

Programm Lebensgrundlage Umwelt
und ihre Sicherung (BWPLUS)

Quellen der Partikelimmission (Teil I)

**Quellenspezifische Erfassung von Mikro- und Nanopartikeln
aus Staubimmissionen**

Werner Fridolin Dreher, Alex Harscher, Claus Burkhardt,
Wilfried Nisch, Norbert Kern, Ralf Lump*
*

Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut der Universität Tübingen in Reutlingen

*FB Labor und Verfahrensentwicklung UMEG Karlsruhe

Förderkennzeichen: BWE 99001

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage
Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS) werden mit
Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Juli 2001

INHALT

ZUSAMMENFASSUNG.....	3
SUMMARY	4
1. EINLEITUNG	5
2. ZIELE DES VORHABENS.....	5
3. PROBENGEWINNUNG UND ANALYSEMETHODEN	6
3.1 MESSZYKLUS.....	7
3.2 PRÄPARATION	8
3.2.1 QUARZFASERFILTER FÜR THERMOGRAPHISCHE BESTIMMUNG	8
3.2.2 KERNPORENFILTER ZUR MIKRONALYTISCHEN UNTERSUCHUNG	9
3.2.3 PROBENTRÄGER DER TEM-ANALYSE	10
3.2.4 QUERSCHNITTPRÄPARATION DER FASERFILTER	11
3.2.5 PRÄPARATIONSSCHRITTE DER PROBENVORBEREITUNG UND KONFEKTIONIERUNG.....	12
3.3 MESSSTELLEN	12
3.4 ANALYSESCHRITTE.....	14
3.5 PROBENAHEME UND ANALYSEVERFAHREN	15
3.5.1 KLEINFILTERGERÄT	15
3.5.2 ELEKTRONENSTRAHLMIKROANALYSE ESEM	15
3.5.3 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOP TEM.....	17
4. ERGEBNISSE	17
4.1 QUERSCHNITTANALYSE DER BELEGTEN FILTER.....	17
4.2 BESTIMMUNG VON EC/TC GEMÄß VDI-RICHTLINIE 2465.....	18
4.3 OPTISCHE DOKUMENTATION DER PROBEN(SCHWÄRZUNG)	21
4.4 EINZELPARTIKELANAYSE MIT DEM TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOP TEM.....	23
4.4.1 TEM/EDX-UNTERSUCHUNG.....	24
4.5 EINZELPARTIKELANAYSE MIT DEM ESEM (ENVIRONMENTAL-SEM).....	25
4.5.1 ESEM/EDX-UNTERSUCHUNG	27
4.6 EDX-MAPPING REINLUFTSTELLE FREIB.HORBEN	29
5. ZUSAMMENFASSUNG/AUSBLICK (PHASE II).....	31
ABKÜRZUNGEN.....	33
LITERATUR.....	34

Zusammenfassung

Ziel dieses Vorhabens ist es, anhand spezifischer Merkmale der Partikel auf die Quelle, und somit auf die Herkunft von Immissionspartikeln zu schließen.

Dabei wurde in dieser ersten Projektphase die qualitative Zusammensetzung von Partikeln und deren Morphologie aus Staubproben anhand spezifischer Merkmale mit mikroanalytischen Methoden bestimmt.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden im Abstand von 2 Monaten über die Dauer von einem Jahr Proben von 3 Meßstellen des Landes Baden-Württemberg mit mikroanalytischen Methoden untersucht. Ausgewählt wurden Meßstellen mit starker und mittlerer Verkehrsbelastung in städtischer Umgebung, und eine Hintergrundmeßstelle.

Die PM10-Proben (Partikel kleiner 10µm werden erfaßt) wurden parallel zu den mikroanalytischen Einzelpartikeluntersuchungen hinsichtlich ihres Gesamtstaub- und Gesamtrußgehalts gemäß der VDI-Richtlinie 2465 untersucht.

Mit den eingesetzten hochauflösenden Methoden konnte die Morphologie und die Chemie einzelner aus dem Kollektiv ausgewählter Partikel bestimmt werden.

Es zeigte sich, daß kohlenstoffhaltige Partikel, die zum einen dem Verkehr, zum anderen den jahreszeitlich bedingten biologischen Emissionen zugesprochen werden können, an der straßennahen Meßstelle quantitativ den größten Anteil darstellen. Die parallel zur Mikrostrukturanalyse an den Proben durchgeführten quantitativen Bestimmungen von elementarem Kohlenstoff EC ergaben Maximalwerte von $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ elementarem Kohlenstoff EC ($80\mu\text{g}/\text{m}^3$ Gesamtkohlenstoff TC) an der straßennahen Meßstelle Karlsruhe B10 und Werte, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen, an der Reinluftmeßstelle.

Bei der Erfassung und Identifizierung einzelner Partikel waren erwartungsgemäß Partikel des Straßenverkehrs, insbesondere Dieselrußpartikel, am häufigsten vorzufinden. Sie konnten aufgrund ihrer charakteristischen Morphologie eindeutig erkannt werden. Daneben sind Partikel mineralischer Zusammensetzung und Partikel, die man als Begleitmissionen des Kfz-Verkehrs bezeichnen kann, gefunden worden. Besonders Metalloxid-Verbindungen treten bei den verkehrsnahen Proben häufig auf.

Anhand der Ergebnisse dieser orientierenden Untersuchung sind in einer 2. Phase Untersuchungen geplant, in welchen die Anzahl und die Verteilung der identifizierten Partikel in Teilbereichen der Probe bestimmt werden sollen, um so ein quantitatives Ergebnis bezogen auf den jeweiligen mikroskopischen Analysebereich zu erhalten.

Summary

The conventional soot measurements according to VDI guidelines 2465 page 1 and 2 cannot discern between particles from different sources. Conventional measurements provide data only on the amount quantity of particles but no information about source, microstructure and physicochemical properties of the particles. Besides that, it is known that conventional samples are affected by pollen and tire abrasion. Therefore a more specific analysis technique becomes necessary.

A more specific technique is microstructure analysis. The high spatial resolution of electron microscopy (EM) in combination with X-ray analysis (EDS) allows characterization with respect to morphology and chemical properties. Of special use will be the environmental scanning electron microscope (ESEM) which has the ability to investigate samples in water atmosphere (10 mbar) directly without preparation. Thus, the particle surface is not affected by drying or coating artifacts which occur during conventional preparation for EM.

The goal of qualitative particle analysis is to find classifications parameters for nano-particles. Therefore in these investigations we will be able to correlate particle characteristics with particular source of emission (traffic, pollen, tire abrasion...) These investigations involve the collection of samples in different polluted areas (traffic, vegetation...).

The use of the ESEM with computer navigated stage and the special x-ray analysis software, will lead to a new assessment which goes well beyond the quantitative results as obtained by conventional methods.

During one year of the research project, samples of three measurement sites of the country Baden Württemberg have been taken every two months and investigated using microanalytical methods. Measurement sites were chosen to have intensive and medium traffic conditions. Also, a background measurement site was chosen. In addition to microanalytical examinations of single particles the PM-10 samples (particles smaller than $10\mu\text{m}$) were investigated concerning their overall content of particulate matter (TSP) and soot (EC) following the VDI-guidelines. Using the high resolution methods, morphology and chemistry of selected particles could be determined. It could be shown that particles with carbon-content, being originated of traffic and seasonally caused biological emissions, represent the quantitative biggest part.

1. Einleitung

Anthropogene Emissionen belasten in Industriezentren und Städten die Umgebungsluft. Neben gasförmigen Emissionen kommen den luftgetragenen Partikelemissionen immer mehr Bedeutung zu. Besonders Kleinstpartikel (Mikro-, Nanometerdimension) spielen unter humanhygienischen und klimatischen Aspekten eine wichtige Rolle. Nanopartikel sind nicht nur wegen ihrem Eindringvermögen bis in kleinste Lungenbläschen (Alveolen) zu beachten, sie haften teilweise an größeren Partikeln und transportieren an ihrer Oberfläche Reaktionsprodukte ihres Entstehungs- oder Umwandlungsprozesses. Sie dienen außerdem in der Atmosphäre als Kondensationskeime zur Tröpfchenbildung und haben somit einen Einfluß auf Klima und Wetter.

Als Hauptquelle für Luftverunreinigungen in Innenstädten und Ballungszentren gilt der Kraftfahrzeugverkehr. Von allen verkehrsbezogenen Schadstoffen wird der Dieselruß als eine der wichtigsten kanzerogenen Substanzen angesehen. Dieselrußpartikel sind wegen ihrer geometrischen Dimension (20nm bis wenige μm) in der Lage in das menschliche Atemsystem einzudringen. Darüber hinaus transportieren sie an ihrer Oberfläche gesundheitsschädigende Kohlenwasserstoffe. Das Fehlen geeigneter quellenspezifischer Leitsubstanzen und die chemische und physikalische Veränderung der Partikeln beim Durchlaufen atmosphärischer Prozesse lassen eine Unterscheidung der Immissionspartikel nach ihrer Quelle (Verkehr, Hausbrand, Industrie) mit den bisherigen Methoden nicht zu .

Die Partikelkonzentrationen in der Atmosphäre (Anzahl pro cm^3) variieren über einige Größenordnungen und lassen sich nach Seinfeld und Pandis (1998) für marine Luftmassen mit 100-400 pro cm^3 , für ländliche Gebiete mit 2000-10 000 pro cm^3 , und für stark belastete Ballungsräume mit $10^5 - 4 \times 10^6$ pro cm^3 angeben. Kohlenstoffhaltige Partikel sind eine der wichtigsten Gruppe atmosphärischer Partikel, die bisher nur unvollständig charakterisiert wurden. Daneben sind Partikel unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung vorzufinden.

2. ZIELE DES VORHABENS

In den durchgeführten Analysen werden Einzelpartikel hinsichtlich Aussehen (Form, Oberfläche), innerer Struktur und chemischer Zusammensetzung charakterisiert.

Das Vorhaben soll dazu beitragen Fragen des jahreszeitlichen Einflusses auf die Ruß- und Schwebstaubbestimmung und Fragen der Veränderung der Meßwerte aufgrund von

Anlagerungen von Kleinstpartikel (Dieselmotorimmissionen) an biogene Immissionen (Bsp. Pollen) oder umgekehrt, zu klären.

Parallel zur konventionellen chemischen Analyse (Schwebstaub/Kohlenstoff:TC/EC), die an der UMEG in Karlsruhe durchgeführt wird, wird am NMI in Reutlingen an einer Teilprobe eine mikroanalytische Einzelpartikeluntersuchung durchgeführt.

Dadurch kann das integrierende Standard-Meßverfahren gemäß VDI/DIN und dessen quantitatives Ergebnis besonders hinsichtlich organischer und anorganischer Partikelanteile mit Ergebnissen von Analysen an den einzelnen Partikeltypen derselben Probe verglichen und bewertet werden.

Hierbei werden vor allem auch biogene Immissionen durch den Vergleich mit der sogenannten Reinluftmeßstelle "Freiburg Horben" und Quereinflüsse des Straßenverkehrs in Betracht gezogen.

Dazu wurden Präparationsmethoden zur Probenerfassung, die eine untergrundfreie Analyse von Partikeln <100nm mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) möglich machen, eingesetzt.

Mit dem **ESEM** steht ein Rasterelektronenmikroskop (ESEM=Environmental Scanning Electron Mikroscope) zur Verfügung, das unter "normalen" Bedingungen (20mbar=oberhalb des Wasserdampfdrucks) arbeitet. Dadurch werden Trocknungsartefakte an der Oberfläche der Probe verhindert.

Außerdem ist keine leitfähige Oberflächenbeschichtung der Probe erforderlich.

Die Abbildung und Analyse wurde so auch für nichtleitende Partikel möglich.

Mit dem ESEM werden Einzelpartikel zwischen 1 und 10 µm berücksichtigt.

Die Ergebnisse dieses Teils des Vorhabens dienen als Basis für weitere Untersuchungen. Die eindeutig gefundenen Partikelspezies, die Merkmale einer Partikelklasse und somit einer in Frage kommenden Quelle aufweisen, werden in einer folgenden Untersuchung mit einer der Methoden semiquantitativ erfaßt.

3. PROBENGWINNUNG UND ANALYSEMETHODEN

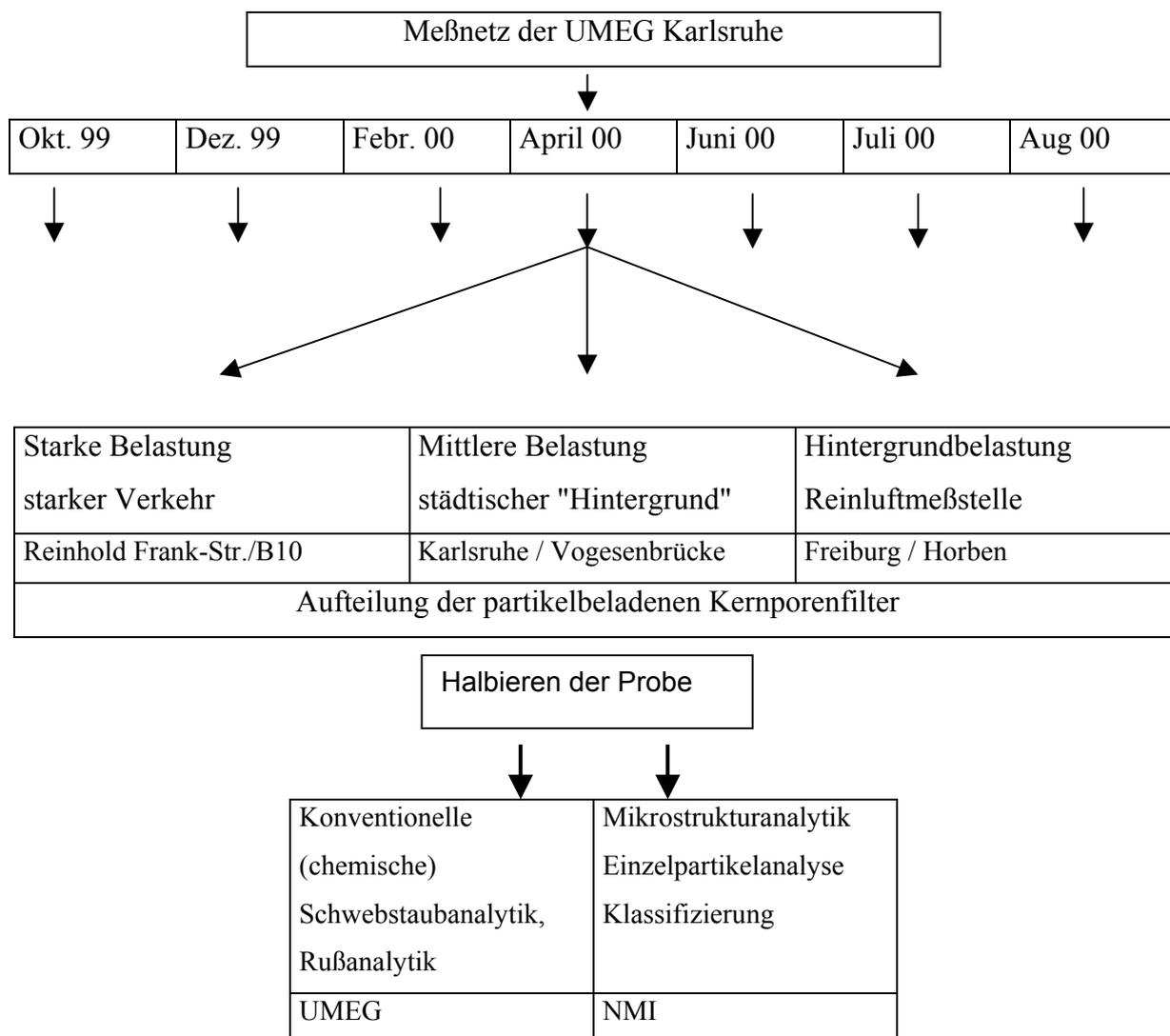
Im folgenden werden die ausgewählten Meßstellen, die Probenträger der lichtoptischen, der rasterelektronenmikroskopischen und der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen beschrieben.

Außerdem werden die eingesetzten Analyseverfahren und ihre Anwendungsbereiche dargestellt.

Bei der Auswahl wurde Wert auf die Einbindung der eingesetzten Verfahren in die konventionelle Messungen der Luftüberwachung (VDI/DIN) Wert gelegt.

3.1 Meßzyklus

In der folgenden Skizze ist die Chronologie der Probenahme schematisch dargestellt. Im 2-Monatsrhythmus im Verlauf eines Jahres wurden an einem festgelegten Meßtag (24-Stunden) Proben an allen drei ausgewählten Meßorten genommen. Zum einen werden damit Hinweise auf die Standortabhängigkeit erwartet, zum anderen soll der Einfluß der Jahreszeit und somit der Einfluß von Vegetation und Klima berücksichtigt werden.



Während an der UMEG Karlsruhe an einem Teil der Probe eine konventionelle chemische Staub- (TC), bzw. Rußbestimmung (EC) durchgeführt wurde, wurde die vorpräparierte 2.

Probenhälfte am NMI, wie in Tabelle 3.2.5_1 aufgeführt, für die anschließende mikroanalytische Einzelpartikeluntersuchung vorbereitet.

Die dazu notwendigen Präparationschritte für die einzelnen mikroanalytischen Verfahren sind im folgenden Abschnitt erklärt.

3.2 Präparation

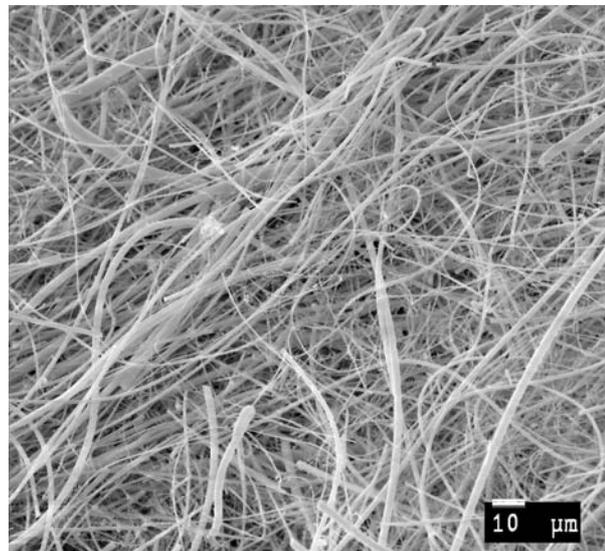
3.2.1 Quarzfaserfilter für thermographische Bestimmung

Es wurden Quarzfaser-(EC/TC-Bestimmung) bzw. Kernporen-Filter (NMI) als Probenträger verwendet.

Die Faserfilter wurden gem. VDI/DIN-Richtlinie 2465 Blatt 2 „Thermographische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes“, vorpräpariert. Zum Entfernen von organischen Verbindungen auf dem Filter wurden die Probenträger bei ca. 500°C geblüht.

SEM-Abbildung 3.2.1_1

Quarzfaser-Filteroberfläche mit der typischen „Spagetti“-Struktur der Einzelfasern.



Zum einen ist die grobskalige Rauigkeit der Faserfilter wesentlich höher als die von Kernporenfilter. Zum andern findet die Partikelabscheidung auch an der Unterseite der Fasern statt. Hier ist eine Zugänglichkeit für ein sondenanalytischen Verfahrens nicht gegeben. Ein weiterer störender Einfluß auf die Elementanalyse ist die chemische Zusammensetzung des Faserfilters. Eine Differenzierung der Partikel vom Substratelement wie beispielsweise des in den Staubproben häufig vorkommende Element Si ist nicht möglich.

Die topographische Homogenität der Faserfilter ist besonders im Hinblick auf die Analyse­methode der Elektronenstrahlmikroanalyse nicht so gut wie das Kernporenfilter (siehe Abbildung 3.2.2_2 unten) geeignet.

3.2.2 Kernporenfilter zur mikroanalytischen Untersuchung

Für die mikroanalytischen Untersuchung mit dem ESEM wurden Kernporenfilter verwendet. Aufgrund des homogenen Untergrunds eignen sich Kernporenfilter besonders für Analysen mit dem Elektronenstrahl. Die Porengröße liegt im Bereich von 0,4 µm (siehe Abbildung unten). Verwendet wurden Filter mit einem Durchmesser von 47 mm.

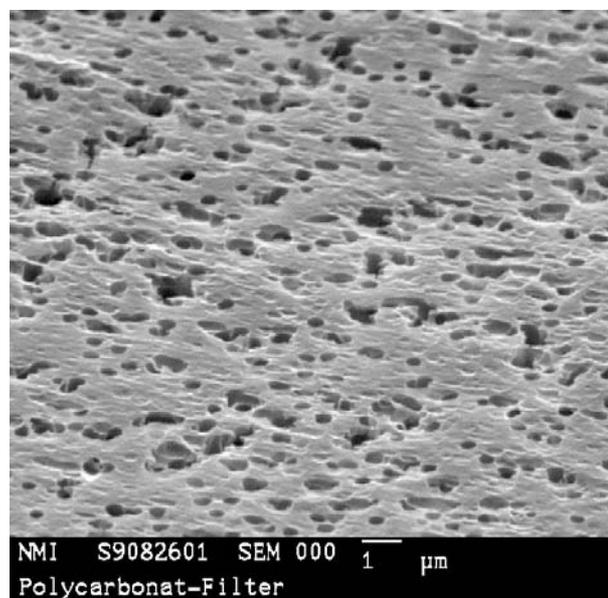
Nachteilig ist sicher der Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Kernporenfilters auf die chemische Analyse von Kohlenstoff C.

In diesem Vorhaben wurde deshalb auf die chemische Information bzgl. Kohlenstoff verzichtet, da parallel eine quantitative TC-, EC-Bestimmung der gesamten Probe durchgeführt wurde. Für die Folgeuntersuchung, welche eine mikroanalytische quantitative Elektronenstrahlanalyse als Kern der Untersuchung hat, wird eine Beschichtung (Bsp. Al, da nicht von großem Interesse) der Oberfläche (Kernporenfilter) vorgenommen. Dann ist es möglich, das Element Kohlenstoff C in die quantitative Analyse mit einzubeziehen.

SEM-Abbildung . 3.2.2_1

Oberfläche der Proben­träger für die ESEM-Analysen.

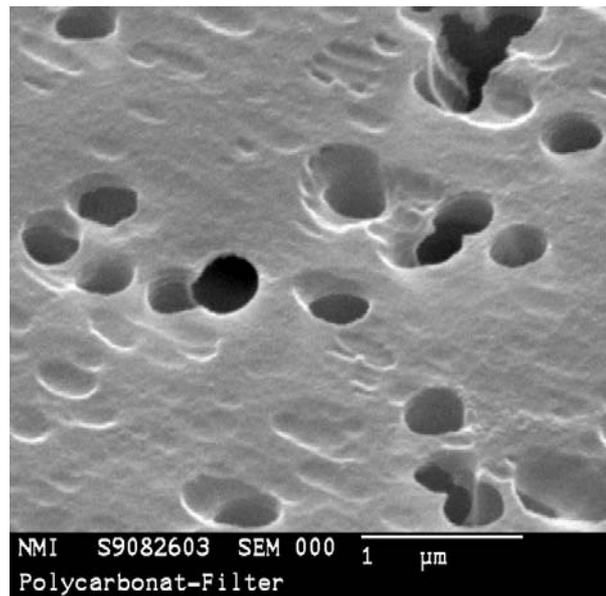
Die Filter eignen sich wegen der homogenen Oberfläche im Vergleich zu Glasfaserfilter besser zur Elektronenstrahlmikroanalyse



SEM-Abbildung . 3.2.2_2

Ausschnittvergrößerung aus

Abbildung 3.2.2_1

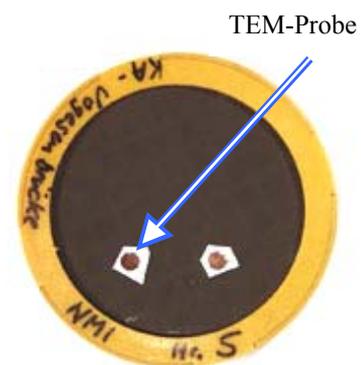


3.2.3 Probenträger der TEM-Analyse

Mit einem am NMI entwickelten Präparationsverfahren wurden die 3mm großen kreisrunden Cu-Probenträger auf die Kernporenfolie aufgebracht (siehe Abbildung 3.2.3_1).

LM-Abbildung 3.2.3_1

Rechts ist eine Probe exemplarisch abgebildet.
Vor der Messung wurde die Probenträger für die Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung (Pfeil) auf der Polycarbonatfolie integriert.

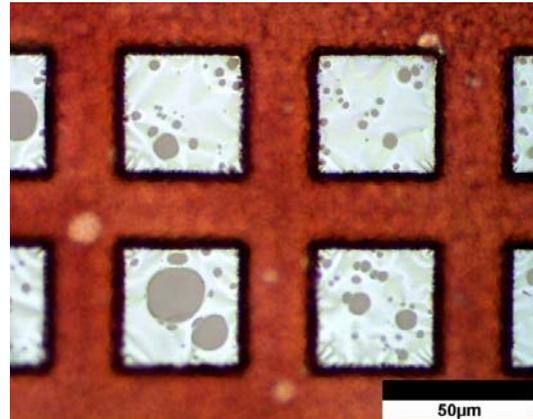


Es wurden 2 Grids pro Filter aufgebracht, um zur Sicherheit eine zweite Probe zur Verfügung zu haben, falls sich ein Probenträger vom Filter ablösen sollte.

Außerdem ist ein zweiter Satz an Proben für eine mögliche Nachuntersuchung vorhanden.

LM-Abbildung 3.2.3_2

In der Abbildung ist die C-Lochfolie erkennbar, die auf dem Cu-grid aufgebracht ist. Die Größe eines Feldes beträgt $40 \times 40 \mu\text{m}$.



Auf dem Cu-grid befindet sich die eigentliche Trägerfolie. Sie ist mit Löchern durchsetzt, damit ein durchströmen des Probensträgers möglich ist. Untergrundfreie Analyse der Einzelpartikel ist dann möglich, wenn sie sich an den Löchern, bzw. Lochrändern der Folie anlagern. Dabei ist darauf zu achten, daß eine zu hohe Filterbeladung vermieden werden sollte, da dies eine starke Agglomeration der Partikel zur Folge hat. Eine isolierte Analyse einzelner Partikel ist dann schwer möglich.

3.2.4 Querschnittpräparation der Faserfilter

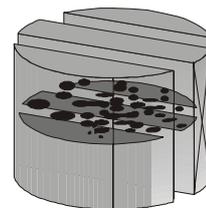
Die Deposition der Aerosole auf dem Filtermedium ist für die eingesetzte Analysemethode von großer Bedeutung. Das eingesetzte Filter hat zum einen die Aufgabe den anströmenden Partikel ihre Oberfläche zum Anlagern anzubieten, andererseits sollte der Gegendruck aufgrund des Zusetzen (Überladen) des Filters nicht zu groß werden, um das Strömungsverhalten nicht zu stark zu verändern.

Um das Anlagerungsverhalten der Aerosole zu untersuchen wurden jeweils ein Quarzfaserfilter und ein Polycarbonatfilter mittels einer Einbettmethode quer geschnitten. Dazu wurden die belegten Filtern über eine Verdünnungsreihe mit Kunstharz "gefüllt".

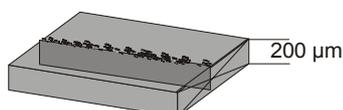
Präparationsschritte der verwendeten Einbettmethode:



a) Belegtes Filter nach Probenahme.



b) In Kunstharz eingebettete Filtermatrix.



c) LM-, bzw. TEM-Querschliffprobe der eingebetteten Filtermatrix; die Probendicke beträgt. 200 µm, bzw. 50nm

Die bei biologischen Präparaten eingesetzte Methode eignet sich sehr gut, um das Filter ohne Veränderungen der Partikel einzubetten und querszuschneiden. Für die Abbildung im Lichtmikroskop wurde eine Dicke von ca. 200µm präpariert, für das Transmissionselektronenmikroskop ist eine Probendicke von 20 – bis 100nm ausreichend. Die Schnitte für die TEM-Querschnittuntersuchung wurde an einem Mikrotom-Ultracut durchgeführt, welches die ultradünnen Scheiben mit einem Diamantmesser schneidet.

3.2.5 Präparationsschritte der Probenvorbereitung und Konfektionierung

In der Tabelle sind die Präparationsschritte bezüglich der Vorbereitung und Konfektionierung der Proben aufgeführt.

Tabelle 3.2.5_1

Schritte	für	Ausführung	Zahl der Proben (pro Meßtag)
Integration der TEM-Probenträger auf Kernporenfilter	vor Probenahme	NMI	3
Probenahme	alle Analysen	UMEG	6 (3 Faser- und 3 Kernporenfilter)
Entfernen der TEM-Probenträger nach Probenahme	TEM EDX	NMI	3(1)
Filterstück für ESEM/EDX-Analyse und für die Querschnittuntersuchung	LM ESEM EDX	NMI	3(2)

3.3 Meßstellen

Um den Standorteinfluß zu berücksichtigen wurden an Meßstellen mit unterschiedlicher Immissionsbelastung gemessen.

Als sogenannte „Hintergrund-Meßstelle“ wurde die am Fuße des Schauinsland gelegene Ort Freiburg-Horben ausgewählt.

Die Meßstelle ist von Westen her offen und liegt direkt im Anschluß an eine nahegelegene Wiese (siehe Abbildung 1 unten).

ABBILDUNG 3.3_1

FREIBURG HORBEN

Im Bild rechts ist der Standort des Kleinfiltergeräts der „Reinluftmeßstelle“ Freiburg Horben zu sehen. Die Blickrichtung (Bildmitte) geht Richtung Westen.

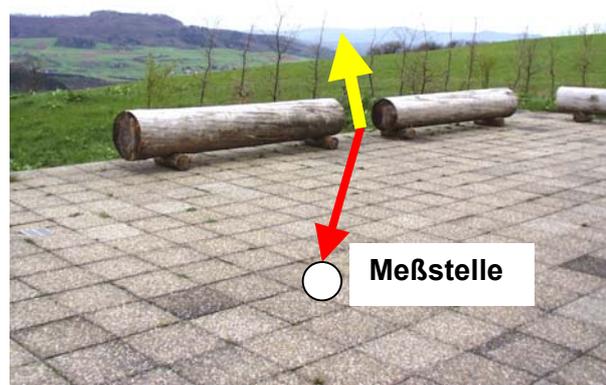


ABBILDUNG 3.33_2

KARLSRUHE WEST

Unter Bäumen jedoch in städtischem Hintergrund ist die Meßstelle mit „mittlerer städtischer Belastung“. Der Pfeil zeigt den Kopf der Probenahme.



ABBILDUNG 3.3_3

KARLSRUHE B10

Direkt am Straßenrand (siehe Pfeil) war die „stark belastete“ Meßstelle positioniert. Die Blickrichtung geht entgegen der Verkehrsrichtung. Die Gegenfahrbahn ist rechts daneben, ebenfalls 2-spurig.



3.4 Analyseschritte

In der Tabelle (3.4_1) sind die Präparationsschritte, die eingesetzten Analysemethoden und deren Spezifikationen aufgeführt.

Tabelle 3.4_1

Methoden	Resultat / Merkmale	Ortsauflösung	
Thermographische Bestimmung von Elementarkohlenstoff	Elementarkohlenstoff (TC/OC) Schwebstaub	Gesamtprobe	UMEG
ESEM-Abbildung EDX-Analyse	Mikromorphologie, Elementzusammensetzung von Einzelpartikeln	2,5nm (Abbildung) 1 µm (EDX)	NMI
TEM-Abbildung EDX-Analyse HEED	Mikro-/ Nanostrukturen von Einzelpartikeln Elementzusammensetzung mit höchster Ortsauflösung gegebenenfalls Innere Struktur , falls als Differenzierungskriterium zusätzlich notwendig	0,3 nm (Abbildung) 40 nm (EDX) 100nm (konvergente Beugung)	NMI

3.5 Probenahme und Analyseverfahren

Um auf die Meßwerte der im Rahmen der TA-Luft ermittelten Werte für EC bezug nehmen zu können, wurde mit 2 Kleinfiltergeräten am gleichen Probenahmetag und am selben Meßtag gemessen. Die Proben wurden nach den Vorschriften der VDI Richtlinie 2463 vorbereitet und nach der Probenahme behandelt.

3.5.1 Kleinfiltergerät

Es wurden 2 Kleinfiltergeräte mit eine PM10 (<10µm) Probenahmekopf gemäß der thorakalen Konvention (DIN EN 481; 1993) mit einem Luftdurchsatz von 2,3 m³/h verwendet. Für die Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs wurden bindemittelfreie Quarzfaserfilter verwendet.

Daneben wurde mit denselben Bedingungen auf das in Kapitel 3.2.2 beschriebene Kernporenfilter abgeschieden.

Die Probenahmedauer betrug 24 h am jeweiligen Meßtag:

25.10.99; 14.12.99; 11.02.00;14.04.00; 15.06.00; 15.08.00

3.5.2 Elektronenstrahlmikroanalyse ESEM

Im folgenden sind die technischen Daten für das verwendete ESEM/EDX-System aufgeführt.

Abbildung 3.5.2_1

In der Abbildung ist das Rasterelektronenmikroskop XL 30 ESEM der Firma Philips zu sehen.

Die Probe kann bei einem Druck von ca. 5 Torr mikroskopiert werden.



Technische Daten ESEM XL30

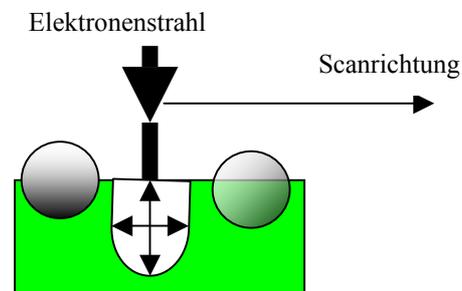
Emissionsquelle	Thermische Kathode Lanthanhexaborid LaB ₆
Bildverarbeitungssystem	integrierte Basis-Software
EDX-Analysenzusatz	EDAX Phoenix
Detektor-Typ	Lithium-gedrifteter Si-Einkristall
Detektorfenster	SUTW/ 10mm ²

Auflösung Röntgendetektor	135 eV bei 5-9 keV
Detektorkühlung	flüssiger Stickstoff
ESEM-Mikroskopsäulen-Flutung	Stickstoff 5.0
Laterale Abbildungs-Auflösung	2,5 nm (30kV/Au)
Maximale Beschleunigungsspannung	30kV

Von entscheidender Bedeutung für die Mikroanalyse von Nanopartikeln mit dem Elektronenstrahl ist das räumliche Auflösungsvermögen für die Röntgen-, bzw. Elementanalyse.

Skizze 3.5.2_1

Die Streubirne ist in der Skizze durch die orthogonalen Pfeile angedeutet, die den räumlichen Röntgeninformationsbereich darstellen.



Sie ist bestimmt von der Größe der Elektronensonde und der sogenannten „Streubirne“ im analysierten Festkörper. Der limitierende Faktor dabei ist allerdings die Streubirne (siehe Skizze 3.5.2_1), deren laterale und horizontale Dimension von der Ordnungszahl des zu analysierenden Festkörpers abhängt. Sie bewegt sich zwischen $0,8 \mu\text{m}$ und wenigen μm . Außerdem kann besonders die horizontale Auflösung durch Variation der Beschleunigungsenergie des Elektronenstrahls variiert werden.

3.5.3 Transmissionselektronenmikroskop TEM

Im folgenden sind die technischen Daten des Transmissionselektronenmikroskops aufgeführt.

Abb. 3.5.2_2

Transmissionselektronenmikroskop TEM mit EDX.

Das Gerät ist zusätzlich mit einem Energieverlustspektrometer der Fa. Gatan ausgerüstet.



Technische Daten TEM JEOL JEM-2000FXII

Emissionsquelle	Thermische Kathode Lanthanhexaborid LaB6
Bildverarbeitungssystem	GATAN DigitalMicrograph 3.4.0
EDX-Analysenzusatz	Link Analytical Model 5943
Detektor-Typ	Reinst-Germanium
Detektorfenster	LZ5 / 30mm ²
Auflösung Röntgendetektor	130 eV bei 5-9 keV
Detektorkühlung	flüssiger Stickstoff
TEM-Mikroskopsäulen-Flutung	Stickstoff 5.0
Laterale Abbildungs-Auflösung	0,14 nm (200kV/Au)
Maximale Beschleunigungsspannung	200kV

4. ERGEBNISSE

4.1 Querschnittanalyse der belegten Filter

In Abschnitt 3.2.4 wurden die Präparationsverfahren zur Querschnitterstellung beschrieben.

Ziel der Untersuchung war es, die belegten Filter (Quarzfaser- und Kernporenfilter)

darzustellen um die Analyseverfahren der Elektronenstrahlverfahren besonders hinsichtlich der Selektivität besser beurteilen zu können.

Abbildung 4.1_1 (LM)

Querschnitt durch ein belegtes Kernporenfilter. Die Staubschicht ist im Mittel <math><10\mu\text{m}</math> dick. Im Vergleich zu

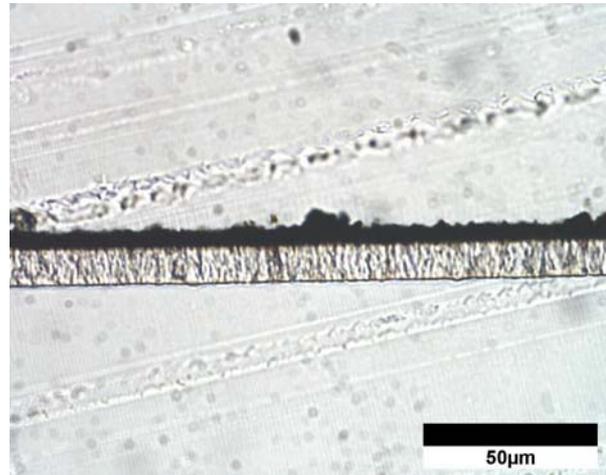
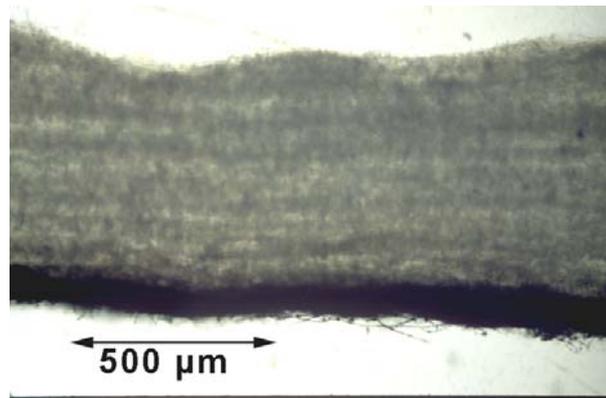


Abbildung 4.1_2

Querschnitt durch ein Quarzfaserfilter. Der Bereich der Abscheidung erstreckt sich hier auf ca. 100 μm. Außerdem ist die eine starke Welligkeit der Filteroberfläche erkennbar.



Die Querschnittuntersuchung der Faserfilter zeigt deutlich, daß die Kernporenfilter für die Elektronenstrahlmikroanalyse besser geeignet sind als die Quarzfaserfilter. Ihre Vorteile liegen in der homogenen flachen Oberfläche.

4.2 Bestimmung von EC/TC gemäß VDI-Richtlinie 2465

Die Grundlage der Staubprobenahme für die Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs bildet die thorakale Konvention [1,2]. Die Bestimmung des Kohlenstoffes erfolgt durch thermische Desorption der organischen Verbindungen in einem sauerstofffreien Inertgasstrom und anschließende Verbrennung des elementaren Kohlenstoffes im Sauerstoffstrom. Der Meßwert wird über die Detektion des dabei entstehenden CO^2 mittels eines Infrarotdetektors (NDIR) bestimmt.

In Tabelle 4.2.1 sind die EC- (Ruß) und Staubwerte (TC) aufgeführt.

TABELLE 4.2_1

	Datum	Freib.-Horben	K-Vogesenbrücke	K-Reinh.Frank-Str/B10
Staub	25. 10. 99	24µg/m ³ (48h!)	24µg/m ³	42µg/m ³
Ruß	25. 10. 99	1,4µg/m ³ (48h!)	6,8µg/m ³	13µg/m ³
Staub	14. 12.99	13µg/m ³	13µg/m ³	23µg/m ³
Ruß	14. 12.99	0,5µg/m ³	1,9µg/m ³	7,7µg/m ³
Staub	11.02.00	14µg/m ³	12µg/m ³	21µg/m ³
Ruß	11.02.00	0,7µg/m ³	2 µg/m ³	5,4µg/m ³
Staub	11.04.00	15µg/m ³	Ausfall	34µg/m ³
Ruß	11.04.00	2,3µg/m ³	6,8 µg/m ³	12,9µg/m ³
Staub	15.06.00	20µg/m ³	40µg/m ³	36µg/m ³
Ruß	15.06.00	2,0µg/m ³	3,5µg/m ³	9,0µg/m ³
Staub	15.08.00	16µg/m ³	22µg/m ³	80µg/m ³
Ruß	15.08.00	3,0µg/m ³	4,8µg/m ³	30,0µg/m ³

Die Meßwerte zeigen eine starke Abhängigkeit vom Standort. Die Analysen der stark befahrenen Reinhold Frank-Straße / B10 ergeben die höchsten Meßwerte, besonders auch hinsichtlich des elementaren Kohlenstoffs (Ruß). Hier zeigt sich die deutliche Korrelation zum Straßenverkehr. Die Höhe sowohl der Staub-, als auch der Rußimmissionen, hängen sehr stark vom Tag der Probenahme ab. So sind die Werte der Monate Dezember und Februar bei allen 3 Meßstellen vergleichsweise niedrig.

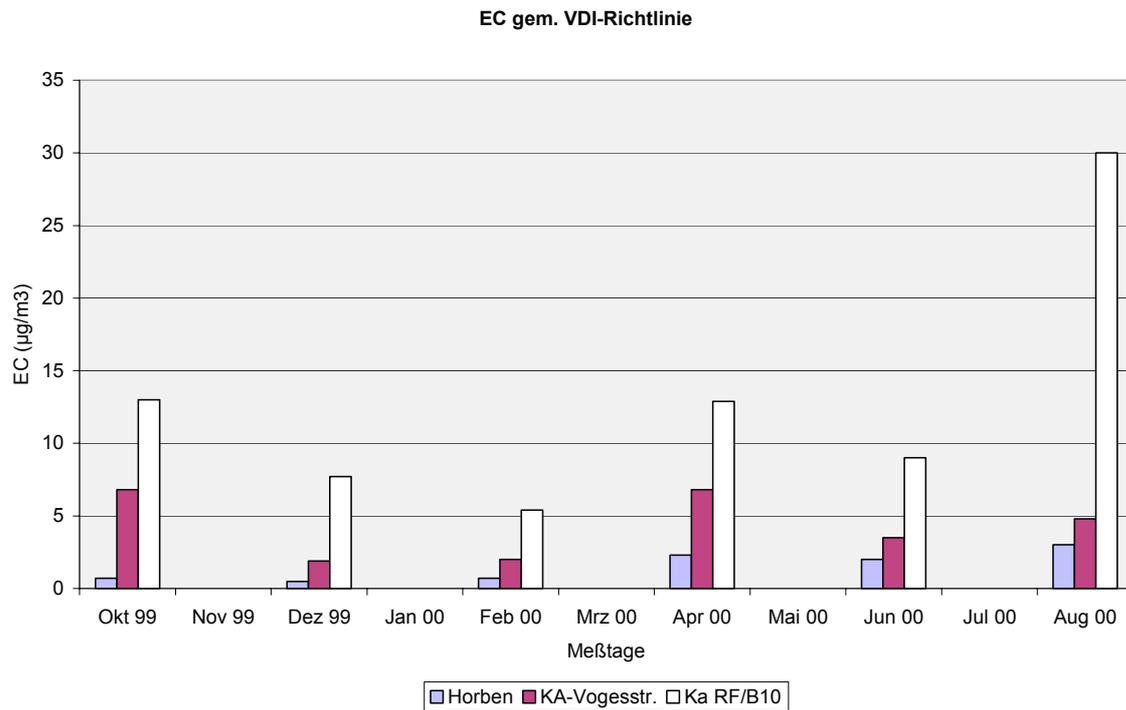


Diagramm 4.2._2

Dargestellt ist der Elementarkohlenstoff der als Indiz für das Verkehrsaufkommen gilt. Entsprechend hoch sind die Werte der Meßstelle Karlsruhe B10.

Zu berücksichtigen ist, daß Meßwerte (Ruß+Staub) der Monate 10/99, 12/99, 02/00, 04/00 der Hintergrundmeßstelle Freiburg/Horben unterhalb der Nachweisgrenz des Meßverfahrens liegen (siehe VDI-Richtlinie 2465 Blatt 2, "Verfahrenskenngrößen").

Auffallend sind die hohen Werte aller Meßstellen am 15.08.00.

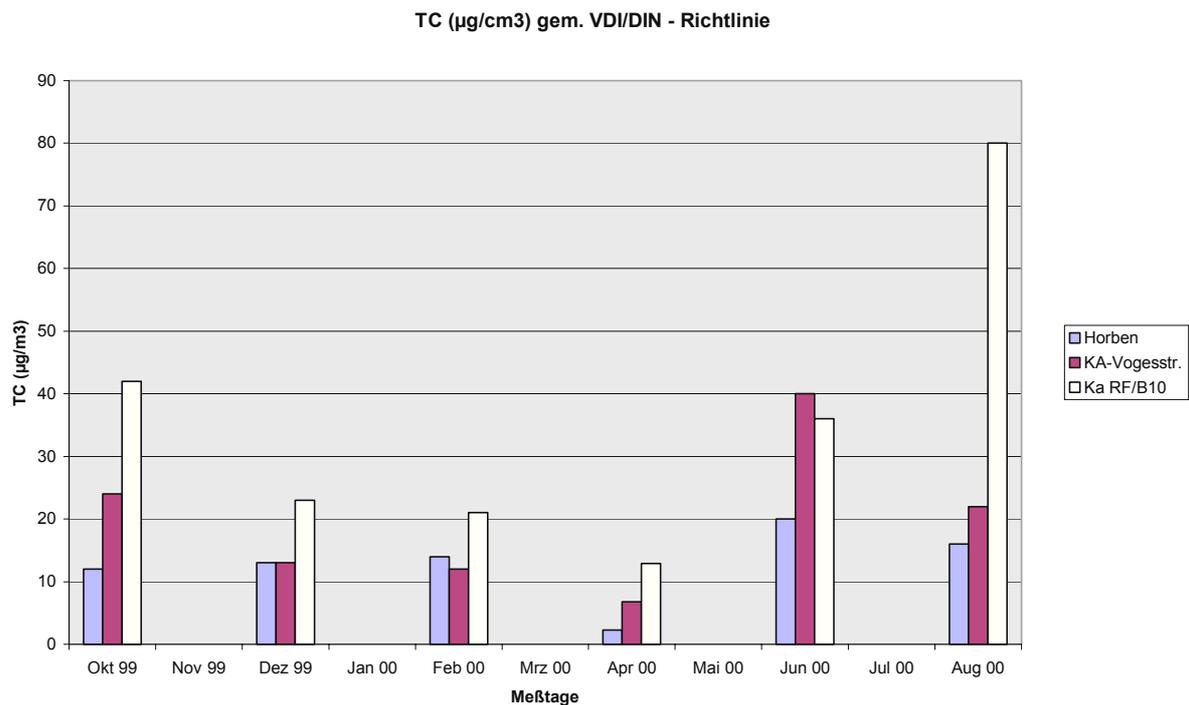


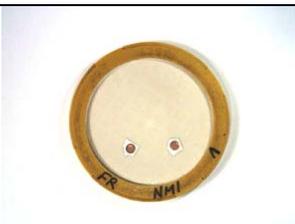
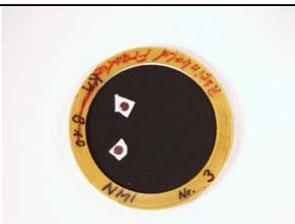
Diagramm 4.2_3

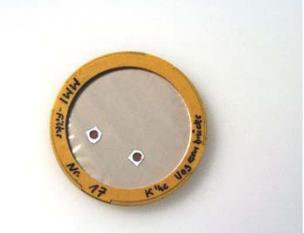
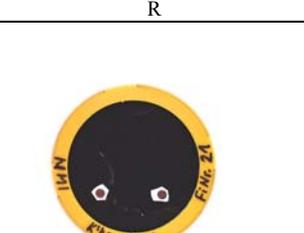
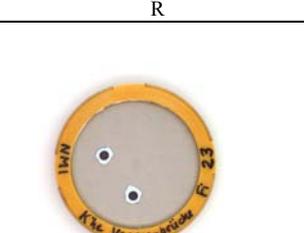
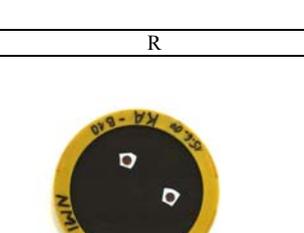
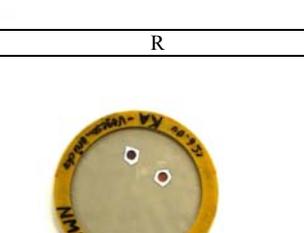
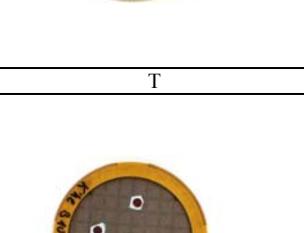
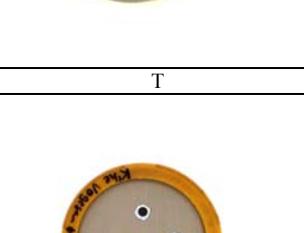
Die Gesamtstaubbelastung TC ist besonders in den Sommermonaten hoch. Auffallend ist im Juni der hohe Wert der Meßstelle Karlsruhe Vogesenstraße, der den Wert der stark befahrenen B10 deutlich übertrifft.

4.3 Optische Dokumentation der Proben(Schwärzung)

In den folgenden fotografischen Abbildungen sind die Proben dargestellt, wie sie am NMI eingegangen sind. Die Werte der Schwebstaub (TC) und Rußmessungen (EC) sind in der Tabelle 4.2.1 ebenso wie Datum und Ort der Probenahme aufgeführt. Die Proben wurden 24 Stunden exponiert.

TABELLE 4.3.1

Freiburg-Horben	Karlsruhe R. Fr.Str./B10	Karlsruhe Vogesenbrücke
 <p>R</p>		

15.10.99	T	T
		
14.12.99	R	R
		
15.2.00	R	R
		
11.4.00	R	R
		
15.6.00	T	T
		
15.8.00	T	T

Sehr deutlich ist die geringe Schwärzung der Hintergrundmeßstelle Freiburg-Horben. Aufgrund technischer Probleme wurde die Probe "Freiburg-Horben" vom 15.10.99 statt mit der vorgesehenen Expositionszeit von 24 Stunden mit 48 Stunden genommen.

In der ersten Spalte (Freiburg Horben) sind neben den Bildern der Probe links unten von den Wetterdaten die Niederschläge (T=Trocken, R=Regen) angegeben. Für Karlsruhe stehen die Werten in der Spalte darunter.

4.4 Einzelpartikelanalyse mit dem Transmissionselektronenmikroskop TEM

In den Abbildungen der Tabelle 4.3.1 sind jeweils 2 Proben (Durchmesser 3mm) für die TEM-Untersuchung abgebildet. Sie wurden vor der Probenahme auf die Faserfilter aufgebracht.

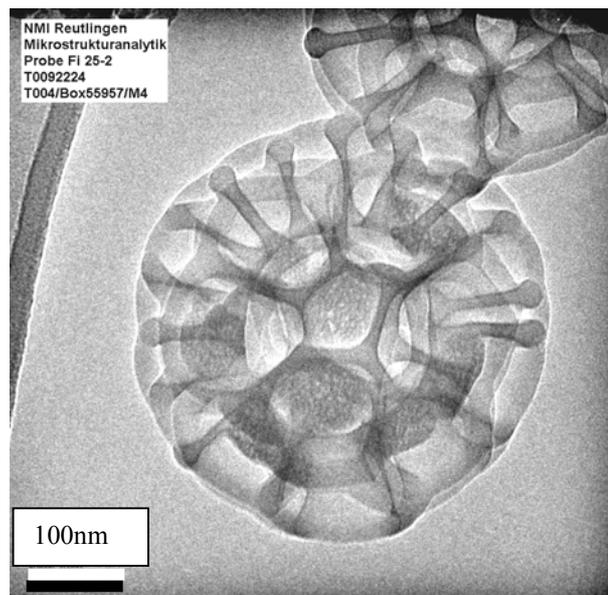
Von den 40x40µm großen Feldern (siehe Abbildung 3.2.3_2) der beiden TEM-grids eines Form und Elementzusammensetzung immer wieder vorkommen und unterscheidbar waren, wurden dokumentiert (Abbildung, Elementanalyse, +gegebenenfalls ein Beugungsspektrum) und in Partikelklassen (siehe Tabelle 3.1.3) eingeteilt.

In den Abbildungen 4.4._2 und 4.4_2 ist ein Partikel und ein Spektrum abgebildet.

Auf diese Art sind alle „zufällig“ ausgewählten Partikel analysiert worden.

TEM-Abbildung 4.4_1

Die Abbildung zeigt exemplarisch ein organisches Partikel mit ca. 0,5 µm Durchmesser der Meßstation Freiburg Horben.

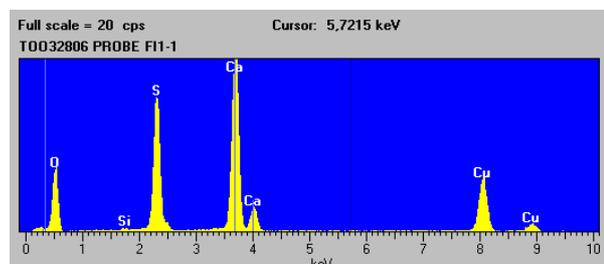


TEM/EDX-Spektrum 4.4._2

Als Beispiel ist das Spektrums eines Silikatpartikels (Ca, S, O) der Meßstelle Karlsruhe-Vogesenbrücke beigefügt.

Cu erscheint aufgrund der

Floureszenzstrahlung des Cu-grids.



Die Tabelle erhebt keinen statistischen Anspruch, sondern gibt die Zahl der Partikel an, die mit einer gewissen Sicherheit anhand der Merkmale (Morphologie, Elementzusammensetzung, Struktur) in den subjektiv gewählten Bereichen der Proben gefunden wurden.

4.4.1 TEM/EDX-Untersuchung

TABELLE 4.4.1

Freiburg Horben	25.10.99	14.12.99	11.02.00	14.04.00	15.06.00	15.08.00	Summe
Anzahl Partikel	15	15	14	15	15	15	89
Silikat (Si, O)		7		2	2	1	12
Ruß (C)				2	2	3	7
Pollen (C)			1		3	2	6
Sulfat (S, O)	1	1	4	10	3	7	26
Silikat/Sulfat/Pollen (Si, S, C)							0
Silikat/Sulfat (Si, S)	7						7
Carbonat (C, O)					1		1
NaCl	1	1					2
Ruß/Sulfat (C, S, O)			8		2	2	12
Metalloxid (Fe, O)				1	1		2
Sonstige	6	6	1		1		14
Karlsruhe Vogesenbr,	25.10.99	14.12.99	11.02.00	14.04.00	15.06.00	15.08.00	Summe
Anzahl Partikel	15	15	15	15	15	15	90
Silikat (Si, O)			1	2			3
Ruß (C)	4	2	3	2	1		12
Pollen (C)	1	4		1	1	3	10
Sulfat (S, O)	2	1	5	7	5	5	25
Silikat/Sulfat/Pollen (Si, S, C)		1					1
Silikat/Sulfat (Si, S)		1			3	2	6
Carbonat (C, O)					1		1
NaCl	3	1	1				5
Ruß/Sulfat (C, S, O)		5			2	3	10
Metalloxid (Fe, O)	2		3	1	1	2	9
Sonstige	3		2	2	1		8
Karlsruhe ReinFrankB10	25.10.99	14.12.99	11.02.00	14.04.00	15.06.00	15.08.00	Summe
Anzahl Partikel	15	15	10	15	15	15	85
Silikat (Si, O)	2	1	1		2	1	7
Ruß (C)	1	1	2	2		2	8
Pollen (C)					1	1	2
Sulfat (S, O)	4	4	2	4	2	1	17
Silikat/Sulfat/Pollen (Si, S, C)		2	1				3
Silikat/Sulfat (Si, S)				1			1
Carbonat (C, O)	1		1	1			3
NaCl							0
Ruß/Sulfat (C, S, O)		3			3	4	10
Metalloxid (Fe, O)	3	3	2	2	5	4	19
Sonstige	4	1	1	5	2	2	15

Neben Dieselrußpartikel, die besonders bei den städtischen Meßstellen den Hauptanteil der gefundenen Partikel ausmachen, wurden bei allen 3 Meßstationen Silikatpartikel gefunden. Rußpartikel wurden auch dann analysiert, wenn sie in Verbindung mit anderen Partikeln vorkamen (Ruß, Sulfat, Pollen).

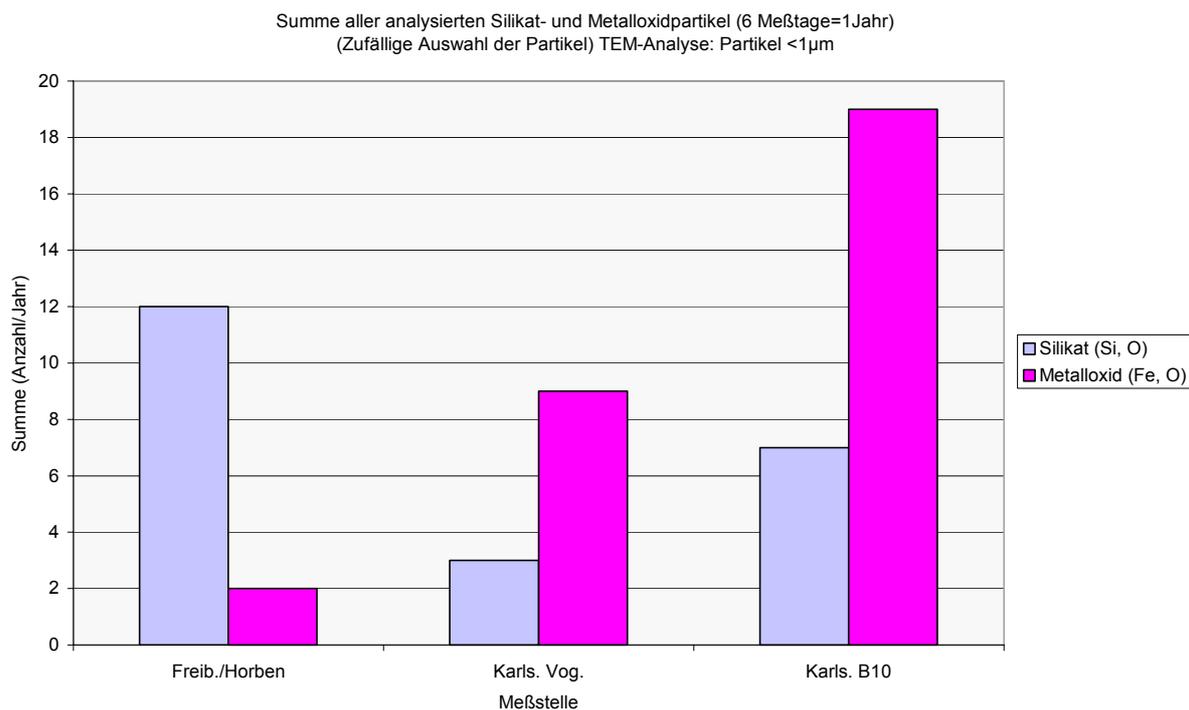


Diagramm 4.4_2

Bei den städtischen Meßstellen, besonders an der stark befahrenen B10 wurden häufig Sulfatpartikel gefunden. Ebenso scheinen Metalloxidpartikel "Begleitimmissionen" des Straßenverkehrs darzustellen, da sie besonders bei der stark belasteten Meßstelle KarlsruheB10 gehäuft vorzufinden sind.

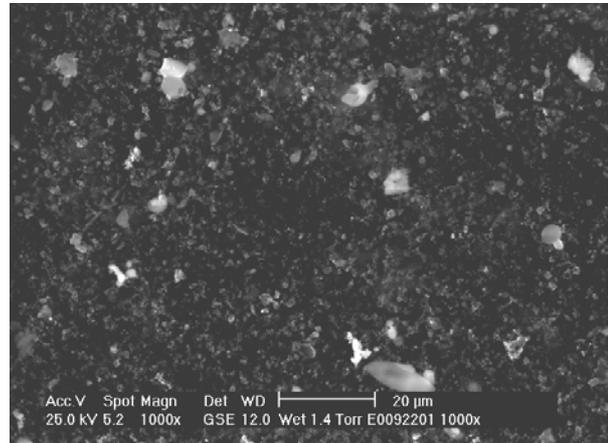
4.5 Einzelpartikelanalyse mit dem ESEM (Environmental-SEM)

Aus einem ca. 100x100µm großen Bereich (siehe Abbildung 4.5._1, unten) der Probe wurde zunächst ein Übersichtsspektrum (EDX) erstellt um die häufigsten Elemente zu ermitteln (siehe Tabelle 4.5.1_1. "Übersichtsspektrum"). Dann wurden häufig auftretende einzelne

Partikel (1-10 μm) im Bildausschnitt abgebildet und analysiert (siehe Spektrum 4.5_3, unten).

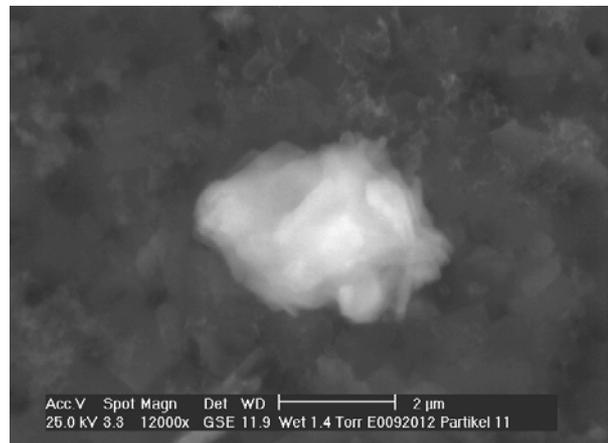
ESEM-Abbildung 4.5_1

Ca. 100x100 μm großer Bereich der Probenoberfläche. Hieraus wurden 15 Partikel analysiert.



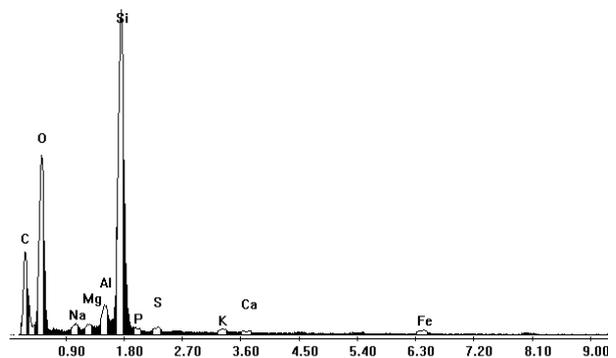
ESEM-Abbildung 4.5_2

Einzelpartikel (Silikat) mit ca. 2 μm Durchmesser.



ESEM/EDX-Spektrum 4.5_3

EDX-Spektrum des oben abgebildeten Partikels (Si, O).



Die Untersuchung ergänzt damit die TEM-Untersuchung, in welche die Partikelgröße von 1-0,1 μm analysiert wurden.

4.5.1 ESEM/EDX-Untersuchung

TABELLE 4.5.1_1

Freiburg Horben	25.10.99	14.12.99	11.2.00	14.4.01	15.6.01	15.8.01	Summe
Anzahl Partikel	13	7	7	11	15	15	68
Silikat (Si, O)	5		2	7	11	10	35
Ruß (C)	1	4	5	2			12
Pollen (C)	3			2	2	2	9
Sulfat (S, O)	1	1			1	3	6
Silikat/Sulfat/Pollen (Si, S, C)	1						1
Silikat/Sulfat (Si, S)	1				1		2
Silikat/Pollen (Si, C)	1						1
Carbonat (C, O)					1		1
NaCl		1					1
Ruß/Sulfat (C, S, O)		1					1
Metalloxid (Fe, O)							0
Sonstige							0
Übersichtsspektrum	Si, Al, Na, S	Na, S	Na, S, P	Si, Na, S, P	Si, Al, Na, S, P	Si, S, P	-

Karlsruhe/Vogesenbr.	25.10.99	14.12.99	11.2.00	11.4.01	15.6.01	15.8.01	Summe
Anzahl Partikel	14	14	12	15	15	14	84
Silikat (Si, O)	4	4	4	10	11	6	39
Ruß (C)	1	1	2	1	1	2	8
Pollen (C)	6	2				3	11
Sulfat (S, O)		2	1	1			4
Silikat/Sulfat/Pollen (Si, S, C)	2						2
Silikat/Sulfat (Si, S)				1			1
Silikat/Pollen (Si, C)						1	1
Carbonat (C, O)		1			1		2
NaCl							0
Ruß/Sulfat (C, S, O)							0
Metalloxid (Fe, O)	1	4	2	1	2	2	12
Sonstige			3	1			4
Übersichtsspektrum	Si, Na, S	Si, Na, S	Si, Na, S	Si, Na, S	Si, Na, S	Si, S	-

Reinh.-Frank-Straße /B10	25.10.99	14.12.99	11.2.00	11.4.01	15.6.01	15.8.01	Summe
Anzahl Partikel	14	14	14	17	15	14	88
Silikat (Si, O)	5	1	8	1	7	5	27
Ruß (C)	3	2	1	2	1	2	11

Pollen (C)			1	1		3	5
Sulfat (S, O)		1	1	1	4	1	8
Carbonat (C, O)				3			3
Metalloxid (Fe, O)	3	8	1	6	3	1	22
Silikat-Metalloxid (Si, Fe, O)	2		1	2		1	6
Sonstige	1	2	1	2		1	7
Übersichtsspektrum	Si, Al, Ca, Fe, Cl	Na, S	Si Na, S, P	Si, Al, Ca, Fe, Na, S, P	Si, Al, Ca, K, Fe, Na, S, P	Si S,P	-

Die Ergebnisse der ESEM-Analysen der Partikel im Größenbereich von 1-10µm decken sich weitgehend mit denen der TEM-Untersuchungen. Besonders die Übersichtsspektren zeigen neben C,O (Ruß und Proben­träger) Silikate als die am Häufigsten gefunden Partikel.

Metalloxide und Sulfate treten bei den städtischen Meßstellen häufig auf.

Na und S werden sowohl im Übersichtsspektrum als auch in geringer Konzentration bei der Analyse der einzelnen Partikeln gefunden.

Im folgenden Diagramm sind der Sommermonat August und der Wintermonat Dezember in Bezug auf die Partikelklassen „Silikate“ und „Metalloxide“ gegenübergestellt.

Obwohl die Statistik für eine gesicherte Bewertung nicht ausreichend ist zeigt sich, daß Metalloxide eindeutig an der Meßstelle Karlsruhe B10 häufiger vorkommen.

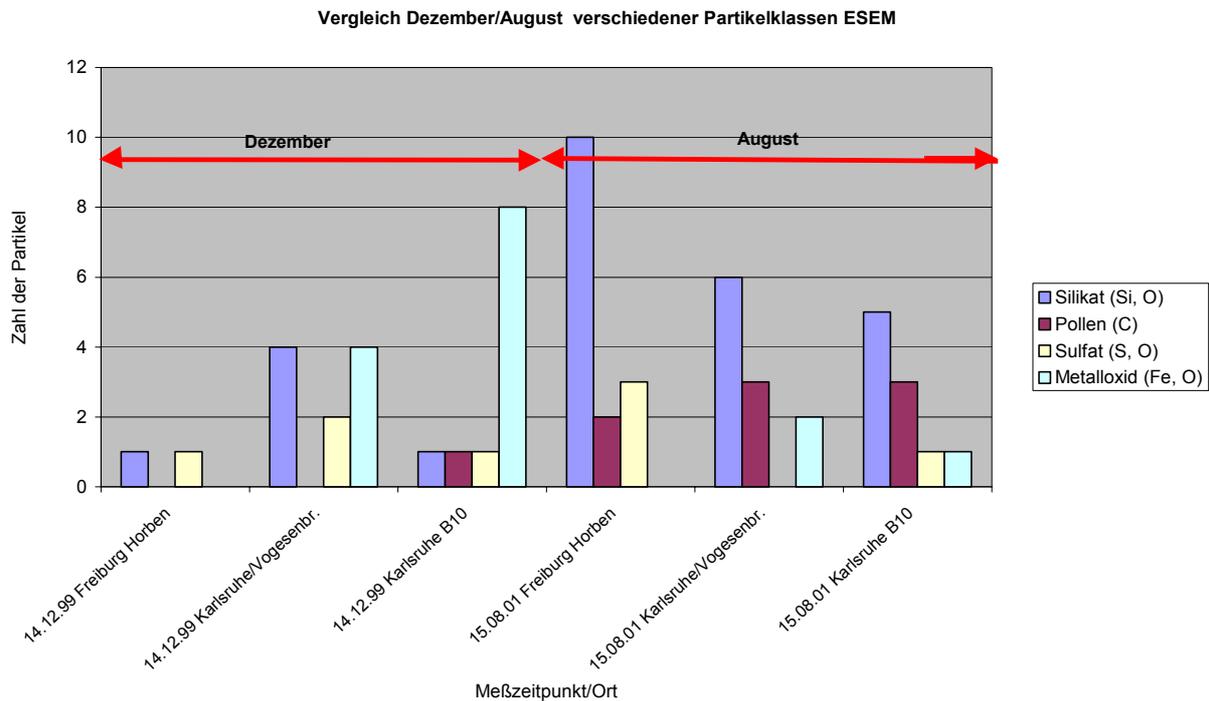


Diagramm 4.5.1_2

Der Vergleich der Monate August (Sommer) und Dezember (Winter) zeigt, daß Silikate sowohl als der Hintergrundbelastung an der „Reinluftmeßstelle“ als auch in den belasteten Stationen Karlsruhe vorhanden sind. Metalloxyde vorzugsweise in den städtischen Meßstellen vorzufinden ist.

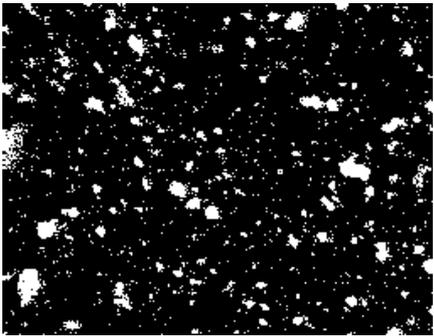
4.6 EDX-Mapping Reinluftstelle Freib.Horben

Um die Elementverteilung an einem Ausschnitt (100x100µm) der Oberfläche darzustellen wurde ein sogenanntes “Elementmapping” des Probenbereiches durchgeführt.

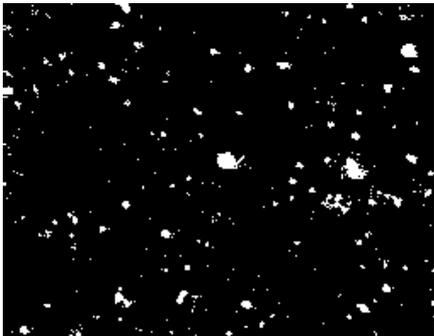
Die EDX-Signale aller im Übersichtspektrum vorkommenden Elemente wurden benutzt um jeweils ein Bild zu erstellen. An jedem Ort (x,y) der Oberfläche, an dem ein starkes EDX-Signal des jeweiligen Elementes vorhanden ist, ist die Stelle hell. Dadurch entsteht für jedes ausgewählte Element ein separates Bild mit einer Grauwertverteilung, die dem Elementsignal entspricht.

Haben Bilder verschiedener Elemente an denselben Stelle hohe Grauwerte, so kann es sich um Verbindungen dieser Elemente handeln.

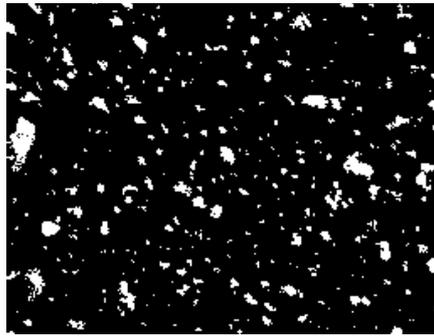
Tabelle 4.6_1 "Element-Mapping"



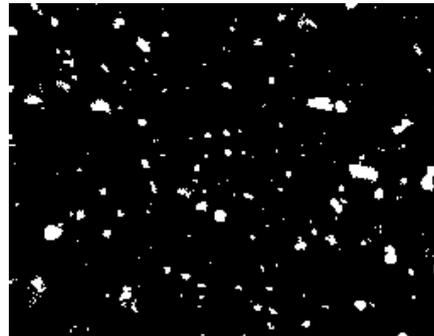
Al



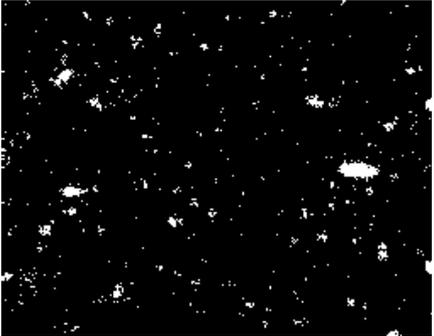
Ca



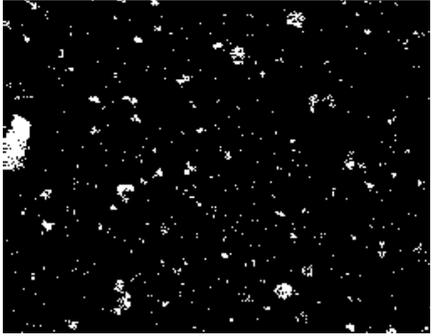
O



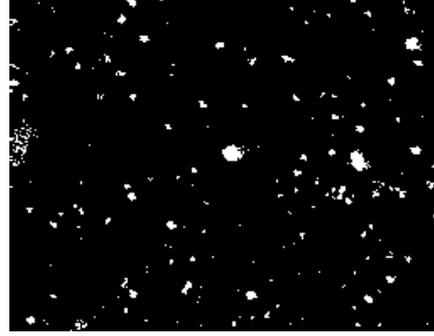
Si



Fe



Na



S



Cl

5. ZUSAMMENFASSUNG/AUSBLICK (PHASE II)

In dieser ersten Projektphase wurde die qualitative Zusammensetzung von Partikeln und deren Morphologie aus Staubproben anhand spezifischer Merkmale mit mikroanalytischen Methoden bestimmt. Es wurden Parameter gesucht, mit deren Hilfe eine heterogen zusammengesetzte Staubprobe analysiert werden kann

Es zeigte sich, daß kohlenstoffhaltigen Partikeln, die zum einen dem Verkehr, zum anderen den jahreszeitlich bedingten biologischen Emissionen zugesprochen werden können, quantitativ den größten Anteil darstellen. Die parallel an den Proben durchgeführten quantitativen Bestimmungen von elementarem Kohlenstoff EC ergaben Maximalwerte von $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ elementaren Kohlenstoff EC ($80\mu\text{g}/\text{m}^3$ Gesamtkohlenstoff TC) an der straßennahen Meßstelle Karlsruhe B10 und Werte, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen, an der Reinluftmeßstelle.

Die Untersuchung der Filter ergab, daß die verwendeten Kernporenfilter als Substrate für die Elektronenstrahlanalyse bedingt geeignet sind.

Für die 2. Phase des Vorhabens wird eine beschichtetes Kernporenfilter vorgeschlagen, um das Signal des Kohlenstoffs C ebenfalls zur Analyse der Einzelpartikel heranziehen zu können. Die Beschichtung drückt das EDX-Signal so stark, daß eine Signal/Untergrund Normierung wesentlich einfacher als beim unbeschichteten Filter ist.

Die Beschichtung kann am NMI durchgeführt werden, hierfür sind geeignete Anlagen vorhanden.

Bei der Erfassung und Identifizierung einzelner Partikel waren erwartungsgemäß Partikel des Straßenverkehrs, insbesondere Dieselrußpartikel, am häufigsten vorzufinden. Sie konnten aufgrund ihrer charakteristischen Morphologie eindeutig erkannt werden. Daneben sind Partikel mineralischer Zusammensetzung und Partikel, die man als Begleitmissionen des Kfz-Verkehrs bezeichnen kann, gefunden worden. Besonders Metalloxid-Verbindungen (Fe₂O₃) treten bei den verkehrsnahen Proben häufig auf.

In der zweiten Phase soll mit den gefundenen "Partikelklassen" in mehreren "zufällig" ausgewählten Bereichen der Staubproben mit der Methode der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESEM-Mapping) eine statistische Auswertung durchgeführt werden. Die am XL30 des NMI vorhandene Probenstischsteuerung erlaubt es größere Bereiche halbautomatisch anzusteuern.

Die vorhandene Software „Partikelanalytik“ ermöglicht in Verbindung mit der Elektronenstrahlsteuerung eine statistische Auswertung der Resultate.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung und besonders die gefundenen Partikelklassen dienen als Basis für eine gezielte Mikrostruturanalyse mit optimierten Startbedingungen. Dadurch kann über die in den Standardmessungen (gem. VDI/DIN-Richtlinie) gewonnenen Werte hinaus auch die Anteile anderer in Frage kommender Emissionsquellen erfaßt und bewertet werden.

Abkürzungen

TEM	Transmissionselektronenmikroskop
ESEM	Rasterelektronenmikroskop (environmental scanning electron microscope)
LM	Lichtmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgen Analyse
EC	Elementar-Kohlenstoff (elemental carbon)
OC	Organischer Kohlenstoff (organic carbon)
TC	Gesamt-Kohlenstoff (total carbon)

Literatur

- Seinfeld J.H., S.N. Pandis: Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons (1998)
- DIN ISO 7708 (1995) Luftbeschaffenheit – Festlegung von Partikelgrößenverteilungen für die gesundheitsbezogene Schwebstaubprobennahme
- VDI 2465, Blatt 1 (1997) Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes
- Umweltbundesamt (1991) Verkehrsbedingte Luft- und Lärmbelastigungen – Emissionen, Immissionen, Wirkungen. Texte 40/91
- J. A. Cardina (1973): The Determination of Rubber in Atmospheric Dusts. Rubber Chem. Technol. 46, 232-241
- UMEG Bericht Nr. 33-28/98,99 „Feinstaub im Schwebstaub“ Anhang
- Hayat, M.A. Principals and Techniques of Electron Microscopy, Bd. 3, Boca Raton, FL. (CRC Press) 1989
- Untersuchung zur morphologischen und strukturellen Charakterisierung elementarkohlenstoffhaltiger Partikel; Schultz, Czank, Dreher; VDI Bericht Nr. 1059, 1994
- Charakterisierung der Rußpartikel aus Dieselmotoremissionen mit Hilfe der Analytischen Elektronenmikroskopie; Dreher, Nisch 5. GIV-Kolloquium, 3/9
- Nanoparticle analysis of traffic immission; Dreher, Nisch, Lutz, Tagungsbeitrag zum workshop "Nanoparticle Measurement" 9/10 August 1999, ETH Zürich
- Beitrag des Reifen- und Bremsabriebs zur Rußemission an Straßen, Rauterberg-Wulff, VDI Reihe 15, Düsseldorf; VDI-Verlag 1998
- Hayat, M.A. Specimen Preparation in Materials Science. Amsterdam (North-Holland) 1973
- Umweltbundesamt (UBA) Daten zur Umwelt-Der Zustand der Umwelt in Deutschland. Berlin: Erich Schmidt Verlag 1997 (ISBN 3-503-04310-1)
- Dreiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetz (Verordnung über die Festlegung von Konzentrationswerten (23. BimSchV) vom 16. Dezember 1996; BGBl. I, S. 1962