

Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopische Untersuchungen an Luftfiltern zur Bewertung der Luftqualität

Electron-Energy-Loss-Spectroscopical Investigations on Air Filters for the Analysis of the Air Quality

Dr. Bernhard Wolf

Institut für Immunbiologie der Universität Freiburg, Stefan-Meier-Straße 8,
D-7800 Freiburg i. Br., Bundesrepublik Deutschland

Z. Naturforsch. **43c**, 155–161 (1988); received November 4, 1987

Air Analysis, Filter Detection, Electron Microscopy, Electron-Energy-Loss-Spectroscopy

In trace analysis it is more and more attempted to replace wet-chemical detection procedures by methods which allow a quantitative analysis without any material disintegration, but on exploiting the characteristic physical properties of the components searched for. Based on a procedure for physical and biological valuation of the air quality by means of X-ray microanalysis (WDX/EDX), a procedure which was previously developed by our group, we deepened our investigations by the help of electron-energy-loss-spectroscopy (EELS). The combination of that procedure with EELS proved to be very advantageous as it revealed a high sensitivity as well as a high energy resolution. The main advantages are to be found in the simple arrangement of the sample detector and in the fact, not only being able to examine deposits microscopically, but also to analyze them chemically without disintegrating the material. Thus loss of material and denaturation are largely excluded.

Einleitung

Die Spurenanalytik ist in zunehmendem Umfang bemüht, naßchemische Nachweisverfahren durch solche zu ersetzen, die ohne Materialaufschluß unter Ausnutzung charakteristischer physikalischer Eigenschaften der gesuchten Stoffe deren quantitative Analyse ermöglichen. In einer früheren Arbeit haben wir ein von uns entwickeltes Verfahren zur physikalischen und biologischen Bewertung der Luftqualität beschrieben [1]. Hierbei handelte es sich um ein kombiniertes Verfahren aus Filterdetektion und Summenanalyse der gasförmigen Schadstoffe mittels eines Halbleiterdetektors. Ein speziell modifizierter Filterhalter erlaubte die Aufnahme von den in der Elektronenmikroskopie gebräuchlichen Objekträgern (Grid), so daß die in der angesaugten Luft enthaltenen Stäube und Aerosole mit einer Ausschlußgrenze von $0,02 \mu\text{m}$ elektronenoptisch untersucht werden konnten.

Mittels elektronenstrahlmikroanalytischer Techniken können die auf elektronenoptische Objektträger (Grid) gesaugten Niederschläge auch bezüglich ihrer Elementzusammensetzung quantitativ untersucht werden. Bislang erfolgten solche Untersuchungen mit der Röntgenstrahlmikroanalyse (EDX/WDX),

die allerdings mit der Nachweisempfindlichkeit bei leichten Elementen (C, S, N, O etc.) und mit dem Problem der Strahlenbelastung und der daraus resultierenden Strahlenschädigung des Objektes zu kämpfen hatte.

Über Elektronen-Energie-Verlustspektroskopische Techniken können Elemente von der Ordnungszahl $n = 1$ bis $n = 92$ nachgewiesen werden, wobei die Empfindlichkeit der Methode bis zu 10^{-22} g beträgt. Es liegt deshalb nahe, diese Technik auch zur Detektion von Umweltschadstoffen einzusetzen, zumal bei entsprechender Präparationsmethode die Probe nicht aufgeschlossen werden muß und sozusagen in nativem Zustand analysiert werden kann [2].

In der vorliegenden Untersuchung wurde zunächst geprüft, inwieweit die mittels Filterabsorption gewonnenen Komponenten von Luftverunreinigung durch die EELS-Analysetechnik quantitativ analysiert werden können.

Selbstverständlich ist die dargestellte Methode nicht nur auf die Analyse von Luftverunreinigungen beschränkt. Vielmehr können generell alle solche Proben mit der beschriebenen Detektionstechnik analysiert werden, bei denen die zu analysierenden Komponenten bzw. die interessanten Komponenten auf Filtern niedergeschlagen werden können. Es ist also beispielsweise denkbar, in niederer Konzentration in Lösungen vorkommende Substanzen auf solchen Filtern anzureichern, um sie danach der ent-

Reprint requests to Dr. B. Wolf.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0341-0382/88/0003-0155 \$ 01.30/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sprechenden Analyse zu unterziehen. Das beschriebene Verfahren stellt also nur eine von vielen Anwendungsmöglichkeiten dar, und wurde aufgrund unserer früheren Untersuchungen an Filterproben nunmehr an diesen getestet [1].

Material und Methoden

Luft wird mittels einer Membranpumpe durch einen modifizierten Filterhalter nach Abb. 1 gezogen. Die Objektträger sitzen auf einem speziellen Silikonhalter, der entweder vor oder hinter einem konventionellem Filter montiert werden kann [1]. Die Objektträger sind entweder mit Formvar-Folie beschichtete Standardgrids (300 mesh) oder sogenannte Schlitzgrids aus Nylon. Das durch das Filter gezogene Luftvolumen wird mit einem Balgengaszähler ermittelt. Ein entsprechender Filtermonitor

ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Einheit besteht aus einer Netzfrequenz gesteuerten Membranpumpe und dem Filterhalter. Sie kann an beliebigen Orten leicht montiert werden. Für Netzfrequenzen Betrieb kann mit einer 12 V Ausführung der Pumpe gearbeitet werden (System Wagner).

Die Proben werden nach Entnahme aus dem Filterhalter unmittelbar in einem Siemens 102 Elektronenmikroskop mit angeschlossenem Gatan 607 EELS-Spektrometer und Tracor Northern TN5500 Vielkanalanalysator bei 125 KV und 2 μ A Strahlstrom analysiert (collection semi angle 10 mrad). Die Einzugszeit für das Spektrum betrug 100 sec (Programm zur Analyse: Tracor Northern ELS-4E).

Ergebnisse

Abb. 3 zeigt als Beispiel eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Filterprobe. Die Niederschläge können anhand ihrer Struktur zugeordnet werden, Fasertypen und Partikelgrößen lassen sich leicht ermitteln und über Bildanalyse quantifizieren.

Abb. 4 zeigt das Spektrum dieser Probe (5 mm Ø, Vergr. 300 \times) mit den realen Amplitudenverhältnissen, wie es in unbearbeitetem Zustand auf dem Monitor des Vielkanalanalysators erscheint. Aus dem Verhältnis des zero loss zu plasmon peaks kann die Dicke der vermessenen Probe abgeschätzt werden [4].

In Abb. 5 ist das Spektrum mit vergrößerten Amplitudenverhältnissen wiedergegeben. Die Lage eini-

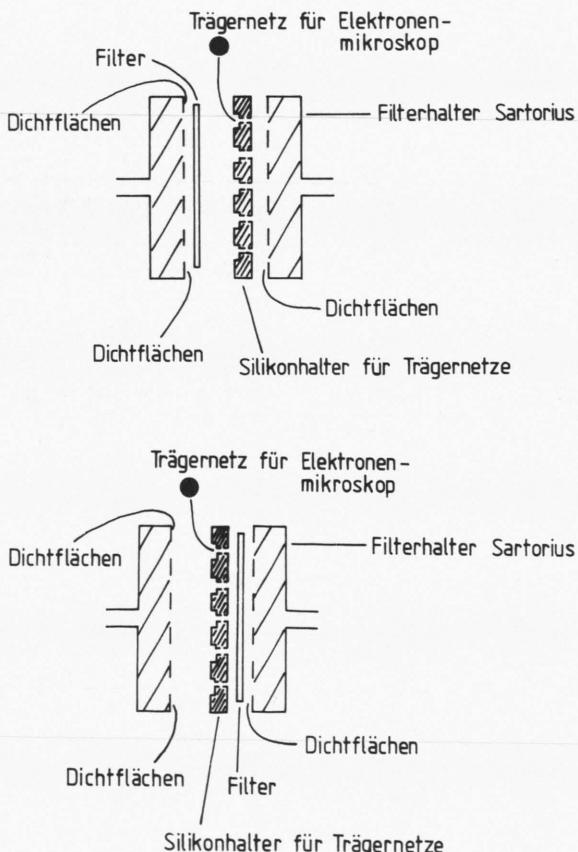


Abb. 1. Modifizierter Filterhalter nach Sartorius mit den beiden möglichen Positionen des Vorfilters. Die Trägernetzchen sitzen auf einem Silikonhalter.

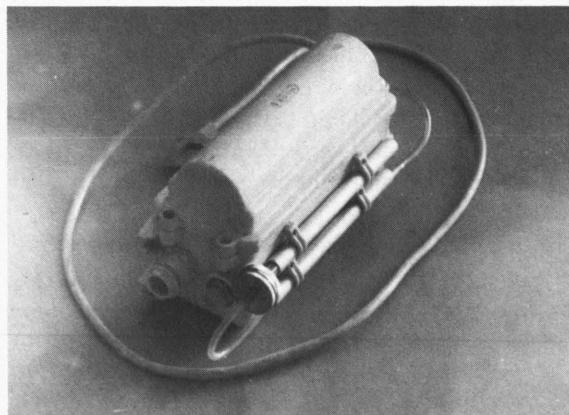
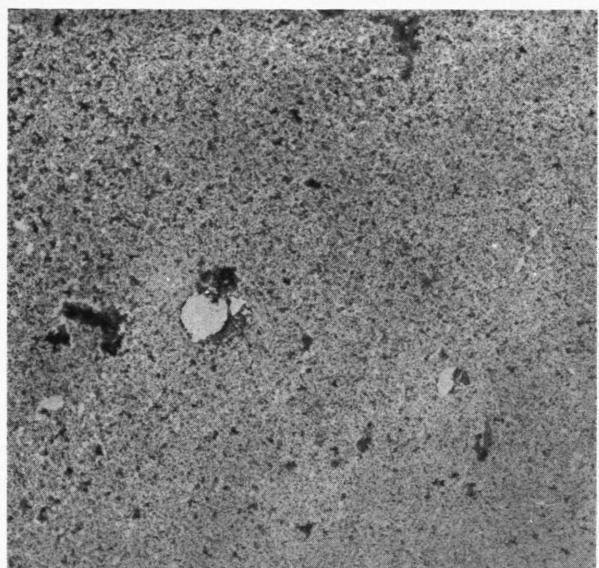


Abb. 2. Filtermonitor zur Probennahme. Die beiden zylindrischen Rohre können zusätzliche Gasprüfröhrchen aufnehmen. Pumpe und Steuerung sind in einem wasserdichten Gehäuse untergebracht.



ger charakteristischer Anregungskanten ist angegeben. Sie liegen in senkrechter Verlängerung zur Eintragung im Spektrum, dienen lediglich der Orientierung und sind bei der Wiedergabe des Gesamtspektrums nur schwer zu erkennen.

Tabelle II zeigt eine quantitative Analyse der Filterprobe für die aufgelisteten Elemente. In gleicher Weise können auch andere Elemente quantifiziert werden, sofern ihre Anregungskanten im Spektrum erkannt werden. Zur besseren Erkennung der jeweiligen Anregungskanten wird das Spektrum in den folgenden Abbildungen in gedehnter Form wiedergegeben. Der entsprechende Energiebereich einer Kante kann aus der Skalierung sowie der Stellung des Cursors entnommen werden.

Abb. 3. Elektronenoptische Aufnahme eines Ausschnittes der Filterprobe (ca. 6000fach).

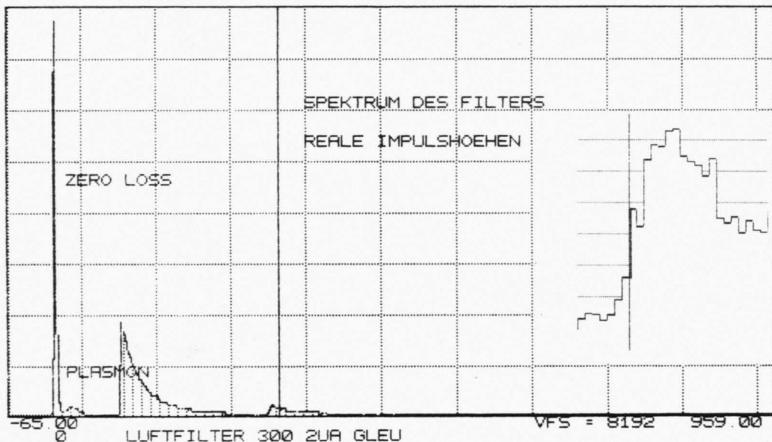


Abb. 4. EELS-Spektrum der oben abgebildeten Probe mit einer räumlichen Auflösung von 5 mm Sondendurchmesser am Eintritt des Spektrometers (Vergr. 300fach). Zur Demonstration der erzielten Auflösung (1 eV) zeigt das Inset eine gespreizte Darstellung der C-Kante mit dem π^* Bereich. Die Skalierung der Abszisse erfolgte in eV. Bezugspunkt ist der „zero loss“-Peak mit O eV.

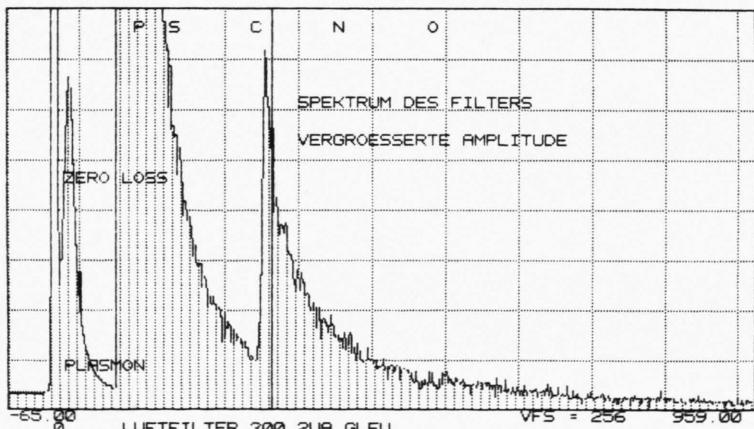


Abb. 5. Diese Abbildung gibt das vorstehende Spektrum mit vergrößerten Amplitudenhöhen wieder, so daß die Lage charakteristischer Anregungskanten besser erkannt werden kann.

Tab. I. Beispiel einer quantitativen Analyse der Filterprobe für die aufgelisteten Elemente.

Element -line	Energy [eV]	Cross-Sec CM ⁻²	Atom fractions	Atom ratios	Peak zero
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
C -K	284	8.448E-22	0,558	1,000	9.532E-01
N -K	399	3.580E-22	0,047	0,085	3.417E-02
O -K	532	1.547E-22	0,221	0,397	6.928E-02
F -K	686	7.746E-23	0,020	0,036	3.259E-03
P -L	135	6.854E-21	0,004	0,007	5.783E-02
S -L	164	4.774E-21	0,005	0,010	5.164E-02
Cl -L	200	3.256E-21	0,003	0,006	2.055E-01
Ca-L	347	2.537E-21	0,004	0,008	2.647E-02
Fe-L	710	2.042E-22	0,056	0,101	2.316E-02

1) Bezeichnung des Elementes und der jeweiligen Anregungskante nach der gesucht wird.

2) Charakteristische Anregungskante auf die das Spektrometer eingestellt wird.

3) Vom Programm des Analysators errechneter Streuquerschnitt.

4) Konzentration der jeweils untersuchten Elemente normiert auf 100.

5) Verhältnisse der einzelnen Elemente in Relation zum Kohlenstoff.

Die Tabelle stellt nur ein Beispiel dar, die Auswahl der verschiedenen Elemente ist willkürlich und orientierte sich an einem bestimmten Versuchsansatz.

Die Abbn. 6–8 geben den Bereich für die P-Kante, C-Kante sowie O-Kante wieder. Die Lage der anderen Kanten kann der Tabelle I entnommen werden.

Die Proben zeigten für Strahlenexpositionszeiten von bis zu 4 Min. eine gute Stabilität, d.h., es konnten keine quantitativen Änderungen für die einzelnen Kanten im Spektrum registriert werden.

Zur exemplarischen Demonstration weiterer Anwendungsmöglichkeiten ist in den Abbn. 9–12 der Nachweis seltener Komponenten der Feinstaubzusammensetzung der Luft wiedergegeben. Diese Kanten konnten z.T. durch Überlagerung mehrerer Einzelmessungen gewonnen werden.

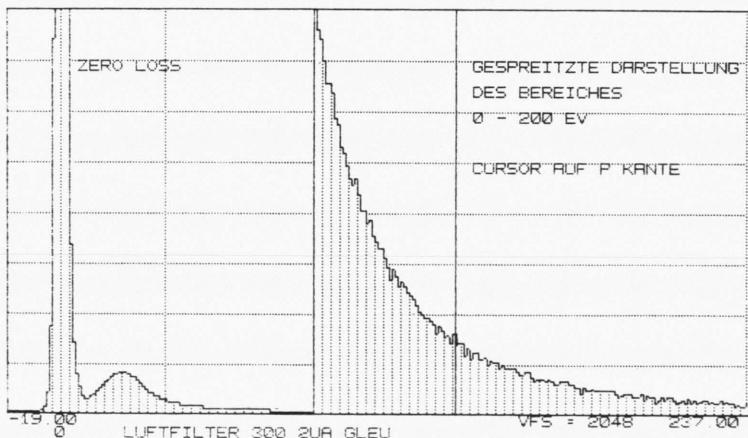
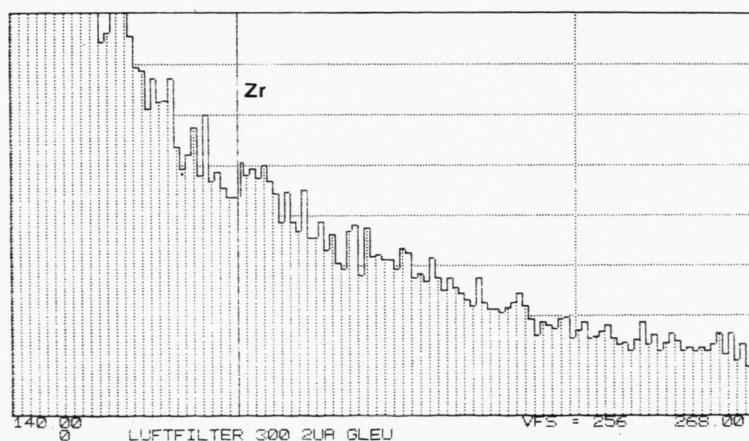
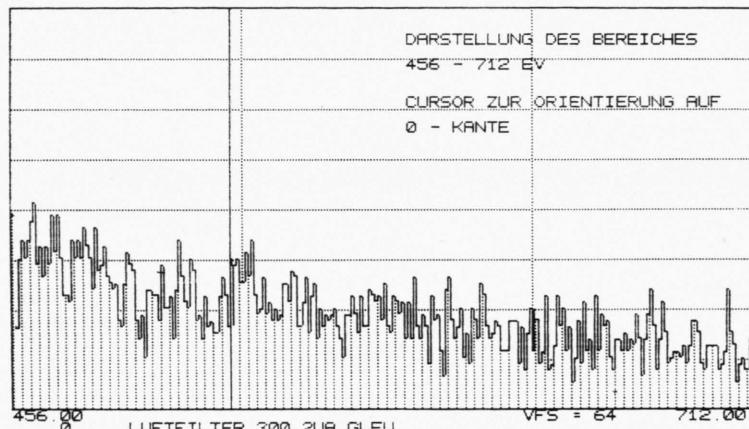
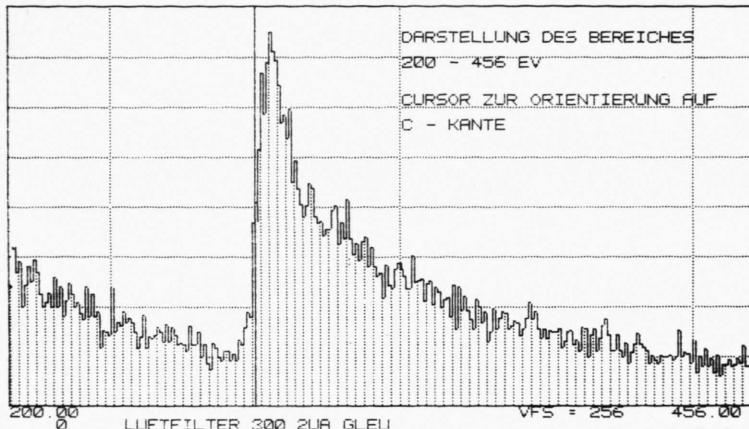
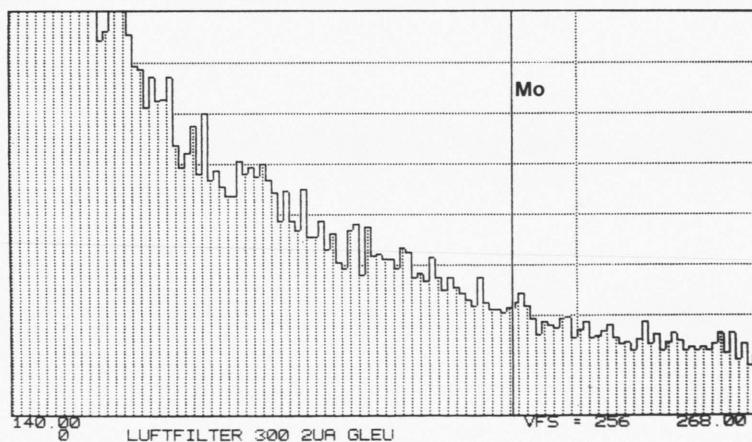
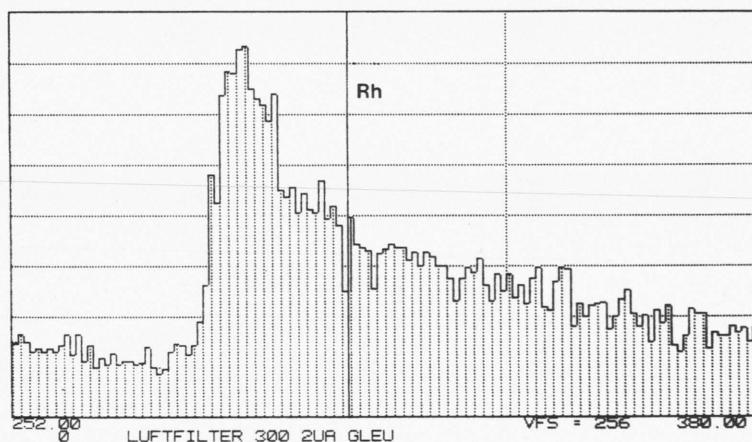
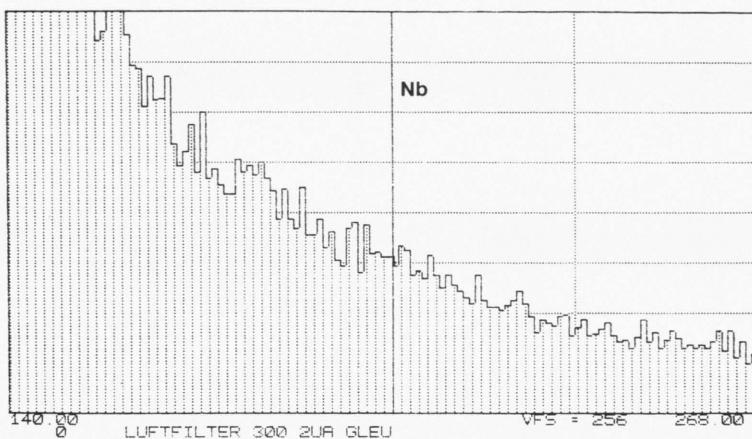


Abb. 6. Teilbereich des Gesamtspektrums um die P-Kante.





Abbn. 9–12. Anregungskanten seltener Komponenten der Feinstaubbelastung der Luft zur Demonstration der analytischen Potenz des Verfahrens.

Diskussion

Wie wir früher schon beschrieben hatten [1], stellt die Kontrolle der Luftqualität und deren Feinstaubbelastung mittels Filterdetektion ein brauchbares und zugleich wenig aufwendiges Verfahren dar. In Kombination mit elektronenmikroskopischer Analytik können die Verunreinigungen nicht nur hochauflösend dargestellt werden, sondern auch noch hochauflösenden immunologischen Tests unter Anwendung Gold-gekoppelter Antikörper zur Bestimmung der allergenen Potenz der Niederschläge unterzogen werden [4]. Mit Hilfe elektronenstrahlmikroanalytischer Methoden ist es zudem möglich, die Filter auf ihre stoffliche Zusammensetzung hin zu untersuchen. Für die dabei besonders interessanten leichten Elemente und deren Verbindungen war die bislang eingesetzte Röntgenmikroanalyse zu wenig empfindlich, so daß wir in ersten Versuchen Filteranteile mit der Elektronen-Energie-Verlust-Technik untersuchten. Als besonders vorteilhaft erwies sich hierbei die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens sowie die gute Energieauflösung. Damit ist es möglich, auch solche Elemente mit genügender Nachweissicherheit zu analysieren, deren charakteristischer Energieverlust nahe beieinander liegt. Mit den beschriebenen Ergebnissen sollte gezeigt werden, daß Komponenten der Luftverunreinigung unter Anwendung der beschriebenen Methodik leicht und billig detektierbar sind. Ein nicht gelöstes Problem stellt die Kontrolle des Abscheidungsgrades für gasförmige Verbindungen auf den Filtern dar. Es ist jedoch denkbar, daß bei entsprechender Beschichtung auch solche Stoffe quantitativ erfaßt werden können, wie das u. a. bei Passiv-Monitoren mehrfach gezeigt wurde (z. B. 3 M

Comp.). Der Einsatz bspw. Kohle-beschichteter elektronenoptischer Träger ist durchaus möglich, sofern entweder auf die Analyse Kohlenstoff-haltiger Verbindungen verzichtet oder aber die Verbindung über die Feinstruktur der Anregungskanten erkannt wird. Diese Möglichkeit wurde in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt, da es uns zunächst nur um die prinzipielle Testung der Eignung des Verfahrens ging.

Bei entsprechend vorhandenen Referenzspektren für die gesuchten Komponenten ist es aber möglich, diese auch in den Proben nachzuweisen [3, 5, 6]. Die besonderen Vorteile der Methode liegen im einfachen Aufbau der Probendetektoren und der Möglichkeit, die Niederschläge nicht nur hochauflösend mikroskopieren zu können, sondern auch gleichzeitig einer chemischen Analyse zu unterziehen, ohne daß das Material aufgeschlossen werden muß. Substanzverlust und Stoffdenaturierung sind demzufolge weitgehendst ausgeschlossen.

Wie bereits erwähnt, ist die Methode nicht auf die Analyse von Bestandteilen der Luftverunreinigung beschränkt, sondern kann auf alle solche Verfahren angewandt werden, bei denen die gesuchte Substanz an Filtern festgehalten werden kann. Dabei ist es unerheblich, ob das Trägermedium für die gesuchte Substanz flüssig oder gasförmig ist.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Schimassek, Herrn Dr. E. Bischoff sowie Frl. A. Schwendl und Frl. U. Schmieder sei für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen und der Herstellung des Manuskriptes sehr herzlich gedankt.

- [1] B. Wolf, Messen und Prüfen **4**, 196 (1986).
- [2] B. Wolf, C. Lezius, and A. Schwinde, Micron **18**, 1 (1987).
- [3] R. F. Egerton, Electron-Energy-Loss-Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York and London, 1986.
- [4] J. de Mey, in: Immunochemistry (J. M. Polack, S. van Noorden, eds.), Wright-PSG., Bristol—London—Boston 1983.
- [5] D. Krahl, Proc. 10. Int. Congr. EM Hamburg **82**, 173 (1982).
- [6] C. C. Ahn, D. L. Krivanek, in: EELS-Atlas, Gatan Inc. 780 Commonwealth Drive, Warrendale USA 1983.