hinweisen [77] (s. Abb. 64). Die aufgeführten Clusterionen treten zwar auch in den Spektren anderer Oxianionen des Schwefels und Stickstoffs auf, laut Literaturangaben [3] sind neben Sulfaten und Nitraten andere Oxianionen dieser beiden Elemente jedoch von untergeordneter Bedeutung in atmosphärischen Aerosolen. Somit wurde davon ausgegangen, daß die aufgeführten Clusterionen Sulfate und Nitrate repräsentierten. Ammonium konnte eindeutig im pSIMS-Spektrum an der Kaskade aufsteigender Intensitäten von Masse 16 bis 18 identifiziert werden (s. Abb. 65). Die Signale SH^- , SH_2^- , SH^+ und SH_2^+ deuten auf $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ hin [22]. Wie eigene Untersuchungen ergaben, weist NH_4NO_3 eine charakteristisch hohe Signalintensität für das Clusterion HNO_3^- auf, die auch in den Spektren der untersuchten Aerosolpartikelproben zu beobachten war. Die aufgeführten Signale ermöglichten zwar keine eindeutige Identifizierung von $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 , es deuteten jedoch viele Indizien auf deren Vorhandensein hin.

7.6.4.2. Klassifizierung kohlenstoffhaltiger Immissionskomponenten

Die Spektren der negativen Sekundärionen wiesen die für organische Proben typischen Intensitätssignale der Clusterionen C_n^- , C_nH^- sowie C_nH_2^- bzw. C_nN^- auf (s. Abb. 64). Für eine detaillierte Herkunftsbestimmung kohlenstoffhaltiger Komponenten wurde das in Kap. 6.3.5 erarbeitete Verfahren zur Charakterisierung organischer Immissionsbestandteile eingesetzt. Hierzu wurden die Intensitätssignale $I(12 \text{ D})$, $I(13 \text{ D})$, $I(36 \text{ D})$ und $I(48 \text{ D})$, jeweils auf $I(24 \text{ D})$ normiert, in logarithmierter Form auf die zur Klassifizierung organischer Komponenten berechneten Hauptkomponenten 1 und 2 (s. Anhang C) projiziert. Der Beitrag des SO^- -Ions zum Intensitätssignal $I(48 \text{ D})$ wurde quantitativ berücksichtigt, indem der Anteil von SO^- aus dem Verhältnis $I(\text{SO}^-)/I(\text{S}^-)$ berechnet und von $I(48 \text{ D})$ abgezogen wurde. Das Intensitätsverhältnis $I(\text{SO}^-)/I(\text{S}^-)$ weist für Alkali- und Erdalkalisulfate relativ konstante Werte von 0.08 ± 0.02 auf, so daß die Unsicherheit bei der SO^- -Bestimmung $\pm 25\%$ betrug [77].

Abb. 66 zeigt die herkunftsspezifische Charakterisierung kohlenstoffhaltiger Komponenten für die Aerosolpartikel der Impaktorstufe 1 der Partikelsammlungen 1-5. In Abb. 67 ist die entsprechende Charakterisierung für die Partikel der Impaktorstufen 4 dargestellt. Die zu klassifizierenden Aerosolproben sind als nicht ausgefüllte Punkte dargestellt. Die Signalmuster der Partikel der Impaktorstufe 1 liegen einheitlich im Bereich der Verkehrsruße. Eine Unterscheidung von Verkehrsrußen (1-8) und Steinkohleruß (13) ist auf der Basis von Abb. 66 und 67 nicht möglich. Steinkohleruß konnte jedoch, wie noch in Kap. 7.7 gezeigt wird, aufgrund seines ausgeprägten PAH-Konzentrationsprofils für alle untersuchten Aerosolpartikelfractionen in nennenswerten Mengen als Immissionsbestandteil ausgeschlossen werden. Die Intensitätsmuster der Partikel der Impaktorstufen 4 liegen für alle Sammlungen zwischen den Bereichen der Verkehrsruße und denen carbonathaltiger Komponenten, als deren wichtigste Vertreter in Immissionen die Kalkböden aufgeführt sind. Die Partikel dieser Größenfraktionen stellten somit Mischungen aus Verkehrsrußen und carbonathaltigen Komponenten, wahrscheinlich Kalkboden, dar, wobei der Anteil an Verkehrsruß von Partikelsammlung 1 (2 m Abstand) bis Partikelsammlung 5 (700 m Abstand) kontinuierlich abnahm. Entsprechend nahm der Anteil carbonathaltiger Komponenten kontinuierlich zu. Die Signalmuster der Partikel der Impaktorstufen 2 und 3 kamen jeweils zwischen denen der Impaktorstufen 1 und 4 zu liegen, so daß der Anteil an Verkehrsruß sowohl mit steigender Entfernung von der Autobahn als auch mit steigendem Partikelradius kontinuierlich abnahm. Dieses Ergebnis ist nicht nur hinsichtlich der Abstandsabhängigkeit des Verkehrsrußanteils plausibel. Ruße weisen üblicherweise Partikeldurchmesser $< 1 \mu\text{m}$ auf, so daß sie bevorzugt auf den Impaktorstufen 1 und 2 abgeschieden werden sollten, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen steht.

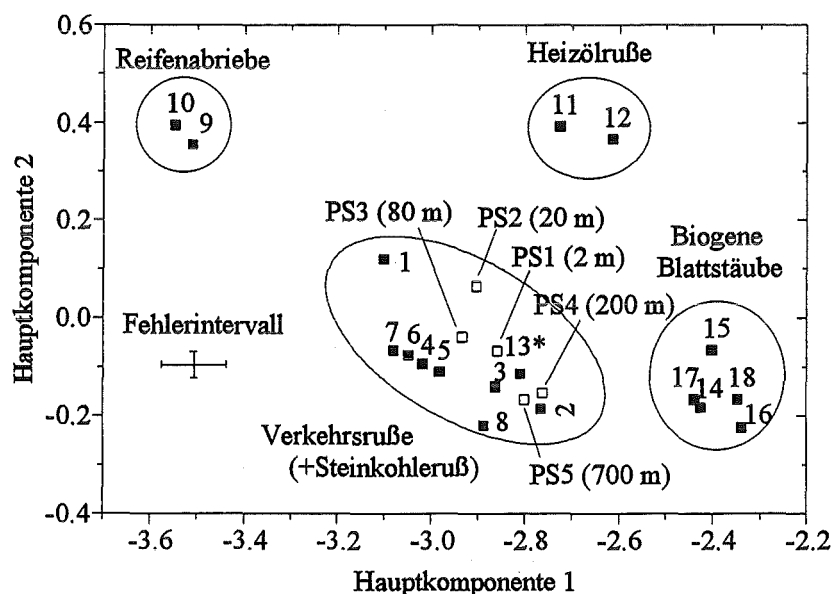


Abb. 66: Projektion der nSIMS-Intensitätsmuster der Partikel der Impaktorstufe 1 aller Partikelsammlungen auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile (s. Anhang C). Als Signale liegen die Intensitätsverhältnisse des SIMS-Signalsatzes 3 zugrunde. Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung der Immissionsklassen.

*Steinkohleruß; PS = Partikelsammlung

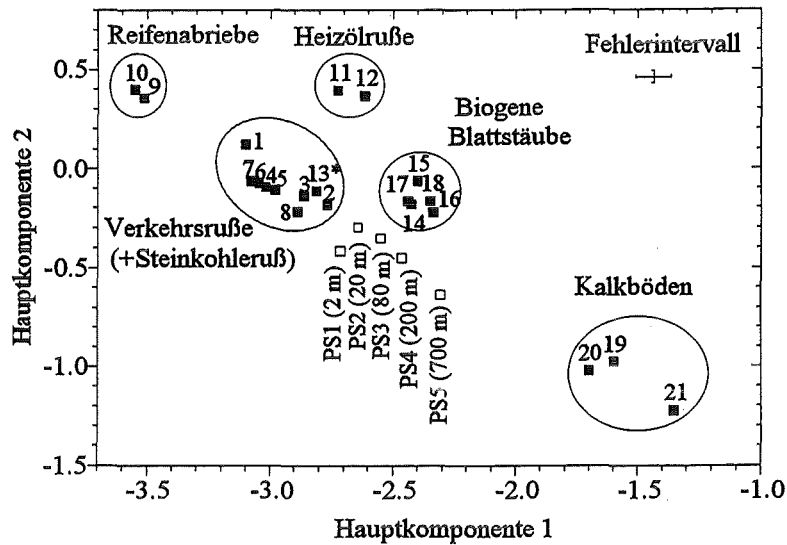


Abb. 67: Projektion der nSIMS-Intensitätsmuster der Partikel der Impaktorstufe 4 aller Partikelsammlungen auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile (s. Anhang C). Als Signale liegen die Intensitätsverhältnisse des SIMS-Signalsatzes 3 zugrunde. Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung der Immissionsklassen.

*Steinkohleruß; PS = Partikelsammlung

Aus dem Signalmustervergleich in Abb. 67 kann nicht sicher ausgeschlossen werden, daß eventuell biogene Blattstäube in den Partikelfractionen der Impaktorstufe 4 enthalten waren. Wie jedoch anhand des Konzentrationsverhältnisses von H_C/C bereits in Kap. 7.6.3 gezeigt wurde, sind biogene Blattstäube als Bestandteile der untersuchten Aerosolfractionen sehr unwahrscheinlich. In Abb. 68 ist eine Projektion von Signalmustern auf die Hauptkomponente 1 des entwickelten Modells und das H_C/C -Konzentrationsverhältnis dargestellt. Aus dieser Darstellung ist zu erkennen, daß die untersuchten Aerosolpartikel keine nennenswerten Anteile an biogenen Blattstäuben aufwiesen.

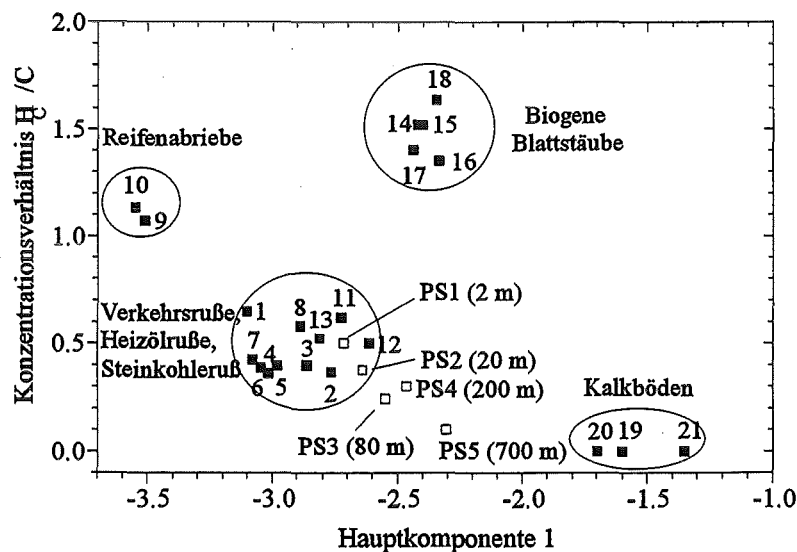


Abb. 68: Projektion der Datenmuster der Partikel der Impaktorstufe 4 aller Partikelsammlungen auf die Hauptkomponente 1 bzw. das H_C/C -Konzentrationsverhältnis. Als SIMS-Signale liegen die Intensitätsverhältnisse des SIMS-Signalsatzes 3 zugrunde. Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung der Immissionsklassen.

PS = Partikelsammlung

7.6.5. Identifizierung und Quantifizierung mit PLS-Regression

Der quantitative Nachweis potentieller Immissionsbestandteile erfolgte durch PLS-Regression. Hierbei wurde jede Partikelfraktion separat betrachtet, als Elementsätze wurden alle detektierbaren Elemente vorgegeben. Eine selektive Elementauswahl war nicht notwendig, da Flugaschen und biogene Blattstäube in den Aerosolpartikeln nach den bereits dargelegten Ergebnissen offensichtlich nicht in nennenswerten Mengen vorlagen. Somit konnten mögliche Überlagerungen von Elementmustern chemisch ähnlicher Immissionsklassen (Ruße ↔ biogene Blattstäube, Flugaschen ↔ Bodenstäube) ausgeschlossen werden. Als potentielle Immissionsbestandteile der untersuchten Aerosolpartikel wurden entsprechend der Vorauswahl in Kap. 7.6.1 und den bisherigen Ergebnissen folgende Immissionsklassen berücksichtigt:

- Ruße
- Bodenstäube
- Fahrbahnabrieb*
- Meersalz
- NaNO_3
- Na_2SO_4
- $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$
- NH_4NO_3

*Fahrbahnabrieb wurde nur in unmittelbarer Nähe zur Autobahn für die Partikelsammlungen 1 (2 m) und 2 (20 m) als Immissionsbestandteil in Betracht gezogen

Diese Auswahl enthält alle potentiellen Immissionskomponenten, die für die Gesamtheit aller untersuchten Aerosolpartikelfrakturen in Betracht kamen. Für mehrere Aerosolproben umfaßte die Auswahl potentieller Immissionskomponenten nach dem Ausschlußverfahren jedoch nur einen Teil obiger Komponenten (s. Beispiel in Kap. 7.6.2), so daß in diesen Fällen die Kalibrationsmodelle weiter vereinfacht werden konnten. Die Rahmenbedingungen bei der Erstellung eines PLS-Kalibrationsmodells wurden bereits ausführlich in Kap. 6.2.3 erläutert. Für jeden potentiellen Immissionsbestandteil einer Partikelfraktion, der nach dem Ausschlußverfahren (s. Kap. 7.6.2) in Anteilen > 10 % in Betracht kam, wurde ein eigenes Kalibrationsmodell erstellt, in dem wiederum alle Immissionsklassen berücksichtigt wurden, die als potentielle Bestandteile > 10 % dieser Partikelfraktion verblieben waren. Die Güte der durch PLS-Regression berechneten Regressionsvektoren wurde in einem Validierungsschritt getestet (s. Kap. 6.2.3). Anhand der berechneten Regressionsvektoren erfolgte für die Partikel aller fünf Partikelsammlungen eine quantitative Bestimmung, wobei für die untersuchten Aerosolproben alle Komponenten als nachgewiesen galten, die in Anteilen > 10 % quantifiziert wurden. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in den Tabellen 25-29 dargestellt. In einzelnen Fällen wurden auch Komponenten im Ergebnis berücksichtigt, die in kleineren Anteilen nachgewiesen wurden (s. anschließende Diskussion). Die entsprechenden Ergebnisse sind in Klammern gesetzt angegeben. Die Summe aller quantifizierten Komponentenanteile schwankte je nach Güte der Mustererkennung, wobei Werte zwischen 95 und 105 % auf eine gute Anpassung hindeuten.

Tab. 25: Partikelsammlung 1 (2 m), Anteile mit PLS-Regression nachgewiesener Komponenten [%]

	Impaktorstufe 1	Impaktorstufe 2	Impaktorstufe 3	Impaktorstufe 4
Ruß	73	71	45	22
Bodenstaub	10	13	33	50
Fahrbahnabrieb	-	-	11	19
NH_4NO_3	(7)	(8)	-	-
NaNO_3	-	-	(9)	10
$(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$	(7)	(6)	-	-
Summe	97	98	98	101

Tab. 26: Partikelsammlung 2 (20 m), Anteile mit PLS-Regression nachgewiesener Komponenten [%]

	Impaktorstufe 1	Impaktorstufe 2	Impaktorstufe 3	Impaktorstufe 4
Ruß	59	46	31	(5)
Bodenstaub	-	-	17	83
NH ₄ NO ₃	12	(6)	-	-
(NH ₄) _(2-x) H _x SO ₄	25	48	48	11
Summe	96	100	96	99

Tab. 27: Partikelsammlung 3 (80 m), Anteile mit PLS-Regression nachgewiesener Komponenten [%]

	Impaktorstufe 1	Impaktorstufe 2	Impaktorstufe 3	Impaktorstufe 4
Ruß	51	39	33	26
Bodenstaub	-	-	26	57
NH ₄ NO ₃	(9)	(5)	-	-
(NH ₄) _(2-x) H _x SO ₄	37	52	36	14
Summe	97	96	95	97

Tab. 28: Partikelsammlung 4 (200 m), Anteile mit PLS-Regression nachgewiesener Komponenten [%]

	Impaktorstufe 1	Impaktorstufe 2	Impaktorstufe 3	Impaktorstufe 4
Ruß	58	44	38	18
Bodenstaub	-	13	21	48
NH ₄ NO ₃	10	11	17	14
NaNO ₃	-	-	15	12
(NH ₄) _(2-x) H _x SO ₄	29	44	11	-
(Meersalz)	-	-	-	(6)
Summe	97	112	102	98

Tab. 29: Partikelsammlung 5 (700 m), Anteile mit PLS-Regression nachgewiesener Komponenten [%]

	Impaktorstufe 1	Impaktorstufe 2	Impaktorstufe 3	Impaktorstufe 4
Ruß	38	22	(3)	(2)
Bodenstaub	26	44	85	93
NH ₄ NO ₃	17	(6)	-	-
(NH ₄) _(2-x) H _x SO ₄	18	33	16	(5)
Summe	99	105	104	100

Durch PLS-Regression konnten in den untersuchten Aerosolpartikeln Ruß, Bodenstaub, Fahr-
bahnabrieb, NH₄NO₃, (NH₄)_(2-x)H_xSO₄ und NaNO₃ nachgewiesen und quantifiziert werden. Ruß
trat in allen Partikelfractionen auf, wobei der Rußanteil in allen Partikelsammlungen generell von
kleinen zu großen Partikeldurchmessern abnahm. Bodenstaub zeigte ein exakt gegenläufiges
Verhalten und wies die größten Konzentrationen auf den Impaktorstufen 3 und 4, d. h. auf den
Stufen mit großem Abscheidepartikeldurchmesser, auf. Diese Ergebnisse stimmen mit denen der
Charakterisierung kohlenstoffhaltiger Komponenten mit SIMS überein (s. Kap. 7.6.4.2). Ein
interessantes Verhalten zeigte (NH₄)_(2-x)H_xSO₄, das bis auf Sammlung 1, die insgesamt nur
geringe Konzentrationen von (NH₄)_(2-x)H_xSO₄ aufwies, in allen anderen Sammlungen ein
ausgeprägtes Konzentrationsmaximum auf der Impaktorstufe 2 aufwies. Für die Komponente
NH₄NO₃ ist keine ausgeprägte Größenklassierung zu erkennen, NH₄NO₃ konnte jedoch bei den
meisten Sammlungen bevorzugt auf den Impaktorstufen 1 und 2 nachgewiesen werden. Da die
beiden letztgenannten Spezies als sekundäre Aerosolpartikel normalerweise überwiegend Partikel-

durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ aufweisen (s. Kap. 3.1), entspricht deren größenklassiertes Abscheideverhalten auf den einzelnen Impaktorstufen durchaus den Erwartungen. Von Schuricht wurde bei Analysen von Aerosolpartikeln, die ebenfalls mit einem Berner-Impaktor gesammelt worden waren, eine ähnliche Größen- und Abscheidecharakteristik von $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ beobachtet [79]. Fahrbahnabrieb konnte nur in der Partikelsammlung 1, das heißt in unmittelbarer Nähe zur Autobahn nachgewiesen werden. Schon in 20 m Abstand zur Autobahn war diese Komponente nicht mehr nachweisbar. Fahrbahnabrieb trat wie der Bodestaub bevorzugt in den Partikelfractionen mit großen Korndurchmessern auf. Die Ergebnisse der Herkunftsbestimmung erscheinen somit hinsichtlich der Größenverteilung der einzelnen Komponenten plausibel. Der Nachweis von Meersalz in der Partikelsammlung 4 muß mit Vorbehalt interpretiert werden. Zwar wurden neben größeren Mengen an Na (6 %) und Cl (3.1 %) auf der Impaktorstufe 4 auch andere meersalztypische Elemente wie Mg, K und Ca nachgewiesen, da jedoch vor allem die Elemente Na und Cl in so hohen Konzentrationen nur in einer einzigen Partikelfraction nachgewiesen werden konnten, kann dieses Ergebnis nicht als gesichert angesehen werden.

In Voruntersuchungen und bei der Validierung der einzelnen Kalibrationsmodelle hatte sich gezeigt, daß Komponenten $> 10 \%$ als sicher nachgewiesen angesehen werden können. Dennoch wurden in einigen Aerosolanalysen auch Komponenten $< 10 \%$ als nachgewiesen betrachtet. Zur Klärung, ob eine Komponente auch in kleineren Anteilen als 10% als nachgewiesen betrachtet werden kann, wurden zwei Kriterien in Betracht gezogen.

1. Für jede Aerosolpartikelprobe wurde ein Elementmuster berechnet, das sie aufwies, wenn ihre Zusammensetzung der mit PLS-Regression ermittelten und in den Tabellen 25-29 dargestellten entspräche. Für Immissionsklassen charakteristische Elementmuster wurden durch Mittelwertbildung über alle Referenzproben einer Klasse berechnet. Bezog man in das Ergebnis der Herkunftsbestimmung nur Komponenten $> 10 \%$ ein, ergab ein Vergleich zwischen berechneten und mit SNMS direkt gemessenen Elementkonzentrationen meist höhere Konzentrationen für die gemessenen Werte, so daß einige Aerosolpartikelbestandteile im Ergebnis der PLS-Regression offenbar nicht erfaßt worden waren. Aus den Elementkonzentrationen, die durch das Ergebnis der PLS-Regression nicht erklärt waren, konnte natürlich auf die Art der nichtberücksichtigten Komponenten geschlossen werden. Meist waren Elementkonzentrationen von N, S und O, manchmal auch von Na nicht erklärt, so daß in diesen Fällen Vorhersagewerte für $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , Na_2SO_4 und NaNO_3 als signifikant angesehen wurden.
2. Zur weiteren Überprüfung der Güte einer Herkunftsbestimmung wurde die Summe aller Komponentenanteile herangezogen. Je mehr diese Summe von 100 abweicht, desto schlechter ist das Ergebnis der Herkunftsbestimmung. Wie aus den Tabellen 25-29 hervorgeht, wies die Summe aller nachgewiesenen Komponenten bis auf eine Ausnahme für alle untersuchten Partikelfractionen Werte zwischen 95 und 105 % auf, was auf eine hohe Güte der Herkunftsbestimmung hindeutet. Läßt man alle Komponenten $< 10 \%$ außer Betracht, so ergeben sich erhebliche Abweichungen von 100 %, was ein eindeutiges Zeichen dafür ist, daß in diesem Fall einige Komponenten nicht im Ergebnis der Herkunftsbestimmung berücksichtigt wurden, die tatsächlich als Bestandteile in den Aerosolpartikeln vorlagen.

Aus dem Vergleich zwischen dem Elementmuster, das eine Partikelprobe aufwies, wenn ihre Zusammensetzung der mit PLS-Regression ermittelten Zusammensetzung entspräche und den mit SNMS gemessenen Elementmustern ist, wie bereits erwähnt, ein Beurteilung der Güte einer Herkunftsbestimmung möglich. Dieser Vergleich wurde für alle untersuchten Partikelfractionen angestellt, wobei der Vergleich auf den in den Tabellen 25-29 dargelegten Komponentenanteilen sowie den im Anhang A dargelegten Elementkonzentrationen der untersuchten Aerosolpartikel basierte. Für jede Aerosolpartikelfraction wurde eine über alle Elemente gemittelte Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Konzentrationen ermittelt. Der Wert dieser mittleren Abweichung ist in Tab. 30 für jede untersuchte Partikelfraction dargelegt.

Tab. 30: Mittlere Abweichungen zwischen mit SNMS gemessenen und anhand der gefundenen Immissionskomponenten berechneten Elementkonzentrationen.

	Mittlere Abweichung [%]			
	Impaktorstufe 1	Impaktorstufe 2	Impaktorstufe 3	Impaktorstufe 4
Partikelsammlung 1	51	58	41	73
Partikelsammlung 2	73	70	61	135
Partikelsammlung 3	65	76	56	75
Partikelsammlung 4	68	83	46	145
Partikelsammlung 5	83	119	317	436

Die mittlere Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Elementkonzentrationen zeigte für einzelne Partikelfractionen erhebliche Unterschiede. Die Werte variierten im einzelnen zwischen 41 und 436 %, wobei ein deutlicher Trend zu erkennen war. So zeigten im Vergleich der einzelnen Korngrößenfractionen generell die Partikel der Impaktorstufe 4 die größten Abweichungen. Beim Vergleich der Partikelsammlungen untereinander fiel auf, daß die Partikelsammlung 5 höhere mittlere Abweichungen als die Partikelsammlungen 1-4 aufwies. Um diese Werte beurteilen zu können, wurde die mittlere Variationsbreite verschiedener Elementmuster innerhalb einer Immissionsklasse berechnet. Dieser Wert gibt die Größenordnung der zu erwartenden mittleren Abweichung zwischen gemessenen und mit PLS-Regression berechneten Elementkonzentrationen für den Fall an, daß die Zusammensetzung eines Aerosols korrekt durch das Ergebnis einer PLS-Regression beschrieben wird. Die mittlere Abweichung der Elementmuster innerhalb einer Immissionsklasse wurde dabei anhand der bereits charakterisierten Referenzproben für die Klassen der Ruße, Bodenstäube, industriellen Kohleflugaschen, Haushaltsflugaschen und biogenen Blattstäube ermittelt, indem ein mittleres Elementkonzentrationsmuster der jeweiligen Klassen sowie die Abweichung von diesem Mittelwert für alle Elemente und Referenzproben dieser Klasse berechnet wurde. Die sich ergebenden Abweichungen wurden über alle Elemente, Referenzproben und Immissionsklassen gemittelt, wobei sich ein Wert von 58 % ergab. Dieser Wert liegt mit Ausnahme der Partikel der Sammlung 5 und der Partikel der Impaktorstufen 4 im Bereich der Werte, die bei der Überprüfung der Herkunftsbestimmung für die mittlere Abweichung zwischen gemessenen und mit PLS-Regression berechneten Werten ermittelt wurden. Somit kann für diese Partikelfractionen davon ausgegangen werden, daß die hauptsächlichsten Immissionskomponenten korrekt erkannt und quantifiziert wurden. Die verhältnismäßig hohen Abweichungen für die Partikel der Sammlung 5 und der Impaktorstufen 4 wurden eingehender untersucht, wobei für die Abweichungen der Impaktorstufen 4 keine Systematik erkennbar war. Anders verhielten sich jedoch die Abweichungen für die Partikel der Sammlung 5. Für diese Sammlung zeigte sich für alle Größenfractionen, daß die aus der PLS-Regression sich ergebenden Werte für B, Ti und Fe zu hoch waren (s. exemplarisch Abb. 70). Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß die zur Kalibration eingesetzten Referenzproben, speziell die der Bodenstäube, in einigen Elementen nicht mit den im Aerosol tatsächlich enthaltenen Komponenten übereinstimmten. Da in dieser Sammlung jedoch keine Elemente auftraten, die durch PLS-Regression zu niedrig berechnet wurden, sind auch in diesem Fall offensichtlich keine wichtigen Immissionskomponenten bei der Herkunftsbestimmung übersehen worden. In Abb. 69 und Abb. 70 sind zwei Vergleiche zwischen gemessenen Elementkonzentrationen und Elementkonzentrationen, die sich aus den gefundenen Immissionskomponenten ergeben, dargestellt. Es sind die Partikelfractionen mit der jeweils besten (Partikelsammlung 1, Impaktorstufe 3) und schlechtesten (Partikelsammlung 5, Impaktorstufe 4) mittleren Abweichung dargestellt. Aus beiden Soll-Ist-Vergleichen geht hervor, daß eine gute Übereinstimmung zwischen den mit SNMS gemessenen Elementkonzentrationen und den Konzentrationen, wie sie sich aus den Anteilen der identifizierten Immissionsbestandteilen ergeben, besteht.

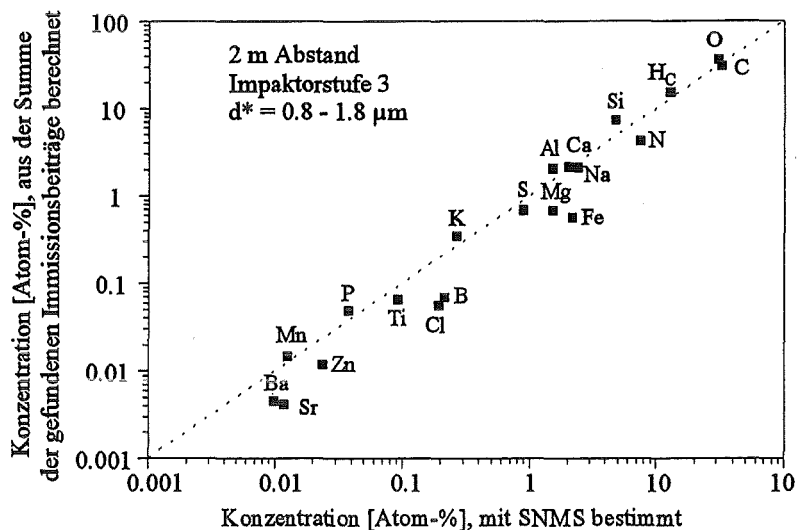


Abb. 69: Vergleich zwischen direkt mit SNMS bestimmten Elementkonzentrationen und Elementkonzentrationen, die sich aus den mit PLS-Regression ermittelten Quellenbestandteilen (s. Tab. 25) ergeben. Die Gerade repräsentiert Übereinstimmung.

*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

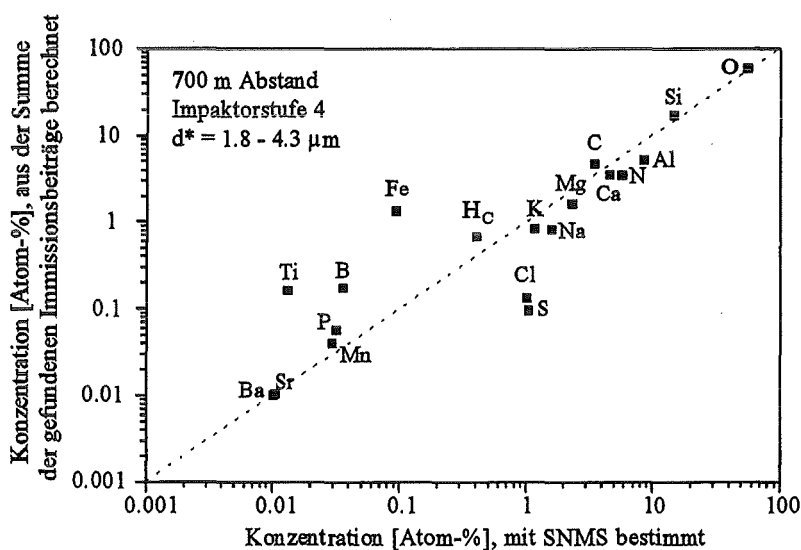


Abb. 70: Vergleich zwischen direkt mit SNMS bestimmten Elementkonzentrationen und Elementkonzentrationen, die sich aus den mit PLS-Regression ermittelten Quellenbestandteilen (s. Tab. 29) ergeben. Die Gerade repräsentiert Übereinstimmung.

*nominelle Abscheidegrenzen nach Herstellerangaben

Die quantitativ bestimmten Immissionskomponenten wurden für jede Partikelsammlung über alle Impaktorstufen aufsummiert. Anhand der in Kap. 7.2 aufgeführten atmosphärischen Gesamtstaubkonzentrationen ergaben sich für die nachgewiesenen Immissionskomponenten (s. Tab. 25-29) der Partikelsammlungen 1-5 die in Tab. 31 aufgeführten atmosphärischen Konzentrationen. In Klammern sind die Werte angegeben, die sich ergeben, wenn man im Ergebnis der PLS-Regression nur Komponenten in Anteilen > 10 % berücksichtigt.

Tab. 31: Atmosphärische Konzentrationen einzelner Immissionskomponenten

Konzentration von Immissionsbestandteilen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Partikel-sammlung 1 (2 m)	Partikel-sammlung 2 (20 m)	Partikel-sammlung 3 (80 m)	Partikel-sammlung 4 (200 m)	Partikel-sammlung 5 (700 m)
Ruß	12.7	7.1	5	5.3	2.6
Bodenstaub	15	6.5	3.7	3	19.7
Fahrbahnabrieb	3.3	-	-	-	-
$(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$	2.7 (0)	17.5	14.5	8.8	6.8
NH_4NO_3	2.8 (0)	1.1	1.2 (0)	3	1.7
NaNO_3	1.9 (0.9)	-	-	1.1	-
(Meersalz)	-	-	-	0.3 (0)	-

Die Ergebnisse in Tab. 31 zeigen vor allem für die Rußkonzentration (vorwiegend Verkehrsruß, s. Abb. 66) eine Abnahme mit steigender Entfernung zur Autobahn. Die Konzentration an Bodenstaub sinkt ebenfalls mit zunehmendem Abstand, zeigt jedoch ein Maximum bei einer Entfernung von 700 m. Dieses Maximum ist sicherlich nicht auf den Einfluß der Autobahn zurückzuführen, an den Tagen der Probennahme in diesem Abstand herrschte jedoch ein stärkerer Wind als an den Tagen der anderen Sammlungen, wodurch die höheren Konzentrationen an Bodenstaub in der Luft erklärbar wären. NH_4NO_3 zeigt keinen ausgeprägten Verlauf, sehr interessant ist jedoch das Konzentrationsverhalten von $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ als Funktion des Abstands von der Autobahn. $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ weist direkt neben der Autobahn eine äußerst geringe Konzentration auf, steigt dann sehr stark an und fällt langsam wieder ab. Wie bereits in Kap. 3.1 erwähnt, entsteht $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ durch Reaktion mit SO_x und NH_3 . NH_3 ist ein allgegenwärtiges, zum Großteil natürliches Spurengas der Atmosphäre, während SO_x überwiegend in technischen Verbrennungsprozessen gebildet wird. Da die Autobahn eine SO_x -Quelle darstellt, ist dieser Verlauf möglicherweise auf eine zeitlich verzögerte Umsetzung von NH_3 und von Kraftfahrzeugen emittiertem SO_x zurückzuführen. Da die Probennahme nicht an einem Tag unter identischen Wetter- und Schadstoffbedingungen erfolgte, kann dieser Effekt jedoch auch durch die Probennahme bedingt sein. Um in diesem Punkt Klarheit zu schaffen, sind weitere Untersuchungen angebracht.

Betrachtet man das Abstandsprofil des Verkehrsrußes eingehender (s. Abb. 71), so stellt man fest, daß die Rußkonzentration einen vergleichsweise hohen Wert im Abstand von 2 m zur Autobahn zeigt und im Bereich zwischen 20 und 700 m annähernd exponentiell abfällt. Der hohe Wert im Abstand von 2 m wird wahrscheinlich durch die Lärmschutzwand in 5 m Abstand zur Autobahn hervorgerufen, die als bauliches Hindernis wirkt und somit die freie Ausbreitung des Rußes behindert. In der Literatur werden mehrere Modelle zum Ausbreitungsverhalten von Verkehrsemissionen diskutiert, die meist von einem exponentiellen oder einem gaußförmigen Abfall ausgehen [83, 84, 85]. Somit sind die Ergebnisse der Herkunftsbestimmung auch in dieser Hinsicht durch Literaturangaben abgesichert, so daß angenommen werden kann, daß die dargelegten Ergebnisse der Herkunftsbestimmung die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse recht gut beschreiben. Dies bedeutet jedoch in erster Linie, daß das entwickelte Verfahren zuverlässig zur Herkunftsbestimmung angewendet werden kann. Im folgenden wurde vor allem die Klassifikation des Rußes als Verkehrsruß mit Hilfe von PAH-Konzentrationsprofilen eingehender überprüft.

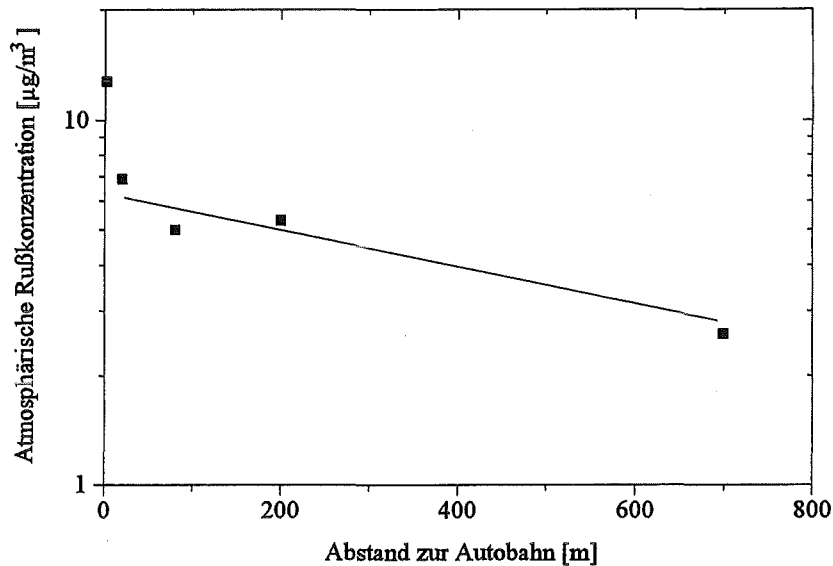


Abb. 71: Abstandsprofil von Verkehrsruss. Die eingezeichnete Gerade stellt die Regressionsgerade für die vier Punkte im Abstand von 20, 80, 200 und 700 m dar.

7.7. HPLC-Analyse

Die Ergebnisse der Herkunftsbestimmung von Verbrennungsprodukten mit SNMS und SIMS wurden durch Vergleichsmessungen von PAH-Konzentrationsprofilen mit HPLC überprüft. Zu diesem Zweck wurden die mit dem Anderson-Impaktor gesammelten Aerosolpartikel, wie in Kap. 5.6.2 beschrieben, präpariert und mit HPLC auf die in Tab. 10 aufgeführten PAH's analysiert. Die Trennradien der einzelnen Stufen des Anderson-Impaktors und des Berner-Impaktors stimmten nicht überein, so daß ein direkter Vergleich einzelner Partikelgrößenklassen nicht möglich war. Zudem legten die massenspektrometrischen Untersuchungen nahe, daß die organischen Partikel auf den einzelnen Impaktorstufen einer einzigen Immissionsklasse, nämlich der der Verkehrsruss, zuzuordnen waren. Aus diesen Gründen wurden alle Größenklassen der mit dem Anderson-Impaktor gesammelten Partikel vereinigt und für jede Sammelaktion als Gesamtheit analysiert. Jeder Partikelextrakt wurde zweimal gemessen. Die Summenkonzentration der 15 analysierten PAH's betrug zwischen $18 \mu\text{g}/\text{g}$ für Partikelsammlung 3 und $52 \mu\text{g}/\text{g}$ für Partikelsammlung 1, was einer partikulär getragenen Gesamtbelastung zwischen 0.4 und $2.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ Luft entsprach. In Veröffentlichungen über PAH-Gehalte atmosphärischer Aerosolpartikel wurden teilweise ähnlich geringe Konzentrationen beobachtet [70, 71, 72], teilweise wurden jedoch auch schon wesentlich höhere Werte gemessen [3], so daß die untersuchten Partikel als weniger stark belastet einzuordnen waren. Ein Vergleich der ermittelten atmosphärischen Rußkonzentrationen und der partikelgetragenen, atmosphärischen PAH-Konzentrationen zeigte eine grobe Korrelation (s. Abb. 72), was als Anzeichen dafür zu werten war, daß die PAH's tatsächlich von Ruß getragen waren und weitere PAH-enthaltende Komponenten wie z. B. Flugaschen von untergeordneter Bedeutung waren.

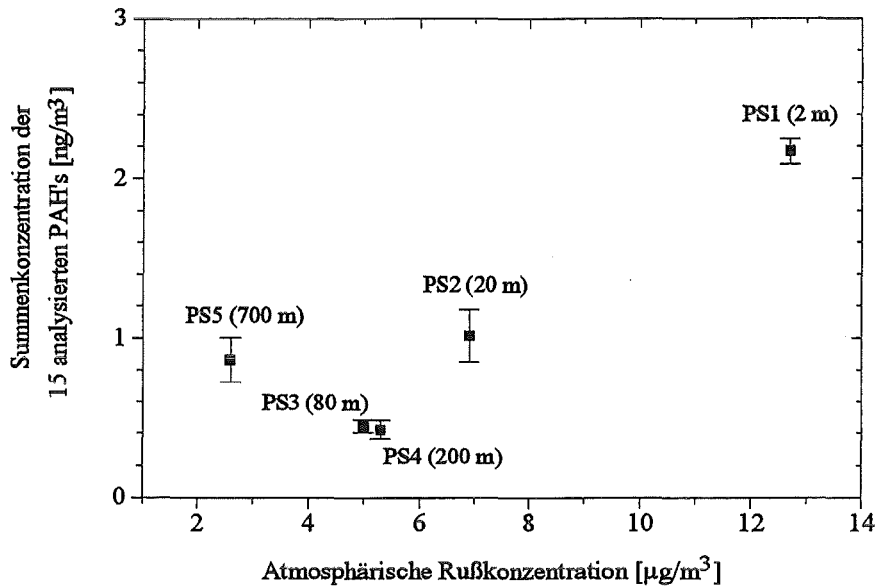


Abb. 72: Summenkonzentration der 15 analysierten PAH's als Funktion der atmosphärischen Rußkonzentration (s. Tab. 31). Die Fehlerbalken bezeichnen die jeweils maximale bzw. minimale PAH-Summenkonzentration zweier Messungen, die eingezeichnete Gerade stellt die Regressionsgerade dar.

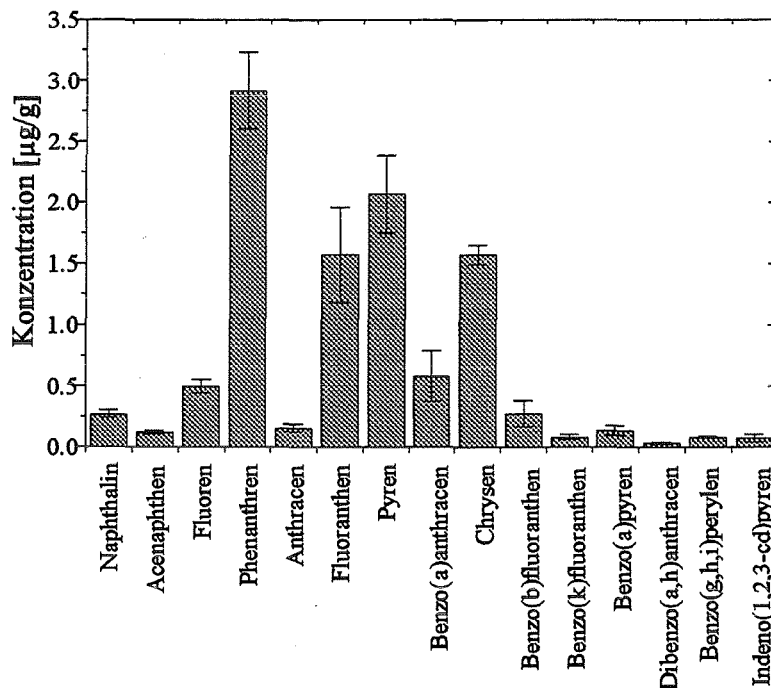


Abb. 73: PAH-Profil der Partikelsammlung 1

Typisch für die PAH-Profile der Aerosolpartikel waren vergleichsweise hohe Konzentrationen an Phenanthren, Fluoranthren, Pyren und Chrysen. In Abb. 73 ist exemplarisch das experimentell ermittelte Konzentrationsprofil für die Partikelsammlung 1 dargelegt. Die PAH-Profile für die übrigen vier Sammlungen sind im Anhang B aufgeführt. Um die Aerosolpartikel anhand ihrer PAH-Konzentrationen näher zu klassifizieren, wurden diese mit den PAH-Profilen der untersuchten Verbrennungsprodukte verglichen. Hierzu wurden die PAH-Konzentrationen der Aerosolpartikel auf die jeweilige Konzentration von Phenanthren normiert und in logarithmierter Form auf die Hauptkomponenten 1-3 des in Kap. 6.4.3 entwickelten Klassifikationsschemas abgebildet (s. Anhang C). Aus den Abbildungen 74 und 75 geht hervor, daß die PAH-Muster der

Aerosolpartikelsammlungen 1, 2, und 4 im Bereich der Verkehrsruße zu liegen kamen. Die Partikelsammlungen 3 und 5 kamen geringfügig außerhalb des Bereichs der Verkehrsruße zu liegen. Möglicherweise enthielten die Partikel dieser beiden Sammlungen neben Verkehrsruß eine geringere Menge einer Komponente, die jedoch durch keine der gemessenen Referenzproben erfaßt war. Mit ziemlicher Sicherheit lassen sich Flugaschen, Heizölrüße, Reifenabriebe und vor allem Steinkohleruß (13) als Aerosolbestandteile ausschließen. Die Ergebnisse stehen somit in Einklang mit den Ergebnissen der massenspektrometrischen Methoden, wonach Flugaschen in Konzentrationen > 10 % als Immissionsbestandteile ausgeschlossen werden konnten. Durch die SIMS-Messungen ließen sich Verkehrsruße und Steinkohleruß nicht unterscheiden, so daß Steinkohleruß als potentieller Immissionsbestandteil der gesammelten Aerosolpartikel nicht ausgeschlossen werden konnte. Aufgrund der Aussagen der PAH-Profile ist Steinkohleruß als Immissionsbestandteil jedoch sehr unwahrscheinlich. Alle angewandten Analysemethoden legen somit den Schluß nahe, daß organische Immissionskomponenten in den gesammelten Aerosolpartikeln überwiegend als Verkehrsruß vorlagen.

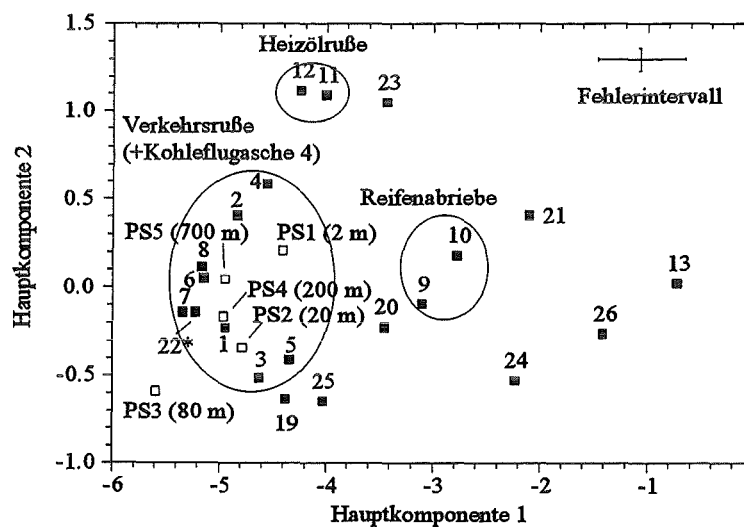


Abb. 74: Projektion der PAH-Profile auf die zur Klassifizierung technischer Verbrennungsprodukte berechneten Hauptkomponenten 1 und 2 (s. Anhang C).
*Kohleflugasche 4

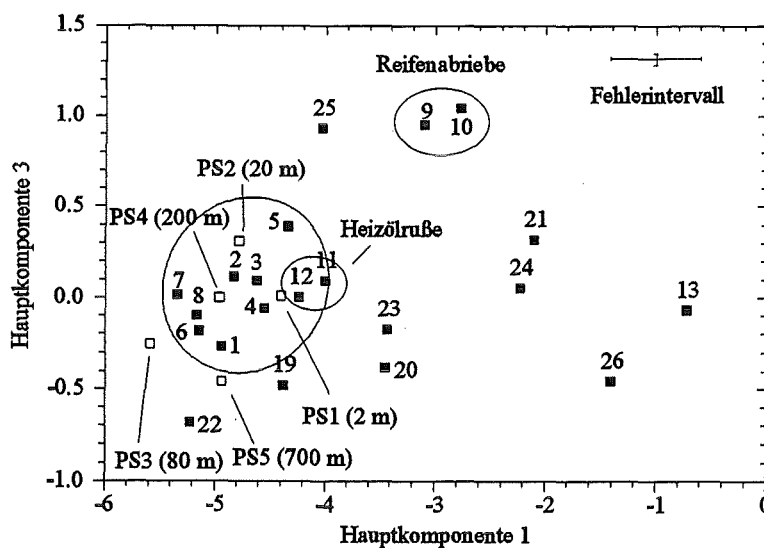


Abb. 75: Projektion der PAH-Profile auf die zur Klassifizierung technischer Verbrennungsprodukte berechneten Hauptkomponenten 1 und 3 (s. Anhang C).

7.8. Einzelpartikelanalyse

In lateral hochaufgelösten Partikelanalysen mit TOF-SIMS wurden einzelne Partikel auf herkunftsspezifische Merkmale untersucht, um hierdurch noch dezidiere Aussagen über die Zusammensetzung atmosphärischer Aerosolpartikel treffen zu können. Zu diesem Zweck wurden die Partikel der Impaktorstufe 3 der Partikelsammlungen 1, 3, 4 und 5 mit Hilfe einer sehr fein fokussierbaren Ionenquelle (Strahldurchmesser ca. 300 nm) und einem sehr empfindlichen Flugzeitmassenspektrometer untersucht. Die Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung des Physikalischen Instituts der Westfälischen-Wilhelms-Universität Münster durchgeführt.

Die laterale Auflösung des Instruments von ca. 300 nm läßt nur eine Einzelpartikelanalyse von Partikeln > 300 nm zu. Somit ist es problematisch, die Partikel der Impaktorstufen 1-3 einer Einzelpartikelanalyse zu unterziehen, da ein Großteil der Partikel dieser Größenklassen Durchmesser < 300 nm aufweisen (s. Abb. 55). Dennoch wurden die Partikel der Impaktorstufe 3 zur Analyse ausgewählt, da die in Tab. 31 dargestellten Ergebnisse der Herkunftsbestimmung sowie Messungen von Schuricht [22] zeigten, daß die Partikel dieser Größenklasse charakteristisch für die Zusammensetzung aller 5 Impaktorstufen sind. Auf ihr befinden sich sowohl kleine Partikel, deren Abscheidemaximum auf den Stufen 1 und 2 liegt, als auch große Partikel mit einem Abscheidemaximum auf den Stufen 4 und 5.

Von jeder der vier Proben wurden Ausschnitte von $60 \times 60 \mu\text{m}$ analysiert. Vor der eigentlichen Analyse wurden ca. 50 nm der Partikel abgetragen, so daß eventuell vorhandene Kontaminationsschichten entfernt waren. Von jeder Probe wurde je ein über alle Partikel des lateralen Analysebereichs integriertes Spektrum der positiven und der negativen Sekundärionen aufgenommen. Die Analyse jedes Spektrums umfaßte einen Tiefenbereich von 10 nm. Nach den integralen Spektren wurde von jeder Probe je ein lateral aufgelöstes Bild der positiven und der negativen Sekundärionen aufgenommen, wobei für die Bildaufnahme ein Tiefenbereich von ca. 10 Atomlagen analysiert wurde.

Die integralen nSIMS- und pSIMS-Spektren zeigten die gleichen Signale wie die Spektren, die unter Beschuß mit 5 keV Ar aufgenommen wurden (s. Abb. 64 und 65). In nSIMS-Spektren waren vor allem C_n^- , C_nH^- und C_nH_2^- bzw. C_{n-1}N^- -Clusterionen sowie die Ionen SO_x^- und NO_x^- zu erkennen. Die positiven Spektren zeigten insbesondere Metallsignale sowie Signale von Me_xO^+ . Auffallend waren die für Ammonium typischen Intensitätssignale NH_x^+ ($x = 1-4$), deren Intensitäten im Vergleich zu Ar-Beschuß jedoch wesentlich geringer waren.

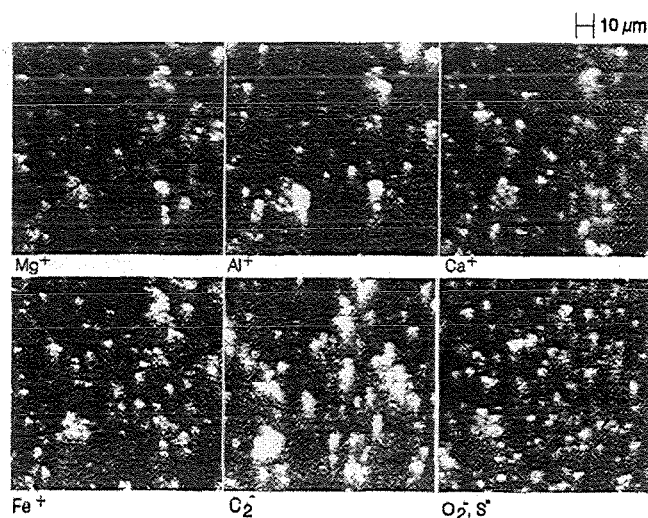


Abb 76: Lateral aufgelöste SIMS-Bilder.

Die Bilder der Intensitätssignale von CH^- (13 D), C_2^- (24 D) sowie größerer, ebenfalls für organische Komponenten spezifischer Fragmente, zeigten eine Vielzahl einzelner Partikel. Die Bilder wiesen jedoch einen hohen Signaluntergrund auf, so daß sie insgesamt recht unscharf waren. Dies ließ vermuten, daß neben einigen großen Partikeln viele Partikel vorlagen, deren Durchmesser unter dem Auflösungsvermögen des Meßinstruments lagen. Sehr aufschlußreich war ein Vergleich der Bilder von C_2^- (24 D) und O_2^- bzw. S^- (32 D). Während das Signal von C_2^- überwiegend organische Partikel anzeigt, ist das Signal von O_2^- bzw. S^- ein Indikator für überwiegend anorganische Matrices. Die Bilder dieser beiden Clusterionen waren annähernd deckungsgleich, was bedeutete, daß organische und anorganische Partikel nicht nebeneinander, sondern wahrscheinlich als komplexe Agglomerate vorlagen. Die Bilder der positiven Ionen bestätigten dieses Ergebnis. So waren Na, Mg, Al, Si, K, Ca und Fe in allen Partikeln enthalten. In Abb. 76 sind exemplarisch einige Elementverteilungsbilder der Partikel der Sammlung 1 dargestellt.

Um zu untersuchen, ob dennoch rein visuell nicht erkennbare Partikelklassen vorlagen, wurde für die Einzelpartikel der Sammlung 1 auf der Basis der pSIMS-Signale von Na_2^+ , Mg^+ , Al^+ , Si^+ , K^+ , Ca^+ und Fe^+ eine Hauptkomponentenanalyse sowie eine (Daten-)Clusteranalyse durchgeführt. Die Intensitätssignale wurden hierzu auf eine einheitliche Partikelgröße normiert und anschließend logarithmiert. Die (Daten-)Clusteranalyse erfolgte nach der Methode "Flexible Link". Wenn verschiedene Partikelklassen vorlägen, sollte man bei der Projektion der Intensitätsmuster einzelner Partikel auf die Hauptkomponenten 1 und 2 deutlich voneinander abgegrenzte Gruppen von Partikeln erkennen. Das Dendrogramm, das das Ergebnis einer (Daten-)Clusteranalyse graphisch wiedergibt, sollte nicht stark verästelt sein, sondern einige wenige Hauptäste zeigen. Wie aus Abb. 77 und Abb. 78 zu erkennen ist, zeigten weder die Hauptkomponentenanalyse noch die (Daten-)Clusteranalyse Gruppierungen im Datensatz. Die Projektion der Signalmuster der Einzelpartikel auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zeigte zwar Unterschiede zwischen einzelnen Partikeln, diese waren jedoch nur graduell. Im Dendrogramm der (Daten-)Clusteranalyse waren anstatt weniger Hauptäste viele kleine Verästelungen zu erkennen, was bedeutete, daß wie bei der Hauptkomponentenanalyse zwar Unterschiede in den Signalmustern einzelner Partikel vorlagen, daß diese jedoch nur graduell und nicht diskontinuierlich waren. Die statistisch begründete Auswertung der Intensitätsmuster der Einzelpartikel führte somit zur gleichen Interpretation wie die visuelle Auswertung der Partikelbilder, wonach die aufgelösten Einzelpartikel wahrscheinlich Agglomerate kleinerer Partikel darstellen.

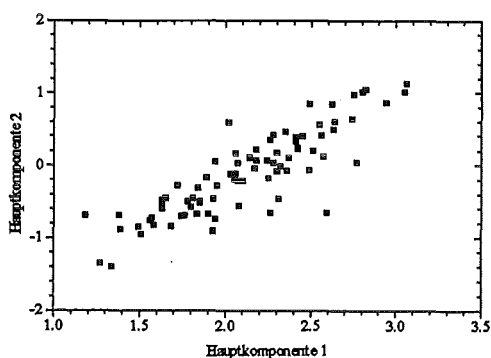


Abb. 77: Hauptkomponentenanalyse einzelner Partikel der Sammlung 1.

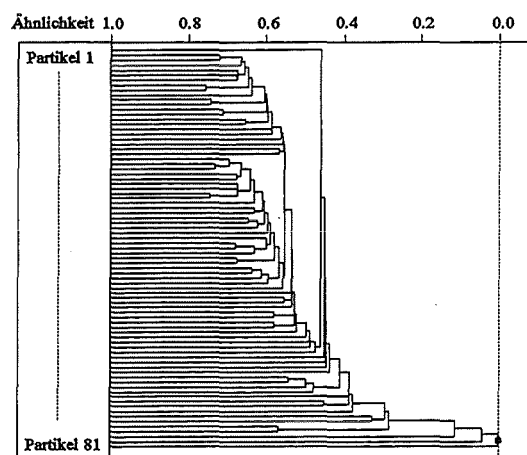


Abb. 78: Dendrogramm einer (Daten-)Clusteranalyse einzelner Partikel der Sammlung 1.

Der organische Anteil der mit TOF-SIMS analysierten Partikel wurde mit dem entwickelten Modell hinsichtlich seiner Herkunft klassifiziert. Hierzu wurden in einem ersten Schritt die integralen Intensitätsmuster der Signale negativer Sekundärionen I(12 D), I(13 D), I(36 D) und

I(48 D) auf die Hauptkomponenten 1 und 2 des entwickelten Klassifikationsmodells projiziert (s. Kap. 6.3.7). Die Ergebnisse der TOF-SIMS-Analysen stimmen mit denen der Analysen unter Ar-Beschuß überein (s. Abb. 79). Demnach bestehen die organischen Anteile der Partikelsammlungen 1, 3 und 4 überwiegend aus Verkehrsruß. Die Partikelsammlung 5 liegt zwischen den Datenpunkten der Verkehrsruße, Kalkböden und biogenen Blattstäube. Anhand des Diagramms in Abb. 79 kann somit die Zusammensetzung der Sammlung 5 nicht eindeutig geklärt werden. Zusammen mit den SIMS-Ergebnissen unter Ar-Beschuß und denen der SNMS-Analysen liegt jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Mischung aus Verkehrsruß und Kalkboden vor.

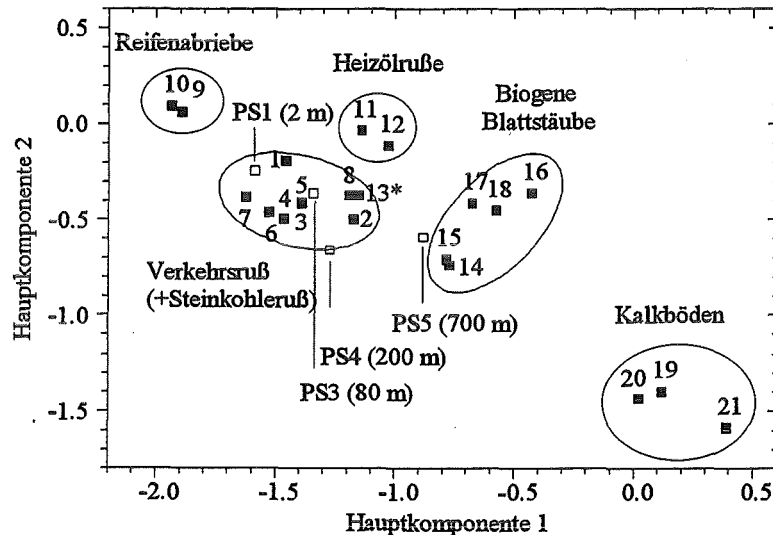


Abb. 79: Projektion der nSIMS-Intensitätsmuster der Partikel der Impaktorstufe 3 der Partikelsammlungen 1, 3, 4 und 5 auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile (s. Anhang C). Als Signale liegen die Intensitätsverhältnisse des SIMS-Signalsatzes 3 zugrunde. Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung der Immissionsklassen.

*Steinkohleruß; PS = Partikelsammlung

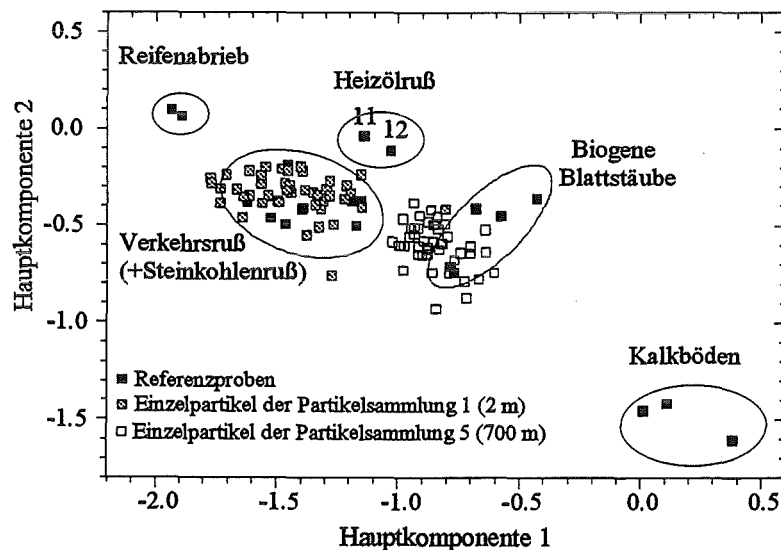


Abb. 80: Projektion der nSIMS-Intensitätsmuster einzelner Partikel der Partikelsammlungen 1 und 5 auf die Hauptkomponenten 1 und 2 zur Klassifizierung organischer Immissionsbestandteile (s. Anhang C). Als Signale liegen die Intensitätsverhältnisse des SIMS-Signalsatzes 3 zugrunde. Die eingezeichneten Linien dienen nur der visuellen Abgrenzung der Immissionsklassen.

Die vier Partikelfractionen wurden auf herkunftsspezifische Merkmale einzelner Partikel untersucht. Hierzu wurden die nSIMS-Signale I(12 D), I(13 D), I(36 D) und I(48 D) einzelner Partikel auf die Hauptkomponenten 1 und 2 des entwickelten Klassifikationsmodells projiziert (s. Kap. 6.3.7). Die erhaltenen Ergebnisse waren insofern interessant, da sie zeigten, daß die Ergebnissen nicht lateral aufgelöster Analysen sich nicht wesentlich von den Analyseergebnissen einzelner Partikel unterschieden. Die Ergebnisse der Einzelpartikelanalysen sind in Abb. 80 exemplarisch an den Sammlungen 1 und 5 dargestellt. Die Partikel der Sammlungen 3 und 4 verhielten sich analog den Ergebnissen der integralen Partikelanalysen (s. Abb. 79). Den Einzelpartikelanalysen zufolge bestanden die kohlenstoffhaltigen Partikel der Sammlungen 1, 3 und 4 fast ausschließlich aus Verkehrsrußpartikeln. Die Meßpunkte der Sammlung 5 lagen zwischen den Datenpunkten der Verkehrsruße, Kalkböden und biogenen Blattstäube, so daß bezüglich deren Herkunftsbestimmung das gleiche wie bereits im letzten Abschnitt gilt. Auffallend vor allem an der Einzelpartikelanalyse der Sammlung 5 war, daß offensichtliche Mischungen mehrerer Komponenten nicht verschiedene Partikelklassen erkennen ließen. Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß der Einzelpartikelanalyse aufgrund der auf 300 nm beschränkten lateralen Ortsauflösung überwiegend größere Partikelagglomerate zugänglich waren. Wie die Korngrößenbestimmung der gesammelten Aerosolpartikel ergab (s. Abb. 55), wies ein großer Teil der Partikel Durchmesser < 300 nm auf, so daß diese mit TOF-SIMS nicht erfaßt werden konnten. Hinsichtlich der Beurteilung des entwickelten Verfahrens zur Herkunftsbestimmung ist wichtig, daß die Ergebnisse der Einzelpartikelanalysen in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen standen und somit zu einer weiteren Absicherung der Ergebnisse der Herkunftsbestimmung beitrugen.

7.9. Diskussion der Herkunftsbestimmung

Die Charakterisierung der organischen Aerosolkomponenten ergab, daß diese überwiegend aus Verkehrsruß bestanden. Da das ausgearbeitete Verfahren keine Unterscheidung zwischen Verkehrsruß und Steinkohleruß ermöglichte, konnten organische Bestandteile der untersuchten Aerosolpartikel als Verkehrsruß bzw. Steinkohleruß klassifiziert werden. Bezog man in die Interpretation der Analyseergebnisse jedoch die Aussagen der mit HPLC bestimmten PAH-Konzentrationsprofile mit ein, so konnte Steinkohleruß eindeutig als nennenswerter Bestandteil der untersuchten Aerosolpartikel ausgeschlossen werden. In SIMS-Messungen konnten Oxianionen der Elemente Schwefel und Stickstoff nachgewiesen werden, bei denen es sich um Sulfate und Nitrate handeln dürfte, da andere Anionen des Schwefels oder des Stickstoffs üblicherweise in atmosphärischen Aerosolpartikeln nicht auftreten [3]. Ammonium konnte eindeutig nachgewiesen werden. Einige charakteristische SIMS-Signale legten das Vorhandensein von $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 nahe, deren Nachweis auch in der anschließenden Signalmusteranalyse durch PLS-Regression untermauert wurde. Sowohl $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ als auch NH_4NO_3 wurden auch von anderen Arbeitskreisen häufig als Bestandteile atmosphärischer Aerosolpartikel beobachtet [2, 3].

Auf der Basis von Elementkonzentrationen wurden die gesammelten Aerosolpartikel mit PLS-Regression auf Anteile einzelner Komponenten untersucht. Die Ergebnisse der Herkunftsbestimmung wurden einer eingehenden Überprüfung unterzogen, um somit die Zuverlässigkeit des gesamten Verfahrens zu überprüfen. Sowohl die Korngrößenabhängige Zusammensetzung der Partikel einer Sammlung als auch das beobachtete Abstandsprofil des Verkehrsrußes entsprachen den Erwartungen. Der ermittelte Rußanteil in den einzelnen Partikelfractionen einer Sammlung sank mit zunehmender Partikelgröße, während der Bodenstaubanteil sich entgegengesetzt verhielt und zu großen Partikeln anstieg (s. Tab. 25, 26, 27, 28, 29). Dies steht in Übereinstimmung mit

Literaturdaten, wonach Ruße überwiegend Partikelgrößen $< 1 \mu\text{m}$ aufweisen, während Bodestaubpartikel meist $> 1 \mu\text{m}$ sind (s. Kap. 3.1). In der Literatur für Kfz-Emissionen diskutierte Ausbreitungsmodelle gehen meist von einem exponentiellen oder gaußförmigen Abfall verkehrsbedingter Emissionen aus [83, 84, 85]. Eine derartige Abhängigkeit konnte auch in dem Abstandsprofil von Verkehrsruß beobachtet werden (s. Abb. 71). Für jede Partikelfraktion wurde ein Elementkonzentrationsmuster berechnet, das sie aufwies, wenn ihre Zusammensetzung der mit PLS-Regression ermittelten entsprochen hätte. Die Überprüfung zwischen diesen berechneten und mit SNMS direkt bestimmten Elementkonzentrationen ergab gute Übereinstimmungen (s. Tab. 30). Zur Überprüfung der Ergebnisse der Herkunftsbestimmung wurden des weiteren HPLC sowie lateral hochauflösende TOF-SIMS eingesetzt. Mit HPLC wurden PAH-Konzentrationsprofile ermittelt, anhand derer aus Verbrennungsprozessen hervorgegangene Aerosolpartikelkomponenten der Sammlungen 1 (2 m), 2 (20 m) und 4 (200 m) als Verkehrsruß identifiziert werden konnten. Auch die entsprechenden Komponenten der Sammlungen 3 und 5 bestanden laut ihrer PAH-Profile überwiegend aus Verkehrsruß (s. Abb. 74 und Abb. 75). Sie enthielten jedoch offenbar noch mindestens eine weitere Immissionskomponente in wahrscheinlich geringer Konzentration, die durch die gemessenen Referenzproben nicht näher klassifiziert werden konnte. Bis auf diese geringfügige Abweichung bestätigten die HPLC-Analysen jedoch die Ergebnisse der sekundärmasenspektrometrischen Methoden, wonach der organische Teil der Aerosolpartikel überwiegend aus Verkehrsruß bestand. Auch die Ergebnisse mit lateral hochauflösender SIMS bestätigten diese Klassifikation. Dabei zeigte sich, daß einzelne Partikel der Aerosolproben nicht verschiedenen Klassen von Partikeln zuzuordnen waren. Vielmehr stimmte die Analyse einzelner Partikel recht gut mit der nicht lateral aufgelöster SIMS-Analysen überein (s. Abb. 79 und Abb. 80). Auch statistische Methoden ließen keine Klassifikation der untersuchten Einzelpartikel erkennen, was auf Partikelagglomerate hindeutete. Offenbar ist das laterale Auflösungsvermögen der TOF-SIMS-Anlage von 300 nm zu gering, um kleinere Rußpartikel aufzulösen, so daß nur komplexe Partikelagglomerate einer Einzelpartikelanalyse zugänglich sind. Da somit alle eingesetzten Analysemethoden zu übereinstimmenden Ergebnissen führten, scheinen die Ergebnisse der ausgearbeiteten Herkunftsbestimmung die tatsächlich in den Aerosolpartikeln vorliegenden Komponenten recht gut zu erfassen. Somit führt das entwickelte Verfahren unter umweltnahen Bedingungen zu zuverlässigen Ergebnissen.

Für eine zuverlässige Anwendbarkeit des entwickelten Verfahrens müssen jedoch einige prinzipielle Voraussetzungen erfüllt sein. So muß das Kalibrationsmodell der PLS-Regression möglichst vollständig alle potentiellen Immissionsbestandteile umfassen. Ist dies nicht der Fall, können in Folge nicht berücksichtigter Musterüberlagerungen während der Regression Fehlquantifizierungen identifizierter Quellenbestandteile auftreten, die unter Umständen schwer erkennbar sind. Da die Anzahl der im Kalibrationsmodell erfaßbaren Komponenten beschränkt ist, wurde ein Ausschlußverfahren entwickelt, das die Auswahl potentieller Immissionskomponenten sinnvoll einschränkt. Auch in geringen Konzentrationen vorliegende Komponenten können in Folge nicht berücksichtigter Musterüberlagerungen während der Regression zu Fehlquantifizierungen identifizierter Quellenbestandteile führen. Diese Fehlermöglichkeit ist in ihren Auswirkungen jedoch weniger ausgeprägt, als wenn potentielle Immissionsbestandteile überhaupt nicht im Kalibrationsmodell berücksichtigt werden. Bei den vorliegenden Partikelsammlungen konnten biogene Blattstäube und Flugaschen generell in Konzentrationen $> 10\%$ ausgeschlossen werden und wurden folglich im Kalibrationsmodell nicht berücksichtigt. Somit sind die in der Regression bestimmten Konzentrationen der Ruße bzw. Bodestäube möglicherweise etwas zu hoch berechnet worden, falls geringe Anteile biogener Blattstäube und Flugaschen in den Aerosolpartikeln vorlagen. Das gleiche gilt für die Komponenten $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 , sofern im Kalibrationsmodell aufgrund des Ausschlußverfahrens typische Folgeprodukte von Meersalzaerosolen wie Na_2SO_4 und NaNO_3 nicht berücksichtigt wurden. Aus den Vergleichen zwischen mit SNMS direkt gemessenen und anhand der quantifizierten Immissionskomponenten berechneten Elementkonzentrationen können jedoch gravierende Fehler erkannt werden. Da dies bei den durchgeführten

Analysen nicht der Fall war, wurden offenbar keine Komponenten, die in den untersuchten Aerosolpartikeln in nennenswerten Mengen vorlagen, fälschlicherweise im Ergebnis der Herkunftsbestimmung nicht berücksichtigt. Sind insofern Fehler bei der Vorauswahl potentieller Immissionsbeiträge auszuschließen, kann eine Fehlergrenze für den Nachweis von Rußen und Bodenstäuben angegeben werden, die aufgrund der bereits erwähnten Fehlerquellen jedoch nur als Anhaltspunkt gelten kann. An Modellmischungen (s. Kap. 6.2.3) wurde der Nachweis von Ruß und industrieller Kohleflugasche bzw. industrieller Kohleflugasche und Kalkboden durch PLS-Regression demonstriert. Aus diesen Untersuchungen ergab sich, daß ein Nachweis dieser Komponenten mit einem mittleren Fehler von 25 bzw. 20 % behaftet war, so daß für die Nachweisgenauigkeit der in den Aerosolpartikeln quantifizierten Komponenten zusätzlich zu den bereits aufgeführten Fehlermöglichkeiten jeweils ein Fehler von 25 % angenommen werden kann.

Neueste Untersuchungen auf dem Gebiet der Herkunftsbestimmung kombinieren analytische Daten mit den Ergebnissen von Ausbreitungsrechnungen [26], so daß die Auswahl potentieller Immissionsbestandteile wesentlich präziser erfolgen kann. Ausbreitungsmodelle für partikuläre Stoffe befinden sich jedoch erst in der Entwicklungsphase, so daß dieses Potential noch nicht für die Interpretation der Analysendaten zugänglich war. Die Einbeziehung solcher Modelle in das analytische Auswerteverfahren verspricht jedoch für zukünftige Experimente eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit der Herkunftsbestimmung.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, auf der Basis von Sekundärmassenspektrometrie ein Verfahren zu entwickeln, um die Quellenanteile anthropogener Verbrennungsprozesse in Proben atmosphärischer Aerosolpartikel erkennen und quantifizieren zu können. Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) zur Bestimmung des Elementinventars und Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) für die molekulare Charakterisierung eröffnen die Möglichkeit, schnell und tiefenaufgelöst Aerosolpartikel zu analysieren. Insbesondere ist der quellen-spezifische Partikelkern separat analysierbar. In Analysen von umweltrelevanten zertifizierten Standardproben konnte die mittlere Abweichung der mit SNMS ohne jegliche Matrixanpassung bestimmten Konzentrationen auf etwa 40 % bestimmt werden. Für eine Beschleunigungsenergie von 400 eV wurden für 26 Elemente Bestimmungsgrenzen zwischen 10 ppm (Mn) und 0.34 % (H₂O) ermittelt.

An Referenzproben wurde gezeigt, daß Immissionsbeiträge individueller Quellen signifikante Elementmuster aufweisen, anhand derer es gelingt, Anteile individueller Quellen in Aerosolpartikelproben zu erkennen und zu quantifizieren. Die "Partial Least Squares Regression" (PLS-Regression) hat sich für die Bearbeitung der komplexen Elementmuster als geeignetes Verfahren erwiesen. Die Untersuchung von Modellmischungen aus Anteilen unterschiedlicher Emissionsquellen zeigte, daß Komponenten mit einer mittleren relativen Abweichung < 20 % zuverlässig anhand ihrer Elementmuster quantifizierbar sind. Potentielle Immissionskomponenten, die in den untersuchten Modellmischungen nicht enthalten waren, erschienen zu Anteilen von maximal 10 % im Resultat, so daß Komponenten in Anteilen > 10 % durch PLS-Regression sicher nachweisbar sind. Die Identifizierung von Immissionsbeiträgen individueller Quellen setzt voraus, daß Referenzproben genau dieser Quellen zu Vergleichsmessungen zur Verfügung stehen.

Zum Nachweis von Quellenklassen wurden Elementmuster erarbeitet, die eine Unterscheidung verschiedener Klassen von Immissionsbeiträgen ermöglichen. Im einzelnen konnten Ruße, biogene Blattstäube, industrielle Kohleflugaschen, Haushaltsflugaschen und mineralische Bodenstäube unterschieden werden. Eine spezielle Elementauswahl ermöglichte eine verfeinerte Unterscheidung von Rußen. So konnten verkehrsbedingte Ruße von Heizölrußen, Steinkohleruß und Reifenabrieb unterschieden werden. Ebenso wie bei der Quantifizierung von Immissionsbeiträgen individueller Quellen wurde die PLS-Regression eingesetzt, um Modellmischungen auf die Anteile von Quellenklassen zu untersuchen. Dabei ergab sich, daß Klassen potentieller Immissionskomponenten in Anteilen > 10 % mit einer relativen mittleren Unsicherheit < 25 % quantifiziert werden können. Der Nachweis von Beiträgen ganzer Quellenklassen hat gegenüber dem Nachweis von Immissionsbeiträgen individueller Quellen den Vorteil, auch ohne Referenzproben genau zu benennender Emittenten anhand allgemeiner Quellencharakteristiken eine Herkunftsbestimmung zu ermöglichen. Die Auswertung der Messungen von zahlreichen quellen-spezifischen Referenzproben zeigte, daß organische Komponenten, industrielle Flugaschen, Haushaltsflugaschen, Bodenstäube, Ammoniumsalze sowie maritime Aerosole durch PLS-Regression nachweisbar sind. Eine Differenzierung von Rußen und biogenen Blattstäuben war nicht möglich, wenn im Kalibrationsmodell der PLS-Regression gleichzeitig Flugaschen oder Bodenstäube berücksichtigt wurden.

Um einen Nachweis verschiedener Rußarten zu ermöglichen, wurde die auf Elementdaten basierende Herkunftsbestimmung um molekulare Informationen aus SIMS-Analysen erweitert. Vorbereitende Untersuchungen zeigten, daß der Atmosphäre ausgesetzte Komponenten eine Kontaminationsschicht aufweisen, die unabhängig vom Partikelkern weitgehend ähnlich aufgebaut ist. Ein Vorteil tiefenauflösender Analysemethoden ist, daß im Gegensatz zu volumenanalytischen Methoden eine Kontaminationsschicht vor der eigentlichen Analyse abgetragen werden kann, so daß die Analyse nur den charakteristischen Partikelkern erfaßt. Durch Auswahl geeigneter SIMS-Signale konnten Unterscheidungskriterien zwischen kohlenstoffhaltigen Immissionskomponenten wie Verkehrsrußen, Heizölrüßen, Reifenabrieben, biogenen Blattstäuben und carbonathaltigen Komponenten (Kalkböden) erarbeitet werden. Steinkohleruß konnte anhand von SIMS-Mustern nicht von Verkehrsrußen unterschieden werden. Die Mustererkennung auf der Basis des selektierten Signalsatzes wurde mit einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) durchgeführt. Für das entwickelte Klassifikationsschema kohlenstoffhaltiger Komponenten konnte dessen Übertragbarkeit auf andere SIMS-Anlagen nachgewiesen werden.

Die Möglichkeit einer Unterscheidung verschiedener Verbrennungsprodukte auf der Basis von PAH-Konzentrationsprofilen wurde genutzt, um eine von den massenspektrometrischen Methoden unabhängige Herkunftsbestimmung zu ermöglichen. Im Zuge dieser Untersuchungen wurde eine Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie-Anlage aufgebaut und für Vergleichsmessungen eingesetzt.

Die in den Voruntersuchungen erarbeiteten Erkenntnisse über quellenspezifische Merkmale wurden zu einem Gesamtverfahren zusammengefügt, welches zur Herkunftsbestimmung von Außenluftaerosolpartikeln eingesetzt wurde, die in unterschiedlichem Abstand von einer Autobahn größenklassiert gesammelt wurden. Das entwickelte Verfahren sieht für die Herkunftsbestimmung ein schrittweises Vorgehen vor. Zuerst wird eine umfangreiche Auswahl von Immissionskomponenten erstellt, die als Bestandteile der gesammelten Aerosolpartikel in Betracht kommen. Diese umfangreiche Auswahl wird anhand von SNMS-Analysendaten auf wenige potentielle Hauptquellenanteile reduziert, die durch PLS-Regression auf der Basis von Elementmustern quantifiziert werden. Kohlenstoffhaltige Komponenten und Salze werden vor der Quantifizierung durch SIMS näher charakterisiert.

Die Charakterisierung der kohlenstoffhaltigen Aerosolkomponenten ergab, daß überwiegend Ruß aus Verkehrsemissionen vorlag. Mit zunehmendem Partikeldurchmesser und größer werdendem Abstand von der Autobahn nahm der Anteil des Verkehrsrußes in den einzelnen Partikelfractionen ab, carbonathaltige Bodenstäube zeigten ein gegenläufiges Verhalten. Die über alle Größenklassen einer Partikelsammlung aufsummierte Menge an Verkehrsruß zeigte einen exponentiellen Abfall mit dem Abstand von der Autobahn, was in Übereinstimmung mit in der Literatur diskutierten Ausbreitungsmodellen steht [83, 84, 85]. Die parallel durchgeführte Herkunftsbestimmung auf der Basis von PAH-Profilen ergab in Übereinstimmung mit den SIMS-Ergebnissen, daß die organischen Aerosolkomponenten überwiegend aus Verkehrsemissionen stammten. Der Einsatz von lateral hochauflösender SIMS erwies sich hingegen als nur eingeschränkt erfolgreich, da das laterale Auflösungsvermögen von 300 nm nicht ausreichte, um vor allem einzelne Rußpartikel zu erfassen. Die Analyse einzelner größerer Partikel zeigte, daß diese offensichtlich Agglomerate darstellten und ungefähr die gleiche Zusammensetzung aufwiesen, wie sie für die gesamte Partikelfraktion auch mit nicht lateral aufgelöster SIMS ermittelt wurde.

Die Charakterisierung von Salzen deutete auf das Vorhandensein von $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 hin, wobei das Abstandsprofil von $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ einen nicht kontinuierlichen Verlauf zeigte. Direkt an der Autobahn wies $(\text{NH}_4)_{(2-x)}\text{H}_x\text{SO}_4$ eine sehr geringe Konzentration auf, die im Bereich von 20 m stark anstieg und anschließend wieder schwach abfiel. Wenngleich

die Probennahme aller Partikelsammlungen nicht am selben Tag und somit nicht unter identischen Wetter- und Schadstoffbedingungen stattfand, ist die verzögerte Bildung von Ammoniumsulfat plausibel, da es aus zumindest einer Abgaskomponenten (SO_x) gebildet wird.

Tiefenaufgelöste Untersuchungen der gesammelten Partikel ergaben, daß einige Partikelfractionen Schichtstrukturen aufwiesen, die möglicherweise darauf beruhten, daß kleinere Partikel auf größeren Partikeln hafteten, was wiederum ein Hinweis auf Partikelagglomerate darstellt.

Die mit der ausgearbeiteten Herkunftsbestimmungsmethode durchgeführte Partikelcharakterisierung entspricht der Größenverteilung der Partikel und gibt die erwartete Abnahme der Verkehrsrußkomponenten mit dem Abstand von der Quelle gut wieder. Ferner zeigte ein Vergleich zwischen mit SNMS direkt gemessenen und den aus den quantifizierten Immissionskomponenten sich ergebenden Elementkonzentrationen gute Übereinstimmung. Zudem stehen die Resultate im Einklang mit den herkunftsspezifischen Aussagen der HPLC-Analysen. Wenngleich das vorhandene Datenmaterial um weitere Aerosolkomponenten erweitert werden sollte, konnte damit die Anwendbarkeit des entwickelten Verfahrens unter Beweis gestellt werden.

9. Literatur

- [1] R. Reiter, K. Pötzel, H.J. Kantner, Forschungsbericht, Humanisierung des Arbeitslebens, HA-82-022, Bundesministerium für Forschung und Technologie, 1982
- [2] P. Warneck, *Chemistry in the Natural Atmosphere*, in Int. Geophysics, Band 41, Academic Press, New York, 1987
- [3] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1985
- [4] E. Merian (Hrsg.), *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie, Weinheim, 1984
- [5] P. Winkler, Phys. Sci., **37**, 223, 1988
- [6] P. Sigmund, in R. Behrisch (Hrsg.), *Sputtering by Particle Bombardment I*, Topics in Applied Physics, **47**, Springer, Berlin, 1981
- [7] A. Benninghoven, F. Rüdener, H. Wemer, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley & Sons, Chichester, 1987
- [8] P.C. Zalm, Surf. Interface Anal., **11**, 1-24, 1988
- [9] H. Oechsner, in H. Oechsner (Hrsg.), *Thin Film and Depth Profile Analysis*, **34**, in Topics in Current Physics, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984
- [10] U. C. Schmidt, M. Fichtner, J. Goschnick, M. Lipp und H. J. Ache, Fresenius J. Anal. Chem., **341**, 260-264, 1991
- [11] R. Jede, H. Peters, G. Dünnebier, U. Kaiser, S. Meier, O. Ganschow, Technisches Messen, **2**, 407, 1986
- [12] H. Oechsner, Appl. Phys., **8**, 185, 1975
- [13] H. Oechsner in A. Benninghoven et al. (Hrsg.), *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS III)*, Springer Ser. Chem. Phys., **19**, Springer, Berlin, 1982
- [14] H. Oechsner, H. Schoof und H. Stumpe, Surf. Sci., **76**, 343, 1987
- [15] H. Oechsner, Int. J. Mass Spec. Ion Phys., **103**, 31, 1990
- [16] A. Wucher, F. Novak, W. Reuter, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 2265, 1988
- [17] P. Williams in D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.), *Practical Surface Science*, **2**, Wiley & Sons, Chichester, 1992
- [18] D. Briggs, A. Brown, J.C. Vickerman, *Handbook of Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley & Sons, Chichester, 1989
- [19] L. Morselli and S. Zappoli, The Science of the Total Environment, **73**, 257-266, 1988
- [20] M. Fichtner, J. Goschnick, H.J. Ache, Fresenius J. Anal. Chem., **348**, 201-204, 1994
- [21] J.W.G. Bentz, *Tiefenauflösende Analyse organischer Substanzen in Mikropartikeln*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1995
- [22] J. Schuricht, *Tiefenauflösende Analyse von Aerosolpartikeln mit Sekundärmassepektrometrie*, Universität Karlsruhe (TH), 1995
- [23] S.O. Beak, R.A. Field, M.E. Goldstone, P.W. Kirk, J.N. Lester and R. Perry, Water, Air and Soil Pollution, **60**, 279-300, 1991
- [24] G. Betz, K. Wien, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, **140**, 1-110, 1994
- [25] K.R. Spurny (Hrsg.), *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley & Sons, New York, 1986
- [26] J. Buffle, H.P. van Leeuwen (Hrsg.), *Environmental Particles*, Vol. 1, Lewis Publishers, Inc., Boca Raton, 1992
- [27] J.M. Daisey, J.L. Cheney, P.J. Liroy, Journal of the Air Pollution Control Association, **36**, 17-33, 1986
- [28] R. Kelly, Surf. Interface Anal., **7**, No. 1, 1-7, 1985

- [29] A. Wucher, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 2287, 1988
- [30] J.A. Hartigan, *Clustering Algorithms*, Wiley, New York, 1975
- [31] S. Wold, P. Geladi, K. Esbensen, J. Öhman, *Journal of Chemometrics*, **1**, 41-56, 1987
- [32] P. Geladi, B.R. Kowalski, *Anal. Chim. Acta*, **185**, 1-17, 1986
- [33] Handbuch zum Softwarepaket Pirouette, Version 1.1, Infometrix, Inc., Seattle, USA, 1992
- [34] S. Wold et al., in B.R. Kowalski (Hrsg.), *Chemometrics. Mathematics and Statistics in Chemistry*, 17-95, D. Reidel Publishing Company, 1984
- [35] R.G. Brereton, *Chemometrics*, Ellis Horwood, New York, 1990
- [36] N. Klaus, A. Berner, *Staub Reinhalt. Luft*, **45**, 168, 1985
- [37] H. Oechsner, *Z. Physik*, **238**, 423-428, 1970
- [38] J. Schwieters, H.-G. Cramer, T. Heller, U. Jürgens, E. Niehuis, J. Zehnpfennig and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 2864, 1991
- [39] E. Niehuis, T. Heller, H. Feld and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 1823, 1989
- [40] J. Schwieters, H.-G. Cramer, T. Heller, U. Jürgens, E. Niehuis, J. Zehnpfennig and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 284, 1992
- [41] US Environmental Protection Agency, *Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants, Proposed Regulations*, Fed. Regist., vol. **49**, n°209, p. 112, Washington, DC, Oct. 26, 1984
- [42] D.T. Kaschani, A. Brauns, *GIT Spezial, Chromatographie 2/91*, 66, 1991
- [43] K.-H. Jansen, *GIT Fachz. Lab.*, **11/92**, 1132, 1992
- [44] G. Schwedt, *Taschenatlas der Analytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992
- [45] M. Fichtner, J. Goschnick, U.C. Schmidt, A. Schweiker and H.J. Ache, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10** (2), 1992
- [46] R. K. Stevens, T. G. Pace, *Atmos. Environ.*, **18**(8), 1499-1506, 1984
- [47] G. E. Gordon, *Envir. Sci. Technol.*, **22**, 1132-1142, 1988
- [48] P. K. Hopke (Hrsg.), *Receptor Modelling for Air Quality Management*, Elsevier, Amsterdam, 1991
- [49] L.A. Currie, G.A. Klouda, in *Nuklear and Chemical Dating Techniques Interpreting the Environmental Record*, Washington, D.C., American Chemical Society, Symp. Ser. **167**, 1982
- [50] I. N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, 22. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1985
- [51] W. Gerhard, *Z. Physik*, **B22**, 31, 1975
- [52] A. Chilkoti, B.D. Ratner and D. Briggs, *Surf. Interface Anal.* **18**, 604-618, 1992
- [53] R. J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(3), 1981
- [54] A. Benninghoven, *Surface Science*, **299/300**, 246-260, 1994
- [55] M. Fichtner, *Tiefenauflösende Verbindungsanalyse von Salzen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1992
- [56] D. Briggs, A. Brown, J.C. Vickerman, *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley & Sons, Chichester, 1989
- [57] M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick, H.J. Ache, KfK-Bericht 4684, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 1990
- [58] H.G.O. Becker et al., *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986
- [59] B.R. Kowalski and C.F. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5632, 1972
- [60] S. Wold, *Pattern Recognition*, **8**, 127-139, 1976
- [61] M. Lipp, *Tiefenaufgelöste Bestimmung von Schwermetallverbindungen in Schweißrauchpartikeln*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1993
- [62] G.H. Grimmer et al., *Cancer Letters*, **21**, 105-113, 1983
- [63] G.H. Grimmer, *VDI-Berichte Nr. 358*, 1980
- [64] W.M.G. Lee, S.Y. Yen, J.C. Chen, *J. Environ. Sci. Health*, **A28**(7), 1495-1506, 1993
- [65] E. Sawicki, *Nat. Cancer Inst. Monogr.*, **9**, 201, 1962

- [66] C.K. Li, R.M. Kamens, *Atmospheric Environment*, **27A**, No. 4, 523-532, 1993
- [67] I. Blankenhorn, D. Meijer, Robert J. van Delft, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **343**; 497-504, 1992
- [68] W. Gottwald, in U. Gruber, W. Klein (Hrsg.), *RP-HPLC für Anwender*, Verlag Chemie, Weinheim
- [69] J. Franck, *Eichung eines kommerziellen Kaskadenimpaktors*, Diplomarbeit, Institut für Meteorologie, Universität Mainz, 1985
- [70] R. J. Gordon, *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 370, 1976
- [71] A. Greenberg, F. Darack, R. Harkov, P. Lioy and J. Daisey, *Atmos. Environ.*, **19**, 1325, 1985
- [72] D. Grosjean, K. Fung and J. Harrison, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 673, 1983
- [73] G. Baumbach, *Luftreinhaltung*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1993
- [74] G.-A. Ahrens et al., *Verkehrsbedingte Luft- und Lärmbelastungen*, Veröffentlichung des Umweltbundesamtes in der Reihe TEXTE, 1991
- [75] P. Sigmund, A. Olivia, G. Falcone, *Nuclear Instruments and Methods*, **194**, 541-548, 1982
- [76] A. Schweiker, *Ortsauflösende Analyse von Mikropartikeln mit Sekundärmasenspektrometrie*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1992
- [77] M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick and H.J. Ache, *Surf. Interface Anal.*, **17**, 151-157, 1991
- [78] A. Wucher, *J. Vac. Sci. Technol. A6* (4), 2293, 1988
- [79] J. Goschnick, J. Schuricht, H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **350**, 426-430, 1994
- [80] F. Faude, *Persönliche Mitteilung*, Forschungszentrum Karlsruhe, 1995
- [81] H.H. Andersen, H.L. Bay, in R. Behrisch (Hrsg.), *Sputtering Yield Measurements*, Topics in Applied Physics, **47**, Springer, Berlin, 1981
- [82] J. Goschnick, M. Fichtner, M. Lipp, J. Schuricht, H.J. Ache, *Applied Surface Science*, **70/71**, 63-67, 1993
- [83] D.L. Becker, E.S. Takle, *Atmospheric Environment*, **13**, 661-668, 1979
- [84] J.J. Stukel, R.L. Solomon, J.L. Hudson, *Atmospheric Environment*, **9**, 990-999, 1975
- [85] G. Sistla, P. Samson, M. Keenan, S. T. Rao, *Atmospheric Environment*, **13**, 669-685, 1979
- [86] E. Hindie, G. Blaise, P. Galle, in A. Benninghoven et al. (Hrsg.), *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS VII)*, John Wiley & Sons, Chichester, 1990
- [87] B.S. Haynes, H.G. Wagner, *Soot formation*, *Progr. Energy Combust. Sci.*, **Vol. 7**, 229-273, 1981
- [88] G. Baumbach, U. Schnell, H. Spliethoff, M. Struschka, *Partikelemissionen bei verschiedenen Feuerungsanlagen für Holz, Kohle und Öl*. Arbeitsgruppe für Luftreinhaltung der Universität Stuttgart, Jahresbericht, 1992

Anhang A

Tab. 32: Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen von Referenzproben [Atom-%]

Element	Diesel- ruß 1	Diesel- ruß 2	Diesel- ruß 3	Diesel- ruß 4	Diesel- ruß 5	Diesel- ruß 6	Diesel- ruß 7	Verkehrs- ruß
C	57.9	70.4	68.8	70.8	68.8	68.9	67.3	61.8
H _C	37.3	25.7	27.4	25.5	27.2	26.8	28.4	35.8
N	0.73	0.31	0.31	0.48	0.43	0.63	0.36	0.16
O	2.7	1.7	1.9	1.6	2.2	2.5	2.2	1.6
Na	0.037	0.029	0.011	0.015	0.0093	0.010	0.0095	0.036
Mg	0.077	0.24	0.21	0.13	0.17	0.14	0.14	0.021
Al	0.14	0.23	0.21	0.23	0.16	0.14	0.21	0.052
Si	0.21	0.20	0.10	0.17	0.072	0.096	0.13	0.15
P	0.099	0.10	0.10	0.082	0.075	0.083	0.084	0.0096
S	0.68	0.82	0.86	0.84	0.71	0.76	0.80	0.082
K	0.015	0.012	0.02	0.015	0.013	0.013	0.0066	0.033
Ca	0.14	0.099	0.039	0.061	0.14	0.1	0.11	0.08
Ti	0.012	0.017	0.019	0.014	0.011	0.011	0.011	0.01
Fe	0.041	0.087	0.074	0.076	0.057	0.056	0.16	0.056
Zn	0.011	0.016	0.03	0.021	0.026	0.016	0.027	0.015
Ba	-	0.0062	-	-	0.0047	-	0.0049	-

Tab. 33: Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen von Referenzproben [Atom-%]

Element	Steinkohleruß	Reifenabrieb 1	Reifenabrieb 2	Heizölruß 1	Heizölruß 2
B	0.18	-	-	-	-
C	45.3	47.1	45.5	57.7	63.3
H _C	23.7	50.5	51.5	37.4	31.5
N	1.1	0.78	0.91	0.5	0.5
O	16.2	0.84	1.1	3.3	3.5
Na	0.15	0.035	0.031	0.042	0.057
Mg	0.13	0.022	0.038	0.2	0.23
Al	3.5	0.043	0.082	0.067	0.086
Si	6.1	0.2	0.26	0.23	0.25
P	0.047	0.015	0.016	0.017	0.018
S	0.81	0.34	0.33	0.38	0.45
K	0.15	0.025	0.04	0.029	0.0088
Ca	1.1	0.099	0.11	0.033	0.0097
Ti	0.039	-	-	-	-
V	0.0071	-	-	0.0043	0.0049
Cr	0.016	0.0072	0.017	-	-
Mn	0.01	-	-	-	-
Fe	1.5	0.029	0.024	0.014	0.012
Zn	-	0.022	0.013	0.023	0.022
Sr	0.014	-	-	-	-
Ba	0.0063	-	-	-	-

Tab. 34: Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen von Referenzproben [Atom-%]

Element	Pollen	Buchenblätter	Fichtennadeln	Heu	Roggengras	Meersalz
C	31.7	31.5	35.9	33.2	30.9	0.34
H _c	48.3	47.9	48.4	46.6	50.6	-
N	2.5	1.6	1.2	1.9	2.1	-
O	16.4	18.2	13.6	16.6	14.9	11.5
Na	0.12	0.024	0.017	0.24	0.22	36.2
Mg	0.058	0.024	0.019	0.049	0.098	4.7
Al	0.035	0.018	0.027	0.028	0.022	-
Si	0.051	0.29	0.33	0.34	0.25	-
P	0.095	0.033	0.047	0.057	0.057	-
S	0.23	0.061	0.10	0.096	0.10	-
Cl	0.23	0.059	0.12	0.046	0.018	44.9
K	0.12	0.22	0.12	0.72	0.62	1.6
Ca	0.077	0.091	0.081	0.14	0.12	0.73
Mn	0.025	0.025	0.023	0.0051	0.0017	-
Sr	-	-	-	-	-	0.0076

Tab. 35: Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen von Referenzproben [Atom-%]

Element	Kohleflug- asche 1	Kohleflug- asche 2	Kohleflug- asche 3	Kohleflug- asche 4	Mischbrand- flugasche	Braunkohle- flugasche	Holz- und Brikettflug- asche
B	0.35	0.43	0.073	0.43	0.15	0.46	0.2
C	10.0	3.6	1.9	21.8	23.0	4.7	27.6
H _c	-	-	-	-	19.8	2.6	16.7
N	1.7	4.1	1.6	2.0	1.2	1.8	0.56
O	52.6	55.3	58.3	47.1	34.1	56.3	33.2
Na	0.23	0.27	1.3	0.3	0.26	0.25	1.8
Mg	0.37	1.3	2.6	0.56	0.96	3.8	1.8
Al	10.6	10.1	8.3	9.7	3.4	3.2	1.6
Si	16.9	19.1	12.5	14.3	7.2	4.0	4.9
P	0.085	0.4	0.34	0.063	0.031	0.043	0.25
S	0.69	0.17	0.69	0.34	4.6	7.5	0.63
Cl	0.2	0.19	0.21	0.29	0.36	0.45	0.11
K	1.2	0.56	0.19	1.1	0.23	0.23	2.4
Ca	1.13	3.1	9.5	0.98	3.3	8.8	6.1
Ti	0.29	0.17	0.33	0.17	0.036	0.079	0.49
V	0.017	0.0073	0.016	0.013	0.0062	0.0058	0.0032
Cr	0.01	0.031	0.022	0.014	0.066	0.013	0.028
Mn	0.01	0.024	0.015	0.02	0.028	0.074	0.22
Fe	3.5	0.88	1.9	0.76	1.3	5.6	1.0
Zn	0.064	0.021	0.084	0.025	0.038	0.040	0.16
As	0.0087	-	0.01	-	-	-	-
Sr	0.012	0.067	0.1	0.0081	0.026	0.042	0.032
Ba	0.020	0.12	0.16	0.0073	0.015	0.028	0.13
Pb	-	0.0082	-	-	-	0.0056	0.0027

Tab. 36: Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen von Referenzproben [Atom-%]

Element	Kalk boden 1	Kalk boden 2	Kalk boden 3	Lehmboden	Sandboden	Fahrbahn- abrieb	Müllverbren- nungsflug- asche
B	0.12	0.45	0.033	0.17	0.19	0.062	0.33
C	9.5	7.6	5.7	0.89	6.6	7.4	5.2
H _C	-	-	-	-	-	2.9	-
N	1.7	1.0	1.3	1.1	1.4	0.38	6.5
O	61.0	59.2	60.2	60.9	59.6	68.6	43.6
Na	0.2	0.2	0.55	1.6	0.67	0.14	3.4
Mg	1.3	0.77	5.7	1.9	0.71	0.30	1.5
Al	3.6	6.1	3.9	8.4	4.1	1.2	10.2
Si	12.1	15.8	11.5	19.8	22.0	9.6	11.0
P	0.045	0.053	0.039	0.041	0.1	0.019	0.34
S	0.13	0.11	0.051	0.076	0.14	0.44	3.7
Cl	0.23	0.082	0.17	0.1	0.17	0.072	2.3
K	0.62	0.55	0.74	0.98	1.1	0.37	2.7
Ca	8.5	6.8	9.3	1.1	2.0	7.7	5.3
Ti	0.14	0.11	0.084	0.18	0.23	0.045	1.1
V	-	-	-	0.013	-	0.0027	-
Cr	-	-	-	0.015	0.0075	0.021	0.065
Mn	0.044	0.028	0.038	0.028	0.065	0.0055	0.072
Fe	0.76	1.2	0.56	2.5	0.92	0.7	0.96
Zn	-	-	-	-	-	0.028	0.96
Sr	0.0036	0.018	0.013	0.013	0.0086	0.0053	0.024
Sn	-	-	-	-	-	-	0.56
Sb	-	-	-	-	-	-	0.0081
Ba	0.004	0.0084	0.0072	0.016	0.0094	0.014	0.19
Pb	-	-	-	-	-	0.014	0.072

Tab. 37: Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen [Atom-%],
Partikelsammlung 1 (2 m)

Element	Impaktorstufe 1	Impaktorstufe 2	Impaktorstufe 3	Impaktorstufe 4
B	-	-	0.21	0.46
C	50.1	48.5	32.7	15.6
H _C	19.9	20.2	12.9	7.8
N	7.6	6.6	7.5	5.2
O	13.1	14.7	30.8	49.9
Na	0.4	0.54	2.4	3.3
Mg	0.64	0.98	1.5	2.3
Al	0.62	0.54	1.5	2.8
Si	2.3	2.0	4.7	7.2
P	0.21	0.075	0.038	0.25
S	2.0	2.8	0.88	0.41
Cl	0.099	0.19	0.19	0.16
K	0.31	0.19	0.27	0.31
Ca	1.6	1.8	2.0	1.6
Ti	0.031	0.061	0.091	0.066
Mn	0.023	0.026	0.013	0.0078
Fe	0.83	0.74	2.15	2.43
Zn	0.076	0.025	0.024	0.061
Sr	0.02	0.0075	0.012	0.013
Ba	0.023	0.017	0.0099	0.02

Tab. 38: Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen [Atom-%],
Partikelsammlung 2 (20 m)

Element	Impaktorstufe 1	Impaktorstufe 2	Impaktorstufe 3	Impaktorstufe 4
B	-	-	0.003	-
C	33.5	28.2	17.1	3.9
H _C	23.1	16.1	8.5	1.4
N	10.0	15.5	10.2	4.1
O	23.9	28.1	38.5	57.9
Na	0.4	0.49	0.35	1.3
Mg	0.32	0.15	0.55	1.9
Al	0.64	0.35	3.4	7.3
Si	1.5	0.94	6.1	10.6
P	0.1	0.089	0.086	0.19
S	3.7	8.4	9.4	2.4
Cl	0.12	0.15	0.51	1.1
K	1.1	0.5	0.98	2.1
Ca	0.76	0.81	2.1	3.4
Ti	0.015	0.0073	0.016	0.024
Mn	-	-	0.0152	0.056
Fe	0.9	0.26	2.0	2.2
Sr	-	-	0.029	0.033
Ba	-	-	0.011	0.026

Tab. 39: Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen [Atom-%],
Partikelsammlung 3 (80 m)

Element	Impaktorstufe 1	Impaktorstufe 2	Impaktorstufe 3	Impaktorstufe 4
C	33.0	22.7	19.5	20.5
H _C	15.6	15.2	13.2	5.0
N	11.7	11.8	7.4	2.8
O	28.8	36.1	40.0	52.5
Na	0.45	0.93	1.3	1.4
Mg	0.12	0.34	0.83	0.74
Al	0.53	0.62	2.1	2.7
Si	0.33	0.95	3.5	3.6
P	0.1	0.15	0.29	0.54
S	7.4	9.0	7.4	2.7
Cl	0.15	0.14	0.3	0.73
K	0.6	0.91	0.73	1.9
Ca	0.063	0.71	2.0	2.9
Ti	0.0078	0.019	0.027	0.036
Mn	-	-	0.011	0.024
Fe	1.1	0.51	1.3	1.8
Sr	-	-	0.03	0.025
Ba	-	-	0.012	0.015

Tab. 40: Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen [Atom-%],
Partikelsammlung 4 (200 m)

Element	Impaktorstufe 1	Impaktorstufe 2	Impaktorstufe 3	Impaktorstufe 4
C	36.1	27.1	24.5	13.8
H _C	19.3	15.0	12.4	4.1
N	10.6	13.1	13.7	7.7
O	24.1	34.6	34.8	47.8
Na	0.38	0.66	3.2	6.0
Mg	0.18	0.22	0.79	2.2
Al	0.2	0.37	2.2	4.4
Si	0.59	0.79	2.9	6.4
P	0.041	0.0088	0.042	0.0079
S	6.1	7.3	2.1	0.27
Cl	0.53	0.12	1.1	3.1
K	0.72	0.52	0.68	1.2
Ca	0.50	0.085	1.3	2.2
Ti	0.019	0.0079	0.029	0.018
Mn	-	-	0.015	0.012
Fe	0.72	0.24	0.36	0.84
Sr	-	-	0.0088	0.016
Ba	0.0042	0.0041	0.034	0.021

Tab. 41: Mit SNMS bestimmte Elementkonzentrationen [Atom-%],
Partikelsammlung 5 (700 m)

Element	Impaktorsufe 1	Impaktorstufe 2	Impaktorstufe 3	Impaktorstufe 4
B	-	-	0.047	0.036
C	26.6	16.4	5.4	3.5
H _C	11.1	8.9	0.75	0.40
N	11.9	10.5	6.6	5.8
O	36.4	42.5	54.1	55.6
Na	0.077	0.69	1.3	1.6
Mg	0.63	0.98	2.1	2.3
Al	2.2	3.4	7.7	8.6
Si	4.4	6.3	12.9	14.6
P	0.012	0.029	0.043	0.032
S	3.9	6.8	3.4	1.0
Cl	0.53	0.74	0.85	1.0
K	0.71	0.81	1.1	1.2
Ca	1.3	1.8	3.5	4.6
Ti	0.033	0.035	0.027	0.013
Mn	0.0059	0.037	0.048	0.03
Fe	0.31	0.12	0.1	0.093
Sr	-	-	0.0047	0.011
Ba	-	-	0.0095	0.01

Tab. 42: In der vorliegenden Arbeit verwendete relative Detektionsfaktoren D_{AM}

Element	D_{AM}
B	0.075
C	0.089
H _C	0.0089
N	0.013
O	0.031
Na	0.882
Mg	0.568
Al	1.371
Si	0.47
P	0.63
S	0.353
Cl	0.333
K	1.14
Ca	2.076
Ti	1.45
V	1.22
Cr	0.438
Mn	0.97
Fe	0.347
Zn	0.15
As	0.36
Sr	1.95
Sn	0.73
Sb	0.61
Ba	2.961
Pb	2.809

Anhang B

Tab. 43: Mit HPLC bestimmte PAH-Konzentrationen [ppm], Partikelsammlung 1-5

Verbindung	Sammlung 1 (2 m)	Sammlung 2 (20 m)	Sammlung 3 (80 m)	Sammlung 4 (200 m)	Sammlung 5 (700 m)
Naphthalin	0.55	0.32	1.2	1.4	0.73
Acenaphthen	0.44	0.38	0.46	0.62	0.50
Fluoren	1.2	1.2	2.0	2.5	1.5
Phenanthren	6.6	9.1	6.0	14.6	10.5
Anthracen	0.11	0.091	0.35	0.79	0.28
Fluoranthren	1.6	1.4	5.3	7.9	0.83
Pyren	4.7	2.2	9.1	10.3	5.4
Benzo(a)anthracen	0.73	0.63	1.6	2.9	0.47
Chrysen	1.6	1.7	1.5	7.9	4.3
Benzo(b)fluoranthren	0.35	0.13	0.58	1.4	0.48
Benzo(k)fluoranthren	0.085	0.060	0.10	0.43	0.27
Benzo(a)pyren	0.17	0.14	0.18	0.69	0.32
Dibenzo(a,h)anthracen	0.039	0.14	0.13	0.17	0.046
Benzo(g,h,i)perylene	0.26	0.22	0.44	0.42	0.092
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0.17	0.18	0.37	0.39	0.37

Anhang C

Tab. 44: Loadingsmatrix zur Klassifizierung kohlenstoffhaltiger Komponenten, SIMS

Signalverhältnis	Hauptkomponente 1	Hauptkomponente 2
I ₂₄ (12 D)	0.575	-0.674
I ₂₄ (13 D)	0.663	0.084
I ₂₄ (36 D)	0.406	0.460
I ₂₄ (48 D)	0.254	0.572

Tab. 45: Loadingsmatrix zur Klassifizierung technischer Verbrennungsprodukte, HPLC

Verbindung	Hauptkomponente 1	Hauptkomponente 2	Hauptkomponente 3
Naphthalin	0.239	0.240	-0.352
Acenaphthen	0.302	-0.275	-0.512
Fluoren	0.177	-0.225	-0.0248
Phenanthren	0	0	0
Anthracen	0.278	-0.521	-0.0309
Fluoranthren	0.0662	0.136	0.228
Pyren	0.0229	0.181	0.282
Benzo(a)anthracen	0.213	0.378	-0.0177
Chrysen	0.120	0.220	-0.0808
Benzo(b)fluoranthren	0.239	0.278	0.0720
Benzo(k)fluoranthren	0.320	0.324	-0.166
Benzo(a)pyren	0.307	0.203	0.102
Dibenzo(a,h)anthracen	0.422	-0.101	-0.156
Benzo(g,h,i)perylen	0.353	-0.261	0.500
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0.350	-0.0199	0.395