

Diss. ETH Nr. 12048

**Elektrostatische Anreicherung sowie Analyse von
Luftstaub mittels atomspektrometrischer
Methoden**

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Beat Alois Bitterli
Dipl. Chem. ETH
geboren am 27. November 1969
von Basel BS und Hauenstein/Ilfenthal SO

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. B. Magyar, Referent
Prof. Dr. R. Nesper, Korreferent

Zürich 1997

Zusammenfassung

Eine neue Methode zur Bestimmung von Metallen in Luftstaub wurde entwickelt und charakterisiert. Ein herkömmlicher Graphitrohrföfen eines Graphitrohratomabsorptionsspektrometers wurde umgebaut, um als Probeführungsgerät an ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Argon Plasma zu dienen (ETV-ICP-MS). Eine zweite Modifikation bestand im Einbau einer Elektrode im Graphitrohr, um Staub aus einem Gasfluss elektrostatisch im Rohr abscheiden zu können.

Um die Staubprobe an einem beliebigen Ort sammeln zu können, wurde ein mobiles Probenahmegerät entwickelt, welches den Staub aus der durchs Graphitrohr gesogenen Luft elektrostatisch im Rohr abschied. Das Rohr mit der Staubprobe wurde anschliessend im Labor gemessen, wobei die Kalibration über die elektrostatische Anreicherung des Aerosols einer zerstäubten Standard-Lösung erfolgte.

Eine anfängliche Krümmung der Kalibrationsgeraden, die auf unterschiedlicher Transportausbeute bei verschiedener Probemenge beruht, konnte durch die Zugabe von 5 µg/g Na zur Standardlösung weitgehend aufgehoben und in eine Gerade überführt werden.

Die Zumischung von 1 - 2 % Trifluormethan zum Argon-Trägergasstrom im ICP-MS brachte bei den meisten der untersuchten Elementen ein erhöhtes Signal; da aber auch der Untergrund stark ansteigt, wird das Signal-zu-Untergrund Verhältnis selten verbessert. Eine Ausnahme bildeten Strontium und Barium, bei denen auch die Signal-zu-Untergrund Verhältnisse deutlich besser wurden.

Dank der hohen Empfindlichkeit ermöglicht diese Technik die Beobachtung von Kurzzeitschwankungen der Elementkonzentrationen, im Gegensatz zu den üblichen Filtermethoden. So können bei einer Anreicherungszeit von einer Stunde und einer Luft-Ansaugrate von 2 l/min die Konzentrationen der folgenden Elemente meist gemessen werden: Fe, Pb, Mn, Cu, Zn, Ba, Sb und Cd. Etwas weniger gut funktioniert diese Methode für Ni und Cr; bei diesen ist eine längere Probenahmedauer notwendig.

Die Reproduzierbarkeit der Signalflächen bei Messungen von Aerosolen aus einer Standardlösung beträgt 5 - 15 % bei Messung von 15 Isotopen. Die Fehler der Messwerte finden sich meist ebenfalls in diesem Bereich. Falls die Signale sehr nahe an der Nachweisgrenze sind, können die Fehler um einiges grösser werden.

Der Memory-Effekt ist für die hier untersuchten Elemente vernachlässigbar (bei einer Anreicherungszeit von einer Stunde).

Die absoluten Nachweisgrenzen von Pb, Cd, Sb, Mn und Sr sind kleiner als 0.1 ng, diejenigen von Cr, Fe, Cu, Zn und Ba kleiner als 1 ng. Wegen hohem Untergrund beträgt die Nachweisgrenze für Ni ca. 4 ng. Die Nachweisgrenzen von Pb und Cd sind vergleichbar mit denen der Graphitrohr - AAS. Bei einer Luftansaugrate von 2 l/min kann eine Pb - Konzentration von 1 ng/m³ (durchschnittlicher Wert) nach einer Anreicherungszeit von fünf Minuten nachgewiesen werden.

Summary

A method to determine metals in airborne particles has been developed and characterized. The graphite tube furnace of a commercially available graphite furnace atomic absorption spectrometer has been modified in order to be combined with an inductively coupled argon plasma mass spectrometer (ETV-ICP-MS). As a further modification a glassy carbon electrode has been fitted into the graphite furnace. With this electrode the suspended particles in a gas flow can be precipitated electrostatically to the graphite tube surface.

A mobile sampler has been developed enabling the sampling to be performed anywhere. The particles are precipitated electrostatically out of the air flow through the graphite tube. Afterwards the tube is inserted into the graphite furnace and the sample can be measured. Calibration is performed by electrostatic precipitation of an aerosol produced by nebulization of a standard solution.

The calibration graphs showed a slight curvature at the low concentration range. This curvature could be removed by adding 5 $\mu\text{g/g}$ Na to the standard.

By the addition of 1 - 2 % trifluormethane to the argon carrier flow in the ICP-MS most elements showed increased signals. But since the background also increases the signal-to-background-ratio is not generally improved. Only Sr and Ba showed a clear improvement of the signal-to-background-ratio.

Due to the high sensitivity this technique allows the observation of short time fluctuations in the concentrations of the elements, quite in contrary to the usual filter methods which require days for one sample acquisition. After a one-hour accumulation at a air flow rate of 2 l/min the concentrations of the following elements could often be determined: Fe, Pb, Mn, Cu, Zn, Ba, Sb and Cd. This method is less suited for Ni and Cr unless a longer accumulation time is used.

The reproducibility of the peak areas is in the range of 5 - 15 % if an aerosol from a standard solution is measured and 15 isotopes are monitored. Often the errors of the calculated concentrations are in the same range unless the signals are near the detection limits, in which case they can be augmented substantially.

No significant memory effect was observed for the above mentioned elements after an accumulation time of one hour.

Absolute detection limits are in the range of 0.01 - 0.1 ng for Pb, Cd, Sb, Mn and Sr. Those of Cr, Fe, Cu, Zn and Ba are smaller than 1 ng, the detection limit of Ni is about 4 ng due to the high background. Detection limits for Pb and Cd were comparable to those obtained with GFAAS. With a pumping rate of 2 l/min a Pb concentration of 1 ng/m³ (an observed average) can be measured after an accumulation time of five to ten minutes.