

SCHRIFTENREIHE

DES VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
BERLIN-DAHLEM / GEGRÜNDET IM JAHRE 1902

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DES
VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
VON PROF. DR. F. MEINCK

Nr. 29

Forschungsarbeiten über Blei in der Luft und in Staubniederschlägen

Von

A. Heller und H. Kettner



GUSTAV FISCHER VERLAG · STUTTGART

1969

SCHRIFTENREIHE

DES VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
BERLIN-DAHLEM / GEGRÜNDET IM JAHRE 1902

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DES
VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
VON PROF. DR. F. MEINCK

Nr. 29

Forschungsarbeiten über Blei in der Luft und in Staubniederschlägen

Von

A. Heller und H. Kettner



GUSTAV FISCHER VERLAG · STUTTGART

1969

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten.
Copyright by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem
Printed in Germany

Probenahme und Bestimmung kleinster Bleimengen in der Luft

Von A. HELLER und H. KETTNER

INHALTSVERZEICHNIS

| | Seite |
|--|-------|
| 1. Vorwort | 3 |
| 2. Vorkommen von Blei in der Luft | 4 |
| 3. Probenahme | 4 |
| 3.1 Dauer der Probenahme (Meßzeitintervall) | 4 |
| 3.2 Probenahmegerät | 5 |
| 3.3 Filter | 7 |
| 3.31 Glasfaserfilter | 9 |
| 3.311 Gewichte der Glasfaserfilter und ihre Abweichungen | 10 |
| 3.312 Gewichtskonstanz der Glasfaserfilter | 11 |
| 3.313 Hydrophylie | 12 |
| 3.314 Luftdurchlässigkeit | 12 |
| 3.315 Chemische Zusammensetzung | 12 |
| 4. Bleibestimmung | 15 |
| 4.1 Spektralphotometrische Analyse des Bleidithizonats | 15 |
| 4.2 pH-Bereich der Bleiextraktion | 16 |
| 4.3 Einfache bzw. doppelte Extraktion | 17 |
| 4.4 pH-Bereich des Auswaschens von überschüssigem Dithizon | 18 |
| 4.5 Engere pH-Werte des Auswaschens | 18 |
| 4.6 Häufigkeit der Auswaschungen | 19 |
| 4.7 Variationen der Tarn- und Waschlösungen | 19 |
| 4.8 Reinigung von Dithizon | 19 |
| 5. Arbeitsvorschrift für die analytische Bleibestimmung | 20 |
| 5.1 Probenahme | 20 |
| 5.2 Vorbereitung der Probe zur Analyse | 21 |
| 5.3 Bleianalyse | 21 |
| 5.4 Eichkurve | 23 |
| 5.5 Reagenzienblindwert | 23 |
| 5.6 Blindwert aus dem Glasfasermaterial | 23 |
| 5.7 Nachweisgrenze | 24 |
| 5.8 Reproduzierbarkeit | 24 |
| 6. Bleigehalt der Straßenluft | 25 |
| 7. Schlußbetrachtungen | 25 |

1. Vorwort

Das Forschungsvorhaben „Probenahme und Bestimmung kleinster Bleimengen in der atmosphärischen Luft“ sollte ursprünglich in enger Zusammenarbeit mit dem Staatlichen Gewerbearzt für Westfalen, Herrn Dr. BUCKUP, Bochum, durchgeführt werden, dem damals die Forschungsaufgabe „Ermittlung der Wirkung von Blei auf den menschlichen Organismus“ übertragen wurde. Es hat sich jedoch sehr bald als zweckmäßig erwiesen, die Forschungsvorhaben getrennt voneinander zu bearbeiten, da die Erkenntnisse der gesundheitlichen Auswirkung wegen der zu geringen Konzentration in der Außenluft nicht im Freien, sondern nur in bleiverarbeitenden Betrieben gewonnen werden konnten.

Hier sind aber die Konzentrationen an Blei so hoch, daß dessen exakte Bestimmung keine Schwierigkeit bietet, während sie für die im Freien vorkommenden äußerst niedrigen Konzentrationen zu Beginn der Untersuchungen noch sehr problematisch gewesen ist. Für die finanzielle Unterstützung dieses Forschungsvorhabens danken wir dem Herrn Ministerpräsidenten — Landesamt für Forschung — Nordrhein-Westfalen sowie der Gruppe Forschung der VDI-Kommission „Reinhaltung der Luft“ in Düsseldorf verbindlichst.

2. Vorkommen von Blei in der Luft

Blei ist kein natürlicher Bestandteil der Luft, auch wenn es manchmal als „Allgegenwertsstoff“ bezeichnet wird. Diese Bezeichnung hat das Blei wohl deshalb erhalten, weil es nahezu in allen festen Mineralien enthalten ist. Örtlich begrenzt kann es in der Umgebung von Lagerstätten zu Bleiverunreinigungen durch Aufwirbelung von bleihaltigem Staub kommen. In der Nähe von bleiemittierenden Werken, wie Bleihütten u. a., traten früher beträchtliche Bleimengen auf. Weit verbreitet, jedoch in geringen Konzentrationen, tritt Blei aus Feuerungsanlagen aus, da schlechtweg alle fossilen Brennstoffe gewisse, wenn auch geringe, Bleigehalte aufweisen. Der lufthygienisch heute bedeutsame Bleigehalt der Luft stammt aus dem Kraftfahrzeugverkehr. Die dem Benzin zur Erhöhung der Klopfestigkeit zugegebenen Bleiverbindungen, wie Tetraäthyl-, Tetramethylblei, Bleichlorid und Bleibromid, werden unter dem Einfluß von Sauerstoff und den im Verbrennungsmotor herrschenden sehr hohen Temperaturen in Bleioxid umgewandelt und gelangen als solches in die freie Luft. „Luftblei“ ist ein feinverteiltes, festes Aerosol.

3. Probenahme

Für die Probenahme des Schwebstaubes zur Bestimmung des Bleis in der Luft kommen zur Zeit nur diskontinuierliche Methoden in Betracht. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß der zu bestimmende Stoff in einem Medium oder auf einem Filter angereichert wird. Die Art der Probenahme wird durch eine Reihe wechselseitig wirkender Faktoren bestimmt.

3.1 Dauer der Probenahme (Meßzeitintervall)

Bei diskontinuierlicher Probenahme können zeitliche Konzentrationsschwankungen nur insoweit erfaßt werden, als es die Zeitdauer der Probenahme zuläßt. Um möglichst alle Schwankungen des tageszeitlichen Verlaufs zu erfassen, ist es notwendig, die Dauer der Probenahme so kurz wie möglich zu halten. Dieser Forderung sind indessen Grenzen gesetzt, weil für die analytische Bestimmung eine bestimmte Mindestmenge an Blei erforderlich ist. Andere Gesichtspunkte, wie Zeitaufwand für durchzuführende Analysen, Wirkung auf Mensch und Tier u. a., lassen es außerdem ratsam erscheinen, ein bestimmtes Meßzeitintervall einzuhalten. Als angemessenes Meßzeitintervall, auf das sich auch die MIK-Werte beziehen, haben sich bei gasförmigen Stoffen allgemein 30 min erwiesen. Diese Norm gilt indessen nicht für Stäube.

Die angereicherte Bleimenge hängt von dem Bleigehalt der Luft und dem Luftdurchsatz des Probenahmegerätes ab. Der Bleigehalt schwankt in Großstädten von etwa $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis zu $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und darüber. Nimmt man einmal an,

daß zu einer analytischen Bestimmung mindestens $5 \mu\text{g}$ Blei erforderlich sind, so wäre diese Menge in den beiden genannten Fällen bei einem Gehalt der Luft von $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in 50 m^3 , bei einem Gehalt von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aber schon in $0,5 \text{ m}^3$ Luft enthalten. Eine Gewinnung von $5 \mu\text{g}$ Blei innerhalb von 30 min würde bei hohen Bleikonzentrationen z. B. mit Impingern (Luftdurchsatz $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$) möglich sein, nicht aber bei sehr geringen; für diese Konzentrationen kommen nur Geräte mit hohem Luftdurchsatz in Frage. Diskussionen über die Dauer der Probenahme in den VDI-Ausschüssen „MIK-Blei“, „MIK-Schwebestaub“ und „Bestimmung der Staubkonzentrationen in der Außenluft“ führten schließlich zu dem Vorschlag, eine Probenahmedauer von einer Stunde zu empfehlen, weil diese sowohl den Belangen der Meßtechnik als auch den medizinischen Gesichtspunkten zur Zeit am besten gerecht wird. Die Probenahmedauer betrug daher stets eine Stunde. Von Bedeutung war hier auch der Wunsch, neben dem Bleigehalt die Staubkonzentration, und damit auch den prozentualen Anteil des Bleis im Staub, zu bestimmen. Eine Verlängerung der Probenahmezeit auf mehrere Stunden oder auch Tage ist indessen durchaus möglich.

3.2 Probenahmegerät

Aus den unter Ziffer 3.1 gemachten Ausführungen geht hervor, daß das zu verwendende Probenahmegerät einen hohen Luftdurchsatz aufweisen müßte. Zur Zeit des Beginns dieser Untersuchungen sind unseres Wissens solche Geräte nur in den USA hergestellt und verwendet worden. Die von mehreren Herstellerfirmen (Staplex, Gelman, Unico) angebotenen Geräte tragen die Bezeichnung „High Volume Sampler“ und stellen schnellrotierende Lüfter nach Art der Staubsauger dar, vor die ein Filter in einem entsprechenden Rahmen (Filterhalter) eingespannt wird. Da im Institut bereits Erfahrungen im Messen mit einem solchen Gerät der Firma Staplex, New York, vorlagen, wurden Staplex-Geräte auch für diese Arbeiten verwendet. Die Geräte (vgl. Abb. 1) sind so konstruiert, daß an einem genormten Gewindestutzen austauschbar drei verschieden große Filterhalter der Größe $10 \text{ cm } \phi$; $22,5 \times 15,0 \text{ cm}$; $20,0 \times 25,0 \text{ cm}$ angeschlossen werden können; die Abscheidefläche der Filter verringert sich durch den Rahmen und beträgt nur

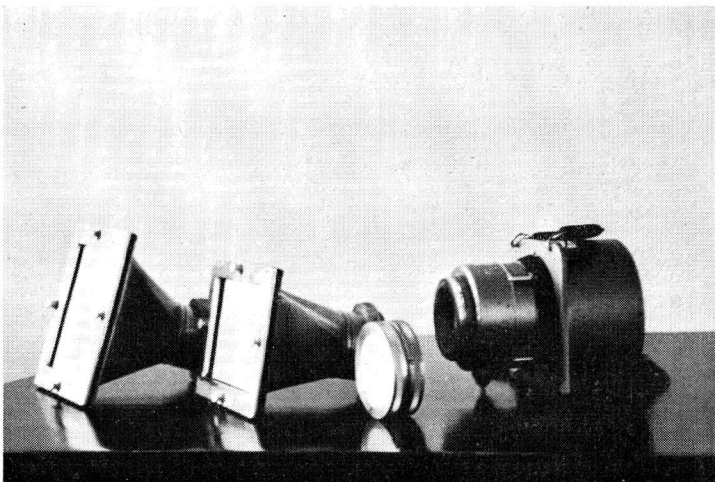


Abb. 1. Staplex High Volume Sampler mit drei verschiedenen Filterhaltern.

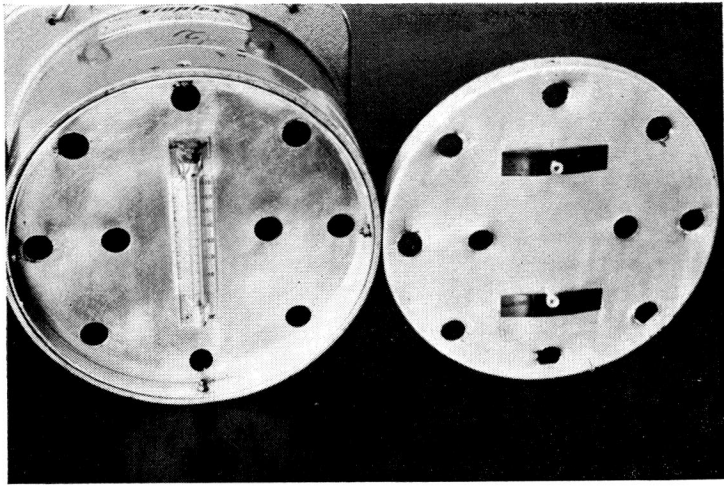


Abb. 2. Rückseite des High Volume Sampler mit Rotameter.

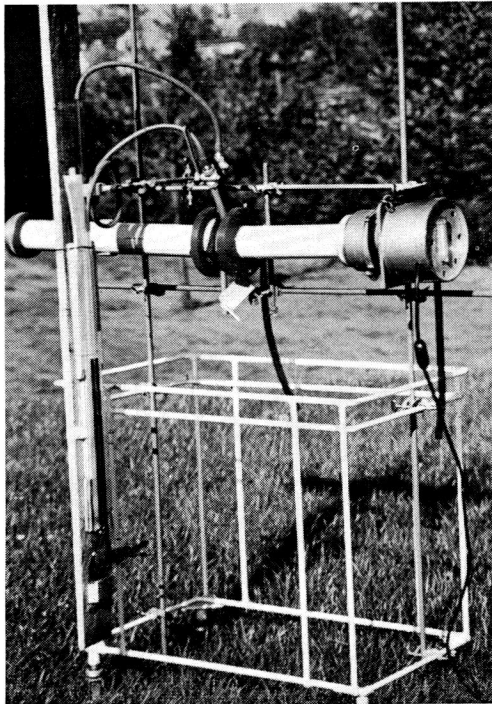


Abb. 3. Überprüfung der Durchsatzanzeige mittels Staudüse.

noch 9,6 cm ϕ ; 20,5 \times 13,0 cm; 18,0 \times 23,0 cm. Der Luftdurchsatz ist nicht allein von der Größe der Ansaugfläche, sondern auch von der Porosität des Filtermaterials abhängig. Die Messung des Luftdurchsatzes erfolgt mittels kleiner, an der Rückseite des Gerätes in Nebenschluß gelegter Rotameter, die in cbft/min geeicht sind.

Die Ansaugkraft ist von Gerät zu Gerät verschieden und schwankt nicht unbeträchtlich. Unter gleichen Bedingungen ergaben sich Unterschiede in der Durchsatzleistung vom minimalen zum maximalen Durchsatz von mehr als 20 %. Diese unterschiedliche Leistung der nur scheinbar gleichartigen Geräte machte die Prüfung der Geräte auf Anzeige notwendig. Diese Prüfung wurde mit einer Staudüse vorgenommen, die die Firma Hydro-Apparatebau-Anstalt, Düsseldorf, angefertigt hat. Diese Firma ist übrigens auch bei den Berechnungen behilflich gewesen.

Die Staudüse ist nach DIN 1952 entsprechend den Daten für den zu erwartenden Durchsatz und dem Innendurchmesser des Meßrohres von 70 mm ausgelegt worden. Die Messung selbst ist unter Vorschaltung einer weiteren Düse, die den Widerstand eines 25×20 cm Glasfaserfilters simulierte, vorgenommen worden. Die Abweichungen gegenüber der Anzeige ergaben sich wie folgt:

| | | |
|-----------|-----|--------|
| Staplex 1 | — + | 10,3 % |
| Staplex 2 | — — | 7,2 % |
| Staplex 3 | — + | 2,2 % |
| Staplex 4 | — — | 12,4 % |

Die stärkste Abweichung zeigte das Gerät Nr. 4, bei dem der tatsächliche Durchsatz um 12,4 % höher gelegen hat, als das Rotameter des Gerätes ausgewiesen hat.

3.3 Filter

Zur Wahl des Filtermaterials ist folgendes festzustellen: Vom Standpunkt des Analytikers wäre dasjenige Material das am besten geeignete, welches möglichst wenig von dem Stoff in den Analysengang einbringt, der bestimmt werden soll. Dieser Forderung entsprechen reine Zellulosefilter, die rückstandslos verascht werden können. Bei gleichzeitiger Bestimmung des Blei- und Schwebstaubgehaltes ergaben sich folgende, an die Filtervliese zu stellende Anforderungen:

1. Gewichtskonstanz,
2. gute mechanische Stabilität, Druckbeständigkeit, kein Abrieb bzw. Fusseln,
3. hohe Luftdurchlässigkeit,
4. hohe Abscheidungsleistung,
5. Hydrophobie und geringe Quellbarkeit, auch bei saurer Reaktion,
6. keine Abgabe von die Analyse störenden Stoffen, auch aus dem Bindemittel.

Zwei Filterarten sind alsbald von der Verwendungsmöglichkeit ausgeschlossen worden, und zwar die Mikrosorbanfilter wegen der unmöglich zu erreichenden Gewichtskonstanz und ferner die Membranfilter, die einen zu geringen Luftdurchsatz aufweisen.

Die ersten Untersuchungen der Filtereignungsprüfung galten Zellulosefiltern, und zwar den Marken „Schwarzband“, „Blauband“ und „Weißband“. Diese Filter eignen sich indessen für die Arbeiten nicht. Die hauptsächlichsten Nachteile dieser Filter sind: schwierig zu erreichende Gewichtskonstanz, Säureempfindlichkeit, sowie Hydrophilie und Quellbarkeit. Die Abscheideleistung wurde qualitativ durch Unterlegen eines Glasfaserfilters geprüft; beim Schwarzbandfilter, durch das feiner Staub hindurchgeht, verfärbt sich die Unterlage in kürzester Zeit. Beim Blaubandfilter konnte zwar keine Graufärbung der Unterlage festgestellt werden, doch war die Durchlässigkeit dieser Filter für Luft so gering, daß auch sie nicht in Frage kamen. Weißbandfilter lagen sowohl in der Abscheideleistung wie auch im Durchsatz zwischen den Schwarz- und Blaubandfiltern. Das

Verhalten der untersuchten Zellulosefilter in bezug auf die Luftdurchlässigkeit gibt das folgende Diagramm wieder (Abb. 4):

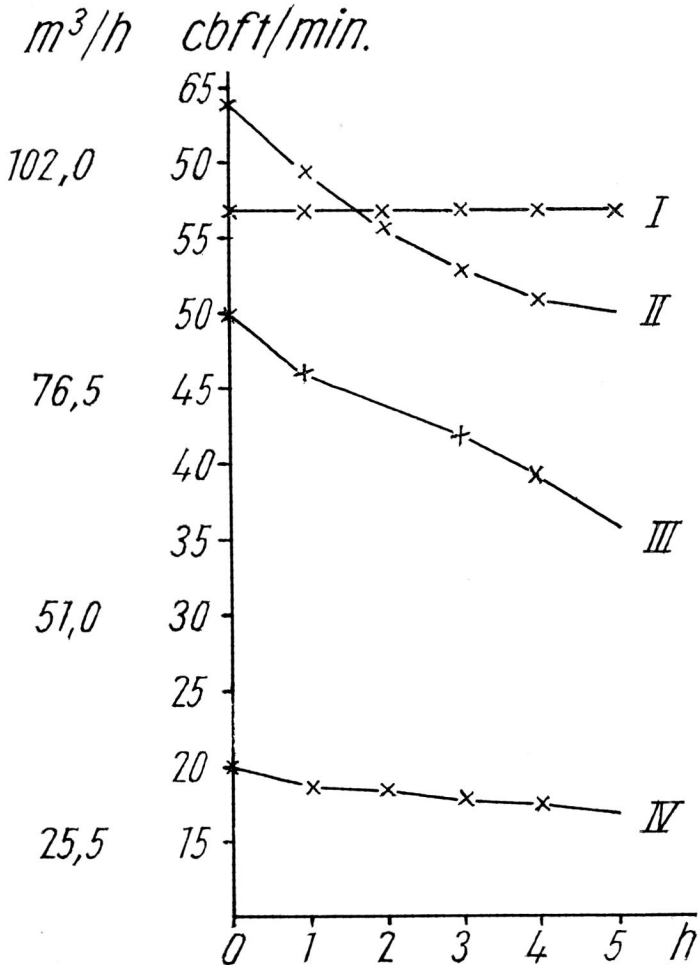


Abb. 4. Luftdurchlässigkeit von Filtern innerhalb von 5 Stunden.
I Glasfaserfilter; II Schwarzbandfilter; III Weißbandfilter; IV Blaubandfilter.

Dem Diagramm ist u. a. auch die Abnahme des Durchsatzes zu entnehmen, die sich im Laufe von 5 Stunden ergibt. Im Gegensatz zu Zellulosefiltern weisen Glasfaserfilter (vgl. Ziffer 3.31) keine nennenswerte Abnahme der Durchlässigkeit auf. Zusammenfassend kann über Zellulosefilter folgendes festgestellt werden:

1. Filter, die eine hohe Luftdurchlässigkeit haben, weisen eine zu geringe Abscheideleistung auf und umgekehrt.
2. Der Widerstand der Filter nimmt mit der Dauer der Probenahme beträchtlich zu; dies ist teilweise auf die Belegung mit Staub, überwiegend jedoch auf Quellung des Materials (Säurequellung) zurückzuführen.
3. Gewichtskonstanz ist nur sehr schwierig und unter besonders aufwendigen Bedingungen zu erreichen.

3.31 Glasfaserfilter

Bei dieser Sachlage war zu prüfen, ob anderes Filtermaterial zur Staubabscheidung (und nachheriger Bleibestimmung) geeignet wäre. Bekannt war, daß in den USA zur Bestimmung des Bleis und anderer Staubbestandteile Glasfaserfilter angewendet worden sind, wobei dort allerdings die Probenahme 24 Stunden und länger dauerte. In der Bundesrepublik Deutschland sind gerade bei Beginn dieser Arbeiten von einer Herstellerfirma Glasfaserfilter, die im Verlauf der nächsten Monate noch mehrere Verbesserungen erfahren haben, auf den Markt gebracht worden. Die ersten dieser Faserfilter (Schleicher und Schüll Nr. 6 und Nr. 8) fusselten an den Rändern und waren auch sonst mechanisch wenig stabil, so daß sie nicht in Betracht kamen. Als geeignet haben sich dann die ein halbes Jahr später von der gleichen Firma gelieferten Glasfaserfilter mit der Bezeichnung Nr. 9 mit organischem Binder erwiesen, wie entsprechende Versuche gezeigt hatten. Die auf Grund dieser Vorversuche bestellte Lieferung eines größeren Postens befriedigte indessen ganz und gar nicht. Es war ein völlig anderes Material geliefert worden, als für die Eignungsprüfung verwendet worden war. Schließlich stellte sich heraus, daß die Herstellerfirma inzwischen das organische Bindemittel geändert hatte, mit dem die Vliese hergestellt werden. Die neuen Filter wiesen zwar eine bessere mechanische Stabilität auf, sie gaben aber beim Auslaugen mit Säure derart viel organisches Bindemittel in den Analysengang, daß eine Bleibestimmung nach der Dithizonmethode, bei der Chloroform als Lösungsmittel verwendet wird, unmöglich wurde. Das Bindemittel bildete mit dem Lösungsmittel und dem Wasser stabile Emulsionen, die selbst nach längerer Zeit nicht zerfielen. Erst eine dritte Lieferung von Glasfaserfiltern mit einem inzwischen auf unseren Wunsch wieder geänderten organischen Bindemittel befriedigte. Durch diesen Umstand war allerdings viel Zeit verloren gegangen. Die drei Filterarten, die bereits visuell Unterschiede aufweisen, sind in der Abbildung 5 wiedergegeben.

Die hier erkennbaren Unterschiede der Oberflächen hängen auch von der Herstellungsart der Vliese auf der Papiermaschine ab.

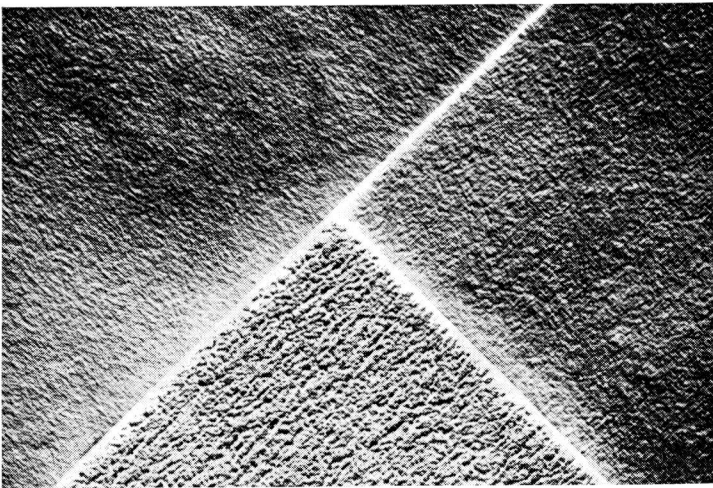


Abb. 5. Drei verschiedene Glasfaserfilter einer und derselben Bezeichnung im Entwicklungsstadium.

Ungeachtet der unterschiedlichen Oberflächen können Glasfaserfilter auch bei nahezu gleicher oder ähnlicher Struktur weitgehende Unterschiede aufweisen. Dies ist nicht weiter verwunderlich, wenn man ihre Herstellung genauer betrachtet. Die einzelnen Vorgänge, die zu Abweichungen führen, sind in der Hauptsache folgende:

1. Herstellung des Glasbades aus überwiegend mineralischen, also nicht chemisch reinen Stoffen; die Zusammensetzung der Schmelze einschließlich der Gangart bestimmt neben den physikalischen maßgeblich die chemischen Eigenschaften der Fibrillen. Da mineralische Stoffe erheblichen Schwankungen der Zusammensetzung unterliegen, muß nicht nur von Glashütte zu Glashütte, sondern auch von Charge zu Charge mit Unterschieden gerechnet werden.
2. Die Herstellung der Glasfaserwolle aus dem Schmelzfluß; sie bestimmt vor allem die Dicke der Fäden, die bis zu $0,1 \mu\text{m}$ heruntergehen kann.
3. Die Silikonisierung — hierdurch wird das Material überhaupt erst für die Staubabscheidung brauchbar — macht die Fibrillen hydrophob und elastisch, bringt aber organisches Material ein.
4. Herstellung der Folien auf Papiermaschinen unter Verwendung von organischen oder anorganischen Bindemitteln.
5. Abbrand organischer Verunreinigungen.
6. Zuschneiden der Papiere auf verschiedene Formen und Größen.

Nahezu alle diese Arbeitsgänge tragen zur Bildung spezifischer Merkmale bei; es ist daher damit zu rechnen, daß selbst kurzfristig nacheinander gelieferte Papiere einer und derselben Markenbezeichnung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

Außerdem ist zu beachten, daß die Herstellung von Glasfaserfiltern eine junge, kaum 30 Jahre alte Fertigung ist und die Herstellungsvorgänge sich auch heute noch in einem gewissen Entwicklungsstadium befinden. Während der Eignungsprüfung der dritten Lieferung der Glasfaserfilter Nr. 9 (Schleicher und Schüll) ist noch ein weiterer Hersteller von Glasfaservliesen in der Bundesrepublik Deutschland bekannt geworden, und zwar die Firma Gessner, Oberbruckmühl. Diese Firma bringt ihre Filter unter der Bezeichnung L 60 auf den Markt; nach Angabe der Firma werden diese Filter ohne Bindemittel erzeugt. Auch diese Folien sind in die Prüfungen einbezogen worden.

Da von vornherein feststand, daß zur Probenahme ein sehr hoher Luftdurchsatz erforderlich ist, haben wir unser Augenmerk auf Filter der Größe 20×25 cm gerichtet, mit denen auch die Mehrzahl der Bestimmungen durchgeführt worden ist.

3.311 Gewichte der Glasfaserfilter und ihre Abweichungen

Zur Bestimmung des Gewichtes der Filter und ihrer Standardabweichungen sind aus jeder Sendung jeweils 10 (mitunter auch 20) Stück stichprobenartig entnommen, gewogen, der Mittelwert gebildet und aus den Abweichungen vom Mittelwert die Standardabweichung nach der Formel

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

berechnet worden; hierbei bedeuten: σ die Standardabweichung, x_i das Gewicht des einzelnen Filters, \bar{x} den Mittelwert und n die Anzahl der gewogenen Filter.

Die Abweichungen der Filtergewichte voneinander zu kennen, ist deswegen wichtig, weil das Glasfasermaterial u. a. auch Blei enthält, das zu bestimmen war. Vorausgesetzt, daß das Glasfasermaterial je Gewichtseinheit gleiche Mengen an Blei enthält, werden in die zu untersuchenden Proben unterschiedliche Mengen der Verunreinigung eingebracht, wenn man, wie es in der Praxis üblich ist, von einer bestimmten gleichgroßen Filterfläche ausgeht. Zur Analyse wird ein halbes Filter aufgearbeitet und nicht 1 g Filtermaterial, das wesentlich umständlicher aus einem etwa 3,3 g (20×25 cm) wiegenden Filter abzunehmen wäre. Die Ergebnisse der Wägungen der lufttrockenen Filter gehen aus Anlage 1 hervor.

Die Gewichte einer Lieferung schwanken im allgemeinen nicht stark, ihre Standardabweichungen liegen noch unter 1 %; von Lieferung zu Lieferung lag der maximale Unterschied bei 10 %. Praktisch besagen diese Zahlen folgendes:

Mit dem Säureauszug eines halben Glasfaserfilters werden in den Analysengang etwa $15 \mu\text{g}$ Blei aus dem Filter eingebracht, die berücksichtigt werden müssen. Auf einer gleichgroßen Fläche scheiden sich aber bei einer einstündigen Probenahme und einem Luftdurchsatz von rund $80 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einem Bleigehalt der Außenluft von $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (niedrige Konzentration) $20 \mu\text{g}$ und bei einer Konzentration von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (hohe Konzentration) $400 \mu\text{g}$ Blei ab. Bei Bleikonzentrationen der Größenordnung von $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gerät man schon in die Nähe des Bereiches, der durch den Bleigehalt des Abscheidemediums naturgemäß vorgegeben ist. Wenn nun die Filtergewichte (und mithin die eingeschleppte Bleimenge) noch stark schwanken, dann liegt auch die Nachweisbarkeitsgrenze noch höher. Es ist sinnvoll, für ein bestimmtes Untersuchungsvorhaben gleich so viele Filter einer Fertigung zu bevorraten, daß die Durchführung des ganzen Programmes mit diesen Filtern gewährleistet ist.

3.312 Gewichtskonstanz der Glasfaserfilter

Zur Bestimmung der Bedingungen, unter denen Glasfaserfilter ein auf $1/10$ mg konstantes Gewicht annehmen, sind Trockenversuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt worden. Die Ergebnisse, die einen Mittelwert aus fünf Messungen darstellen, gehen aus der Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1
Gewichtsabnahme durch Trocknen unter verschiedenen Bedingungen.

| Filter- bezeichnung | Gewichtsabnahme und Schwankungsbreite in Prozent | | | | | |
|------------------------|--|---------------|---------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | 14 h/ Zimmer- temperatur | 2 h/ 50 °C | 2 h/ 75 °C | 2 h/ 105 °C | 14 h/ 105 °C | 24 h/ 105 °C |
| SS Nr. 9 | 0 | 0 | 0,07 | 0,13 | 0,15 | 0,007 |
| G. L 60 | 0,002 | 0,002 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,002 |

Konstantes Gewicht wird bereits beim Trocknen an der Luft über Nacht erreicht, bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ geben die Filter immer noch keine nennenswerten Mengen an Feuchtigkeit ab. Eine wesentliche Abgabe erfolgt erst bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$, nach 2 Stunden nahmen die Filter 0,13 und nach weiteren 14 Stunden 0,15 % ab, zusammen also 0,28 %. Bei einem so scharfen Trocknen wird die Oberfläche der Fasern ihrer natürlichen Feuchtigkeit beraubt, die Filter werden hydrophil und nehmen während des Wägens auf der Waage an Gewicht zu. Dies tritt nicht ein, wenn die Filter bei Zimmertemperatur getrocknet werden. Für die Trocknung der Proben

an der Luft spricht auch noch ein weiteres: Der natürliche Zustand des abgeschiedenen Aerosols bleibt weitestgehend erhalten, es treten auf jeden Fall keine so starken Veränderungen ein, wie sie beim scharfen Trocknen bei 105 °C über längere Zeit (z. B. durch Desorption unpolarer Stoffe) zu erwarten sind. Die bei diesen Bleibestimmungen gleichzeitig vorgenommenen Staubkonzentrationsmessungen sind deshalb nach Trocknen bei Zimmertemperatur vorgenommen worden, die Werte beziehen sich also auf lufttrockenen Staub.

3.313 Hydrophilie

Zur Prüfung, ob eventuell feucht gewordene Filter in nennenswertem Umfange Wasser festhalten, wurden luftgetrocknete, gewogene Filter mit Wasser stark besprüht und nach erneuter gleichartiger Trocknung zur Auswaage gebracht. Im Mittel hat nach dieser Behandlung die Gewichtszunahme bei beiden Filterarten (SS. Nr. 9 und G. L 60) 0,08 % \pm 0,02 % betragen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung weisen auf starke Hydrophobie der Glasfaserfilter hin, bei der Probenahme eventuell kapillar kondensierte Feuchtigkeit wird bereits bei Zimmertemperatur bis auf einen vernachlässigbar kleinen Betrag abgestoßen.

3.314 Luftdurchlässigkeit

Die Durchlässigkeit der beiden Glasfasersorten SS. Nr. 9 und G. L 60 sowie ihr Verlauf über 5 Stunden ist bereits in Abbildung 4 dargestellt worden. Sie beträgt unter den geschilderten Bedingungen (jedoch auch in Abhängigkeit von dem einzelnen Gerät) bei beiden Filtern etwa 98 m³/h. Bei Außenluftprobenahmen haben wir bei 24-Stunden-Messungen nur selten eine Veränderung des Luftdurchsatzes feststellen können. Abnahmen, die im Höchstfalle 10 % ausmachen, können gegebenenfalls mit Störungen durch den Staubbelaag erklärt werden. Mitunter konnte aber auch ein gegenüber dem Beginn erhöhter Luftdurchsatz registriert werden. Diese Feststellung läßt sich durch Änderung der Luftdurchlässigkeitseigenschaften des Filters selbst, das durch Verstopfen und Quellung nur dichter und mithin luftundurchlässiger werden kann, nicht erklären; sie könnte vielleicht mit einer durch Temperatur- und Stromspannungsänderung herbeigeführten Leistungssteigerung des Ansaugmotors zu erklären sein. Abnahmen des Luftdurchsatzes von 60 cbft/min auf 20 cbft/min, wie sie in der US-Literatur beschrieben werden, haben wir niemals beobachtet. Wir haben aber in einem Versuch festgestellt, daß beim Besprühen des Filters mit fein verteiltem Wasser (Vaporisateur) der Durchsatz infolge Verstopfung der Poren schnell auf Null abfällt. Daraus ist zu folgern, daß starke Abnahmen auch durch dichten Nebel möglich sind. Unsere einstündigen Proben sind mit regengeschützten Geräten an nebelfreien Tagen entnommen worden, eine Änderung der Durchlässigkeit ist hierbei nicht beobachtet worden.

3.315 Chemische Zusammensetzung

Bei der Desorption des Bleis mit Säure zur analytischen Bestimmung ist zu erwarten, daß auch ein bestimmter Teil des Glasfasermaterials in Lösung geht. Deshalb sind Säureauszüge von Glasfaserfiltern unter denselben Bedingungen, wie sie später bei der Desorption der Bleiprobe vorgenommen wurden, angefertigt und diese einer chemischen Analyse unterworfen worden. Zur Anfertigung des Säureauszuges wurde 1 g Glasfasermaterial mit 50 ml einer Mischung aus HNO₃ + HCl + H₂O im Verhältnis 1 : 1 : 1 zehn Minuten lang ausgekocht, abgenutzt

und fünfmal mit 20 ml 0,2 n-HNO₃ nachgewaschen. Das in Säure Gelöste wurde eingedampft und als Säurelösliches ausgewogen, der Rückstand nach Trocknung bei 105 °C bei 600 °C verglüht und als Glührückstand gewogen. Die in Säure löslichen sowie die in ihr unlöslichen Anteile wurden chemisch analysiert, wobei der unlösliche Rückstand zunächst durch einen entsprechenden Aufschluß in Lösung gebracht wurde (Tab. 2).

Tabelle 2
Säurelösliches und Glührückstand des in Säure Unlöslichen aus 1 g luftgetrocknetem Glasfasermaterial.

| | Säurelösliches mg | Glührückstand des Unlöslichen |
|----------------------------|----------------------|----------------------------------|
| Schleicher u. Schüll Nr. 9 | 62,9 | 864,2 |
| Gessner L 60 | 52,9 | 862,8 |

Die säurelöslichen Anteile wurden wie folgt analysiert:

Gelöste Kieselsäure — SiO₂: mit HCl abgedampft, ausgewogen, nach Abrauchen mit HF als Gewichts Differenz ausgewogen.

| | |
|---|-----------------------------------|
| Eisen, Fe ₂ O ₃ : | photometrisch mit Thioglykolsäure |
| Aluminium, Al ₂ O ₃ : | gravimetrisch als Oxid |
| Barium, Ba: | gravimetrisch als Sulfat |
| Kalzium, Ca: | titrimetrisch mit Oxalsäure |
| Magnesium, Mg: | mit Komplexon |
| Kalium, K: | flammenphotometrisch |
| Natrium, Na: | flammenphotometrisch |
| Blei, Pb: | mit Dithizon |
| Zink, Zn: | mit Dithizon |
| Kupfer, Cu: | mit Zinkdibenzylthiocarbamat |
| Thallium, Tl: | mit Dithizon |
| Wismut, Bi: | mit Dithizon |

Im Glührückstand des Säureunlöslichen sind die genannten Stoffe nach derselben Methode bestimmt worden, außerdem noch Bor als Kalziumborat nach Überdestillieren mit Methylalkohol und Auffangen in einer Ca²⁺-Lösung.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse gehen aus den nachstehenden Tabellen 3 und 4 hervor.

Für die Ergebnisse der Bleibestimmung ist wichtig, welche relativen Mengen an Störstoffen in die Analyse eingebracht wurden. 1 g Glasfaserfilter entspricht etwa einer Fläche von einem Drittel Filter, auf dem bei einstündiger Probenahme zwischen 6 und 260 µg Blei angereichert werden (siehe Seite 11). Berücksichtigt man den Blindwert und die Schwankungsbreite der analytischen Bestimmung, so wird allein die aus dem Glasfasermaterial in die Analyse gelangende Bleimenge ausreichen, um bei sehr niedrigen Bleikonzentrationen der Außenluft (unter 0,5 µ/m³) eine genaue analytische Bestimmung wegen Unterschreitung der Nachweisbarkeitsgrenze unmöglich zu machen. Im Säureunlöslichen sind noch etwa 30 µg Blei je Gramm Glasfasermaterial, d. h. etwa die dreifache Menge des Löslichen, enthalten; würde man einen Aufschluß des gesamten Filters vornehmen, so würde an Blei das Vierfache des Säureaufschlusses in die Analyse gelangen, der

Tabelle 3
Bestandteile des Säurelöslichen aus 1 g Glasfaserfilter.

| | | Stoffmenge in mg | |
|---------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------|
| | | Schleicher und Schüll Nr. 9 | Gessner L 60 |
| gelöste Kieselsäure | SiO ₂ | 3,9 | 5,5 |
| Eisen | Fe ₂ O ₃ | 1,2 | 1,2 |
| Aluminium | Al ₂ O ₃ | 7,3 | 9,2 |
| Barium | Ba | 1,6 | 3,4 |
| Kalzium | Ca | 12,5 | 13,2 |
| Magnesium | Mg | 3,9 | 2,8 |
| Kalium | K | 6,6 | 8,2 |
| Natrium | Na | 5,3 | 7,1 |
| Blei | Pb | 0,010 | 0,012 |
| Zink | Zn | 1,2 | 1,0 |
| Kupfer | Cu | 0,020 | 0,010 |
| Thallium | Tl | — | — |
| Wismut | Bi | — | — |

Tabelle 4
Bestandteile im Glührückstand des Säureunlöslichen aus 1 g Glasfaserfilter.

| | | Stoffmenge in mg | |
|-------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------|
| | | Schleicher und Schüll Nr. 9 | Gessner L 60 |
| Kieselsäure | SiO ₂ | 546,0 | 588,0 |
| Borsäure | BO ₃ | 93,0 | 88,7 |
| Eisen | Fe ₂ O ₃ | 3,6 | 4,3 |
| Aluminium | Al ₂ O ₃ | 31,5 | 38,0 |
| Barium | BaO | 40,9 | 47,0 |
| Kalzium | CaO | 12,2 | 10,4 |
| Magnesium | MgO | 6,3 | 6,6 |
| Kalium | K | 14,7 | 11,0 |
| Natrium | Na | 45,7 | 53,0 |
| Blei | Pb | 0,029 | 0,032 |
| Zink | Zn | 22,0 | 19,7 |
| Kupfer | Cu | 0,025 | 0,018 |
| Thallium | Tl | — | — |
| Wismut | Bi | — | — |

Blindwert und mithin auch die Nachweisbarkeitsgrenzen würden sich damit wesentlich erhöhen. Thallium und Wismut, die unter den später angegebenen Analysenbedingungen vom Blei nicht unterschieden werden, sind im Glasfasermaterial nicht enthalten. Mit diesen beiden Metallen ist im Staub der atmosphärischen Luft nicht zu rechnen. Eisen und Aluminium sowie die Erdalkalimetalle, die in die Analyse in Mengen der Größenordnung von Gramm (d. h. dem Hundert- bis Tausendfachen des Bleis) gelangen, müssen durch geeignete Tarnmittel

zurückgedrängt werden, ebenso Zink. Die Alkalimetalle stören die Analyse nicht, sie werden sogar noch in nicht unbeträchtlichen Mengen dazugegeben.

4. Bleibestimmung

Bei der Wahl der Methode für die Bestimmung kleiner Bleimengen in der atmosphärischen Luft war vor allem zu bedenken, daß die Arbeitsvorschrift bei absoluter Zuverlässigkeit so einfach sein muß, daß sie in jedem physikalisch-chemischen Laboratorium ausgeführt werden kann. Als eine solche hat sich die photometrische Bestimmung mit Dithizon, und zwar das Einfarbenverfahren, erwiesen. Andere Methoden der Bestimmung von Luftblei, wie die spektrographische, die turbidimetrische und die polarographische, erfordern einen größeren Aufwand und andere Probenahmebedingungen.

4.1 Spektralphotometrische Analyse des Bleidithizonats

Die Bestimmung von Blei nach der Dithizonmethode beruht darauf, daß Blei mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CS \cdot NN \cdot NN \cdot C_6H_5$) eine in organischen Lösungsmitteln lösliche, stark rot gefärbte Verbindung von Bleidithizonat $Pb(HDz)_2$ bildet, das sich photometrisch bestimmen läßt. Die Farbintensität der $Pb(HDz)_2$ -Lösung entspricht einer bestimmten Konzentration; das LAMBERT-BEERSche Gesetz, d. h. Linearität der Extinktion gegen die Konzentration, ist im Bereich von 0 bis $80 \mu g$ Pb je 25 ml erfüllt. Außer mit Blei bildet Dithizon (H_2Dz) auch mit anderen Metallen Dithizonate. Durch Wahl geeigneter Arbeitsbedingungen, wie Zugabe von Komplexbildnern (Verhinderung des Ausfällens drei- und mehrwertiger Metalle), Reduktionsmitteln und Puffern, vor allem aber Extraktion in einem engeren pH-Bereich, läßt sich die Reaktion für Blei weitgehend spezifisch gestalten. Wismut und Thallium können, wie bereits erwähnt, nach diesem Verfahren nicht vom Blei unterschieden werden.

Als einzelne Arbeitsgänge seien hier aufgeführt:

1. Probenahme, d. h. Anreicherung einer bestimmten Menge bleihaltigen Staubes.
2. Vorbereitung der Probe zur Analyse: Ablösung des Bleistaubes vom Filter und Trennen vom Unlöslichen.
3. Analyse: Extraktion des Bleis als $Pb(HDz)_2$ mit einem geringen Überschuß an H_2Dz , Auswaschen des Dithizonüberschusses und photometrische Bestimmung.

Die exakte Ausführung der Analyse bedarf einer gewissen Einarbeitung, auf besondere Sauberkeit des Arbeitsplatzes ist ferner zu achten. Die zur Analyse verwendeten Glasgefäße, wie Schütteltrichter, Nutschen u. a., müssen vor Gebrauch mit Salpetersäure und Chloroform gereinigt und mit Wasser nachgespült werden; hierfür ist ausschließlich doppelt destilliertes Wasser zu verwenden.

Es empfiehlt sich, die einmal für Bleibestimmungen verwendeten Geräte diesen vorzubehalten, bei serienmäßigen Analysen sollen immer wieder dieselben Schütteltrichter verwendet werden.

Bevor auf die genaue Arbeitsvorschrift (Probenahme und Analyse) eingegangen wird, soll noch über einige Untersuchungen berichtet werden, die vor bzw. im Verlauf der Arbeiten zur Ermittlung der am besten geeigneten Bedingungen, zum Teil aber auch zur Vereinfachung der Analyse, durchgeführt wurden.

Die Absorptionsbande der $\text{Pb}(\text{HDz})_2/\text{CHCl}_3$ -Lösung zeigt Abbildung 6 (Spektralphotometer Zeiss, 1 cm Schichtdicke).

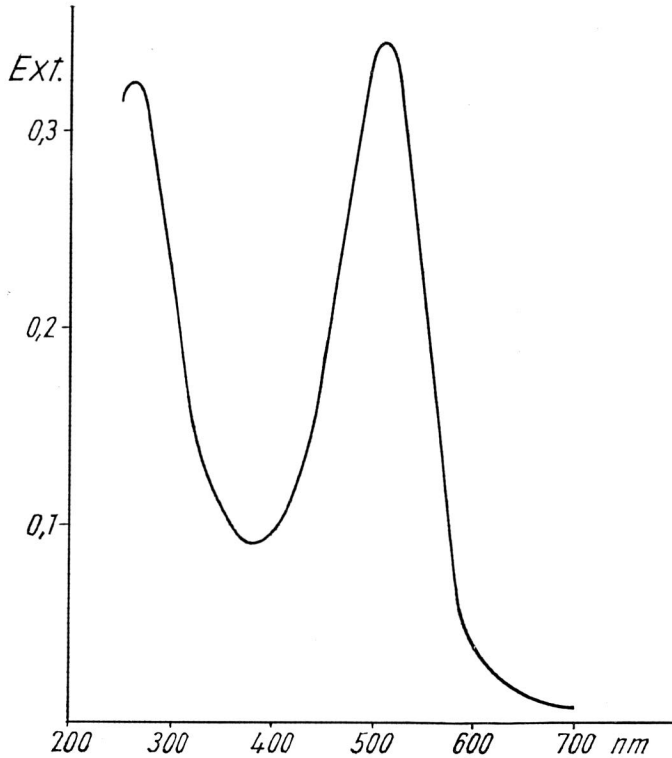


Abb. 6. Spektralphotometrische Analyse von $\text{Pb}(\text{HDz})_2/\text{CHCl}_3$.
Spektralphotometer Zeiss.

Nach dem Ergebnis der spektralphotometrischen Analyse liegt im sichtbaren Bereich eine starke, ziemlich enge Absorptionsbande mit einem Maximum um 515 nm; für das Elko II-Photometer hat sich die Verwendung des Filters S 51 empfohlen, das karminrotes Licht dieses Bereiches am stärksten durchläßt. Neben diesem Filter ist bei einer großen Anzahl von Serien auch noch das Filter S 53, das etwas längerwelliges Licht passieren läßt, gleichzeitig eingesetzt worden. Den Vergleichsmessungen mit S 51 und S 53 lag die Vermutung zugrunde, daß die mit S 53 gemessenen Extinktionen weniger streuen würden als diejenigen mit S 51. Diese Annahme erwies sich allerdings als irrig: Da die Extinktionen mit S 53 niedriger als mit S 51 lagen, die Streuungen sich aber als gleich groß erwiesen, lag kein Grund vor, das S 53-Filter dem S 51-Filter vorzuziehen.

4.2 pH-Bereich der Bleiextraktion

Zur Ermittlung des günstigsten pH-Bereiches, in dem sich Bleidithizonat bildet (und gleichzeitig zersetzt), haben wir gleiche Mengen von nach unserer Vorschrift hergestelltem $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ mit Pufferlösungen verschiedenen pH-Wertes von 7 bis 12,5 geschüttelt; nach Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Schichten getrennt und das Bleidithizonat unter Anwendung von vier verschie-

denen Filtern im Elko II photometriert. Dem Diagramm (Abb. 7) ist zu entnehmen, daß das Bleidithizonat in Chlorform zwischen pH 10 und 11 am beständigsten ist und daß auch im Bereich der benachbarten pH-Einheiten die Beständigkeit noch befriedigt. Will man mit nur einmaligem Ausschütteln extrahieren, so müßte man im Maximum arbeiten. Bei dem hier empfohlenen Verfahren mit dreimaligem Ausschütteln ist indessen auch der Bereich zwischen pH 9 und 10 günstig, zumal in diesem noch nicht allzu alkalischen Bereich wesentlich weniger Dithizon von der wäßrigen Phase aufgenommen wird. Nach dem Ergebnis dieses Versuches empfiehlt es sich, bei einem pH-Wert zwischen 9,2 und 9,5 auszuschütteln.

Bei einem pH-Wert von mehr als 11 beginnt $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ sich zu zersetzen, das Auswaschen des überschüssigen zur Extraktion verwendeten H_2Dz soll deshalb bei einem nicht zu hohen pH-Wert erfolgen.

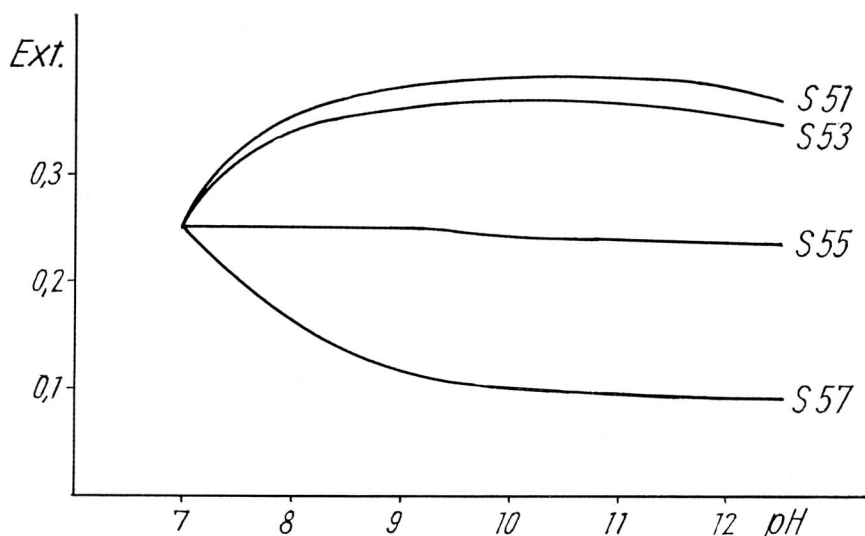


Abb. 7. Beständigkeit des Bleidithizonats bei verschiedenen pH-Werten.

4.3 Einfache bzw. doppelte Extraktion

Falls größere Mengen Fremdionen, insbesondere höherwertige Kationen, vorhanden sind, die sowohl durch das Glasfasermaterial als auch durch den Staub der Luft in die Analyse gelangen, wird in der Literatur häufig empfohlen, das nach der ersten Extraktion gewonnene $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ mit Salpetersäure zu zerlegen und nochmals auszuschütteln. Diese Maßnahme kommt praktisch einer Reinigung des Bleidithizonats gleich, denn sie bewirkt die Abscheidung eventuell vorhandener, mit dem Dithizon extrahierter mehrwertiger Kationen. Unsere ersten Bestimmungen haben wir auch in dieser Weise (zwei Extraktionen) vorgenommen. Es lag aber der Gedanke nahe, die Analyse, wie sie auch in den Einheitsverfahren der Wasseranalyse beschrieben wird, auf eine Extraktion zu beschränken. Entsprechende Versuche ergaben zwar bei doppelter Extraktion eine etwas geringere mittlere Extinktion als bei einmaliger, die Standardabweichung — und darauf kommt es bei der Beurteilung der Analysengüte an — blieb aber in derselben Größenordnung. Ein Beispiel dieser Art ist in Anlage 2 wiedergegeben. Wenn die höhere Extinktion der ersten Extraktion selbst auf geringe Spuren von

Verunreinigungen zurückzuführen wäre, so spielt das hier keine wesentliche Rolle, denn die Eichkurve wird auf dieselbe Weise und mit den gleichen Verunreinigungen angefertigt.

4.4 pH-Bereich des Auswaschens von überschüssigem Dithizon

Zur Prüfung dieser Frage wurden reine Dithizon/Chloroformlösungen jeweils einmal mit Waschlösungen verschiedenen pH-Wertes geschüttelt und die noch in der organischen Phase verbliebene Färbung unter Verwendung verschiedener Filter photometriert. Wie zu erwarten war, ging Dithizon um so leichter in die wäßrige Phase über, je höher der pH-Wert war.

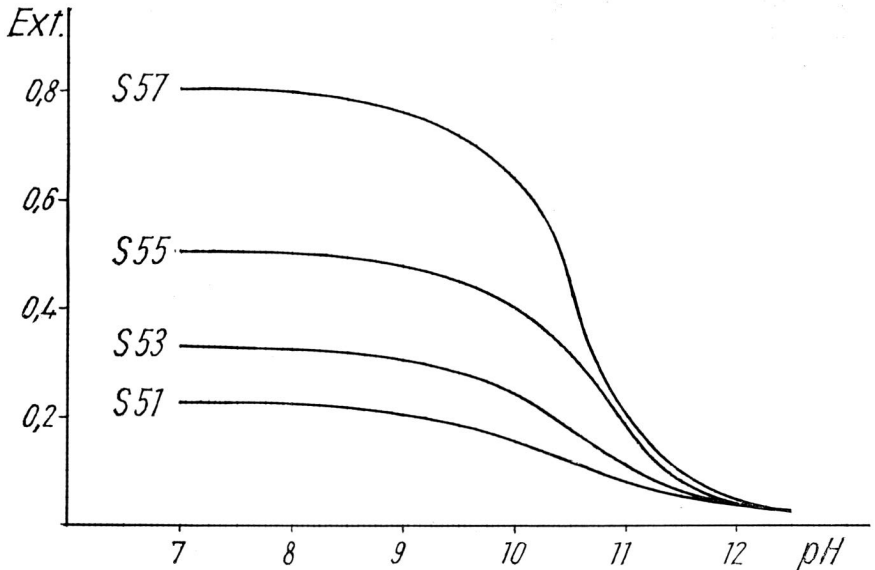


Abb. 8. Verbleibende Extinktion nach einmaligem Ausschütteln einer $H_2Dz/CHCl_3$ -Lösung mit Waschlösungen verschiedenen pH-Wertes. Ausgangslösung: 10 ml 75 μ Mol H_2Dz . Waschlösung nach Vorschrift mit Ammoniumcitrat bzw. Ammoniak eingestellt.

Auf der anderen Seite setzt die Zerlegbarkeit des $Pb(HDz)_2$ im stark alkalischen Bereich eine Grenze (siehe auch Abb. 8); unsere Waschlösung hatte einen pH-Wert von 11,2. Man muß allerdings wiederholt ausschütteln, um alles überschüssige Dithizon aus der Lösung herauszuholen.

4.5 Engerer pH-Wert des Auswaschens

Auf Grund der beiden vorhergehenden Versuche ist halbquantitativ festgestellt worden, daß der Auswaschbereich des überschüssigen Dithizons sich zwischen pH 10 und etwa 12 bewegen sollte. Zur Einengung dieses Bereichs haben wir nochmals eine Reihe von Versuchen angestellt, in denen eine vorgegebene Dithizon/Chloroformlösung mehrmals mit Waschlösungen verschiedener pH-Werte ausgeschüttelt wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Abbildung 9 wiedergegeben.

Dem Diagramm ist folgendes zu entnehmen: Mit einer Waschlösung vom pH-Wert zwischen 11 und 11,5 verbleibt nach dreimaligem Ausschütteln nur eine

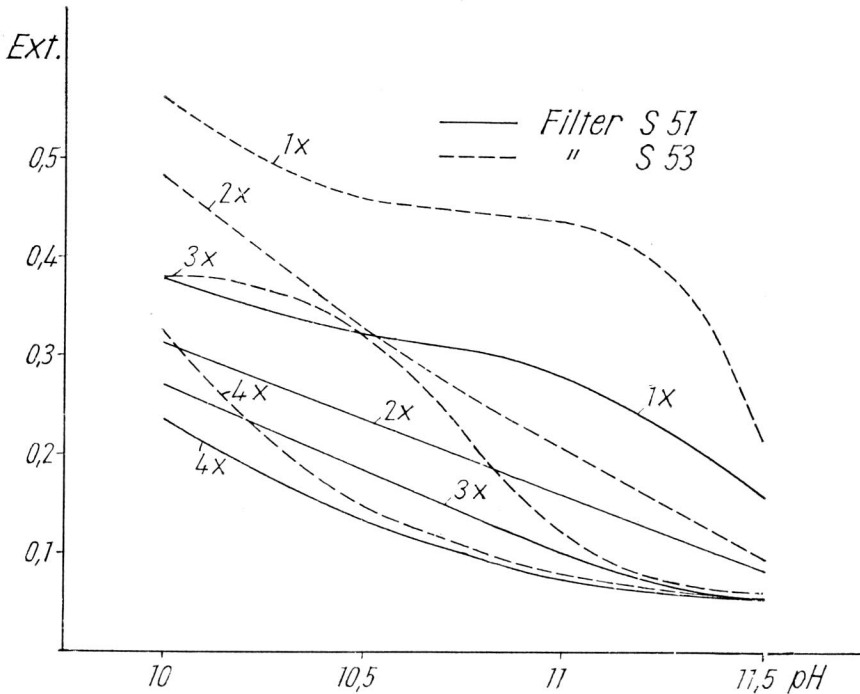


Abb. 9. Verbleibende Dithizon-Extinktion nach mehrmaligem Ausschütteln mit Waschlösungen verschiedener pH-Werte.

geringe Extinktion, die durch weiteres Ausschütteln nicht mehr wesentlich abnimmt; als den niedrigsten und mithin günstigsten pH-Wert, bei dem Ausschüttelungen vorgenommen werden können, sehen wir einen Wert von 11,2 an, auf den unsere Waschlösungen eingestellt werden.

4.6 Häufigkeit der Auswaschungen

Versuche, Waschungen mehr als dreimal vorzunehmen (bis zu siebenmal), ergaben, daß mit einer Waschlösung vom pH-Wert 11,2 nahezu ein Minimum der verbleibenden Dithizonextinktion erreicht wird. Mehr als dreimal auszuwaschen, ist nicht erforderlich.

4.7 Variationen der Tarn- und Waschlösungen

Zur Prüfung, inwieweit andere Tarn- und Waschlösungen wirksam sind, ist ihre chemische Zusammensetzung variiert worden, mit dem Ergebnis, daß diese Lösungen der Waschlösung vom pH-Wert 11,2 höchstens gleichwertig, keineswegs aber ihr überlegen waren. Allerdings muß eingeräumt werden, daß die Tarnlösung II (Seite 21) nicht besonders haltbar ist und bei Zersetzung, die visuell leicht daran zu erkennen ist, daß sie sich leicht gelb bis tief gelb färbt, erneuert werden muß.

4.8 Reinigung von Dithizon

Häufige Hinweise der Literatur, wonach das Dithizon vor Gebrauch einer Reinigung unterworfen werden muß, stammen vermutlich noch aus einer Zeit, in der Dithizon in dem heute üblichen Reinheitsgrad nicht im Handel war. Ana-

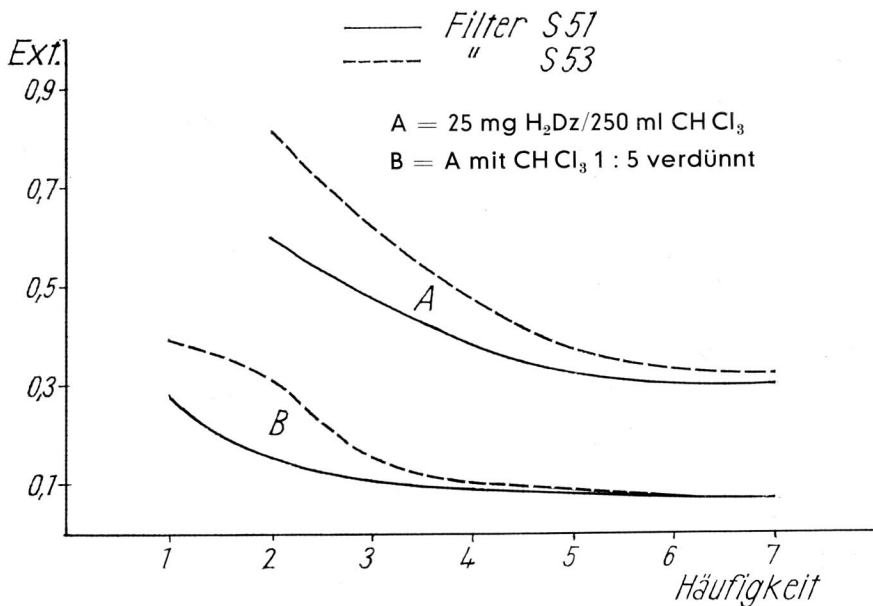


Abb. 10. 10 ml H₂Dz/CHCl₃-Lösung mit 10 ml KCN-Waschlösung von pH 11,2 wiederholt ausgeschüttelt.

lytische Bestimmungen von bekannten Bleimengen mit ungereinigtem Dithizon der Firma Merck haben keine höheren Streuungen der Werte ergeben als die mit gereinigtem Dithizon; das sehr umständliche Reinigen des Dithizons ist demnach überflüssig.

5. Arbeitsvorschrift für die analytische Bleibestimmung

Auf Grund der beschriebenen Erkenntnisse und Untersuchungen wird folgende Arbeitsvorschrift angegeben:

5.1 Probenahme

Das lufttrockene (bzw. nach Wunsch bei 105 °C getrocknete) Glasfaserfilter, das man zweckmäßigerweise mit einer Nummer versieht, wird in die 20 × 25 cm-Halterung des High Volume Sampler so eingelegt, daß es gegenüber der Auflage nicht verkantet ist. Nach dem Einschalten des Ansaugmotors wird der Durchsatz am Rotameter abgelesen und die Anfangszeit notiert. Während der Probenahme, die stets eine Stunde betrug, ist die Ablesung insbesondere bei längerer Dauer zu wiederholen, unbedingt jedoch bei Beendigung der Probenahme. Nach erfolgter Probenahme wird zur Vermeidung von Staubverlusten während des Transports das Filter mit der Staubseite nach innen gefaltet, die Probe wird in einem staubgeschützten Behälter aus Kunststoff aufbewahrt. Die Kanten der Staubschicht sollen scharf sein, anderenfalls besteht die Gefahr, daß der Staub bei der Teilung der Filter nicht gleichmäßig aufgeteilt wird. Eine scharfe Kante der Staubprobe erhält man dadurch, daß man auf den Rand der Filterunterlage einen 1 cm-Klebestreifen aufbringt. Als Filter eignen sich nach den bisherigen Untersuchungen Glasfaserfilter Nr. 9 der Firma Schleicher und Schüll sowie L 60 der Firma Gess-

ner und Co. Aus der Gewichtszunahme des Filters (Trocknung wie vor der Probenahme) sowie dem mittleren Luftdurchsatz errechnet sich die Staubkonzentration.

5.2 Vorbereitung der Probe zur Analyse

Reagenzien

Salpetersäure 1:1 (halbkonzentriert; konz. Salpetersäure 65%ig wird mit einem gleichen Volumenteil Wasser verdünnt.

Salpetersäure 0,2 n; 15 ml konz. Salpetersäure 65%ig mit Wasser auf 1000 ml auffüllen.

Ammoniumcitrat-Lösung: 50 g Ammoniumcitrat werden in 250 ml Wasser aufgelöst, 10 ml dieser Lösung enthalten 2 g NH_4 -Citrat.

Das Filter wird symmetrisch geteilt, die eine Hälfte wird zur Dokumentation, gegebenenfalls Kontrollbestimmung oder zur Bestimmung noch nachträglich als wichtig erkannter Bestandteile aufbewahrt, die andere Hälfte für die Blei- (und gegebenenfalls andere) Bestimmungen aufgearbeitet. Die zur Aufarbeitung gelangende Glasfaserhälfte wird in ein Becherglas von 400 ml gebracht, mit 50 ml halbkonzentrierter Salpetersäure übergossen und unter häufigerem Umrühren 10 min lang aufgeköcht. Hierbei bildet das Glasfasermaterial einen halbkonsistenten Brei, der sich mit dem Glasstab noch gut umrühren läßt. Das Blei sowie ein Teil des Staubes gehen in Lösung; der Becherinhalt wird heiß durch eine zuvor mit Salpetersäure wiederholt ausgekochte Fritte G 2 stark abgenutscht, fünfmal heiß mit 20 ml 0,2 n-Salpetersäure und etwas heißem Wasser nachgewaschen; nach Erkalten wird das Filtrat in einen 250 ml-Meßkolben übergeführt, mit 10 ml Ammoniumcitratlösung (= 2 g) versetzt und bis zur Marke aufgefüllt.

5.3 Bleianalyse

Reagenzien

Ammoniak konz. 25%ig

Tarnlösung I:

100 g KCl und

25 g Hydroxylaminhydrochlorid

mit 200 ml Wasser und 10 ml konz. HCl versetzt, unter schwachem Erwärmen auflösen und nach dem Erkalten auf 500 ml auffüllen. Die stark saure Lösung ist längere Zeit haltbar.

Tarnlösung II:

5,0 g KCN

14,0 g K_2CO_3

5,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und

2,5 g Ammoniumnitrat

in 100 ml Wasser lösen. Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren und nur wenige Tage haltbar. Zersetzungen erkennt man an der Gelbfärbung.

Chloroform für Dithizonbestimmungen

Chloroform p. a.

Das käufliche Chloroform p. a. ist häufig sauer.

Zur Reinigung werden 500 ml CHCl_3 mit 30 ml konz. Ammoniak versetzt und stark geschüttelt, die abgetrennte Chloroformphase wird zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks zweimal mit Wasser gewaschen.

Dithizon/Chloroformlösung

25 mg Dithizon p. a. Merck werden in 250 ml Chloroform gelöst, hierzu wird „Chloroform für Bestimmungen mit Dithizon“ verwendet.

Bleistandardlösung

1,599 g Bleinitrat p. a. (entspricht 1 g Blei)

werden in einem 1 l-Meßkolben unter Zugabe von 1 ml konz. HNO_3 in Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt.

Bleieichlösungen

20 ml der Standardlösung werden auf 1000 ml aufgefüllt (Verdünnung 1 : 50), die verdünnte Lösung nochmals 1 : 10 verdünnt. Die beiden Eichlösungen enthalten 20 bzw. 2 μg Blei im ml.

Geräte:

Elektrisches pH-Meter

Elko II, 1 cm-Küvette, Filter S 51.

50 ml der vorbereiteten Probe, die zwischen 7 und 80 μg Blei enthalten soll, werden in ein Becherglas von 200 ml gegeben, mit 5 ml Tarnlösung I versetzt und mit einigen Tropfen konzentriertem Ammoniak auf pH zwischen 8 und 9 gebracht; danach werden 5 ml Tarnlösung II (pH 10) zugegeben und der pH-Wert mit Ammoniak (konz.) auf pH 9,2 bis 9,5 eingestellt (elektrisches pH-Meter). Diese Mischung wird nach Überführen in einem 200 ml-Schütteltrichter auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt, sodann mit 2 ml Dithizonlösung versetzt und 20 s kräftig geschüttelt. Die angegebene Dauer der Ausschüttelung ist genau einzuhalten. Bei Anwesenheit von relativ viel Blei färbt sich die smaragdgrüne Dithizonlösung intensiv rot. Ist jedoch bereits ein geringer H_2Dz -Überschuß vorhanden, so ergibt sich eine aus beiden Farben resultierende Mischfarbe. Nach Teilung der Phasen wird das Bleidithizonat in einen zweiten Schütteltrichter abgelassen und die wäßrige Phase mit Chloroform nachgespült. Die Ausschüttelung wird so lange wiederholt, bis die smaragdgrüne Farbe bestehen bleibt. Es ist jedoch darauf zu achten, daß der Dithizonüberschuß möglichst gering ist. In der Regel wird die Ausschüttelung nach dem dritten Mal beendet sein.

Die gesammelten Einzelauszüge, die nicht mehr als 20 ml betragen sollen, werden zur Auswaschung des überschüssigen Dithizons mit 10 ml Waschlösung versetzt; nach 20 s Schütteln und Teilung der Phasen wird erneut abgetrennt. Die wäßrige, alkalische Phase nimmt das überschüssige H_2Dz auf und färbt sich dabei leicht gelb. Der Waschvorgang ist nach dreimaliger Wäsche fast immer vollständig, das letzte Washwasser muß nahezu farblos sein. Das gewaschene karminrote Bleidithizonat wird über ein Faltenfilter, in dem etwas getrocknetes Natriumsulfat vorgelegt wird, in einem 25 ml-Meßkolben übergeführt und nach Auffüllen mit Chloroform bis zur Marke unter Verwendung einer 1 cm-Küvette und Filter S 51 im Elko II photometriert. Wegen der Flüchtigkeit des Chloroforms empfiehlt es sich, die Küvetten mit einem Deckel zuzudecken. Der Blindwert der Küvetten darf bei Vertauschen keine Anzeige ergeben. Von dem so gewonnenen Extinktionswert müssen noch der Blindwert der Reagenzien und der Blindwert des Glasfaserfilters abgezogen werden; nach Abzug erhält man durch Multiplikation mit dem Eichfaktor (Multiplikationsfaktor = 80,6) die Bleimenge, die in 50 ml aus 250 ml enthalten ist. Durch weitere Multiplikation mit 5 und mit 2 erhält man die gesamte Bleimenge, die sich auf dem ganzen Filter niedergeschlagen hat; aus dieser wird durch Division mit dem Luftvolumen in m^3 die Bleikonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ berechnet.

Liegen die Bleigehalte in dem zur Ausschüttelung verwendeten Teilvolumen von 50 ml zu niedrig, d. h. unter $7 \mu\text{g}$, so ist die Bestimmung mit 100 ml zu wiederholen. In der Regel wird das aber nicht erforderlich sein, denn eine Menge von $7 \mu\text{g}$ Blei entspricht unter den vorgegebenen Arbeitsbedingungen (80 m^3 Luft innerhalb einer Stunde) einer relativ niedrigen Luftbleikonzentration von $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bei längerer Probenahmezeit hat man zur Analyse von einem geringeren Teilvolumen auszugehen. In allen Fällen ist besonders zu berücksichtigen, daß der Blindwert des Glasfaserfilters von dem in die Analyse eingebrachten Teilvolumen abhängig ist.

5.4 Eichkurve

Zur Feststellung des Richtungsfaktors wurde nach der obigen Vorschrift zunächst eine Kurve mit reinen Bleilösungen (theoretischer Richtungsfaktor) angefertigt, sodann eine weitere mit Zugabe von Glasfaserfilter. Während die Bestimmung der reinen Bleilösung direkt nach der Analyse vorgenommen wurde, wurden diejenigen mit Glasfaserfilter wie die Probenvorbereitung behandelt, d. h. die vorgelegte Bleimenge wurde zunächst nach Vorschrift mit einem halben Glasfaserfilter 10 min gekocht usw. Die Werte für den Eichfaktor von 79,4 und 80,6 stimmen ohne und mit Glasfaserfilter sehr gut überein, verbindlicher Eichfaktor, der für die gesamte Analyse zutrifft, ist 80,6. Die einzelnen Werte der Eichkurven ohne Glasfaserfilter gehen aus Anlage 3 hervor, die mit Glasfaserfilter aus Anlage 4.

5.5 Reagenzienblindwert

Blei ist nahezu in allen chemischen Verbindungen enthalten, so auch in den bei diesen Untersuchungen verwendeten Reagenzien, aber auch in den Gefäßen. Bei nacheinander bestimmten Reagenzienblindwerten fiel die Extinktion von zunächst etwa 0,038 (erste Bestimmung) über 0,030, 0,024 bis auf etwa 0,016. Der niedrigste Reagenzienblindwert, der jemals erhalten wurde, lag bei 0,012. Eine Verdoppelung der gesamten Reagenzienmenge bringt keinen höheren Extinktionswert. Dies läßt vermuten, daß der Blindwert der Reagenzien überwiegend aus dem Glas der Gefäße stammt. Außerdem ist gefunden worden, daß die Reagenzienblindwerte stark ansteigen, wenn mit den Geräten einige Tage keine Bestimmungen mehr durchgeführt worden waren. In dieser Zeit hatte das Blei des Glases Gelegenheit, bis an die Oberfläche zu diffundieren.

Die Extinktion der dritten nacheinander mit denselben Gefäßen vorgenommenen Blindbestimmung liegt gewöhnlich bei einem Wert von $0,020 \pm 10\%$, mit dem sehr gut zu arbeiten ist. Es kann daher ohne weiteres verlangt werden, daß vor der Vornahme der Bestimmungen der Blindwert auf diesen Wert sinkt. In Anlage 3 — Blatt 1 — sind einige gemessene Blindwerte enthalten, deren Mittelwert 0,019 (Extinktion) beträgt.

5.6 Blindwert aus dem Glasfasermaterial

Die Bestimmung des Blindwertes, der durch die Bleieinschleppung aus der Glasfaser resultiert, haben wir auf zweierlei Art vorgenommen; einmal dadurch, daß nach Vorschrift ein halbes Filter mit Säure ausgekocht und von dem Extrakt ein aliquoter Teil auf Blei analysiert wurde; zum anderen wurde der gesamte, in gleicher Weise gewonnene Extrakt von 1 g Glasfaserfilter analysiert. Die Einzelergebnisse der aliquoten Teile sind in Anlage 4 enthalten, die von 1 g Glasfaserfilter in Anlage 6. Die auf diesem Wege gefundenen Werte stimmen für die Filter Nr. 9 (Schleicher und Schüll) mit 10,5 und $10,5 \mu\text{g}$ Pb je g Filter sogar theoretisch überein. Ein halbes Filter enthält mithin $17,6 \mu\text{g}$ säurelösliches Blei. Diese Blei-

menge wird also bei der Aufarbeitung eines halben Filters in die Analyse gebracht. Zur Bestimmung werden aber nur 50 ml von 250 ml oder andere aliquote Teile genommen, worauf schon hingewiesen wurde.

Der Gesamtblindwert (Extinktion) ergibt sich also:

| | |
|---|----------------|
| aus den Reagenzien und Gefäßen zu | 0,019 |
| aus der Glasfaser bei 50 ml aus 250 ml zu | 0,041 |
| | zusammen 0,060 |

Bei Verwendung zur Analyse von 100 aus 250 ml verdoppelt sich der Blindwert der Glasfaser, bei 25 aus 250 ml beträgt er nur die Hälfte (siehe auch Anlage 5).

Glasfaserfilter L 60 der Firma Gessner enthielten nach unseren Feststellungen je g Material mit 12,2 μg etwas mehr Blei als die Filter Nr. 9, sie sind aber ebenso wie diese zur Probenahme geeignet (vgl. Anlage 6).

5.7 Nachweisgrenze

Die Berechnung der Nachweisgrenze wurde aus dem Blindwert der Gesamtanalyse (siehe Abschnitte 5.5 und 5.6) und dessen Standardabweichung vorgenommen, wobei die Grenze mit $\bar{x} + 3\sigma$ angesetzt wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchung gehen im einzelnen aus Anlage 5 hervor, Tabelle 5 enthält die wesentlichen Werte.

Tabelle 5
Nachweisbarkeitsgrenze bei Entnahme aliquoter Teile aus 250 ml Inhalt.
1/2 Glasfaserfilter Schleicher und Schüll Nr. 9.

| Entnommen | 25 ml = 1/10 | 50 ml = 1/5 | 100 ml = 2/5 |
|---|--------------|-------------|--------------|
| Mittlere Extinktion \bar{x} | 0,042 | 0,060 | 0,088 |
| Standardabweichung von \bar{x} | 0,0058 | 0,0076 | 0,0104 |
| Nachweisbarkeitsgrenze | | | |
| Extinktion | 0,060 | 0,083 | 0,138 |
| μg Blei | 4,8 | 6,7 | 11,1 |
| μg Blei in 250 ml | 48,0 | 33,5 | 27,7 |
| μg Pb/m ³ bei 80 m ³ /h und Probenahme 1 h | 1,2 | 0,8 | 0,7 |

Bei Entnahme von 50 ml aus 250 ml müssen in der Analyse rund 7 μg Pb enthalten sein, bei 100 ml sogar 11,1; die Nachweisbarkeitsgrenze, ausgedrückt in μg Pb/m³ Luft, ändert sich dadurch kaum, weil mit der Analyse eines größeren Anteils auch entsprechend größere Mengen Blei aus der Glasfaser eingebracht werden.

5.8 Reproduzierbarkeit

Nach der angegebenen Methode lassen sich Bleimengen von 10 bis 80 μg gut analysieren. Die relativen Standardabweichungen betragen bei 10 μg — 5,7 %, bei 20 μg — 3,3 %, bei 40 μg — 1,6 % und bei 60 μg — 1,5 % (siehe auch Anlage 4). Die Bestimmungen sind so vorgenommen worden, daß zu einem halben Glasfaserfilter die fünffache Menge des zur Analyse erforderlichen Bleis zugegeben wurde, die Probe aufgekocht und weiter nach der Vorschrift analysiert wurde. 50 ml dieser Lösung aus 250 entsprachen der gewünschten Menge Blei. Gefunden wurden im Mittel bei zehn Messungen:

| Vorgegeben: | Gefunden: | rel. Abweichung |
|------------------|--------------------|-----------------|
| 10 μg | 9,7 μg | 3,0 % |
| 20 μg | 19,8 μg | 1,0 % |
| 40 μg | 40,1 μg | 0,25 % |
| 60 μg | 60,3 μg | 0,5 % |

6. Bleigehalt der Straßenluft

Zur Feststellung des Bleigehaltes der atmosphärischen Luft sind in den Städten Mülheim (Ruhr), Düsseldorf, Neuß a. Rhein, Duisburg und Wuppertal insgesamt 245 Proben entnommen und diese nach der Dithizonmethode analysiert worden. Die Werte sind im einzelnen in den Anlagen 7 bis 11 niedergelegt. Die Werte der gleichzeitig mit diesen Messungen vorgenommenen Staubkonzentrationsbestimmungen enthalten die Anlagen 12 bis 16, den Prozentgehalt an Blei im Staub die Anlagen 17 bis 21.

Die Proben sind in einer Entfernung von etwa 50 cm von der Fahrbahn auf dem Bürgersteig, 1 m über dem Boden entnommen worden. Das Probenahmegerät war so aufgestellt, daß sein Filter auf der zur Fahrbahn abgewandten Seite lag. Die Anzahl der vorbeifahrenden Fahrzeuge wurde jeweils gezählt; die Meßstellen befanden sich an stark befahrenen Straßen bzw. Plätzen. In jeder Stadt wurde außerdem eine Meßstelle an einem Ort errichtet, der keinen oder nur sehr geringen Verkehr aufwies. Diese — als Nullstellen anzusehenden — Meßpunkte stehen in den Anlagen jeweils an letzter Stelle.

Die gefundenen Bleikonzentrationen schwankten von 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bis 12,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die meisten Werte lagen zwischen 1 und 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (60 %, mit einer Verteilung von jeweils 20 % für die Konzentrationsbreite 1 bis 2, 2 bis 3 und 3 bis 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), etwa 20 % der Werte lagen über 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Häufigkeitsverteilung kann im einzelnen aus Anlage 22 entnommen werden. Der Medianwert (interpolierte Gerade der S-Kurve, Anlage 23) ergibt sich zu 3,2 und der 95 %-Wert zu 8,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Eine Abhängigkeit der Bleibeaufschlagung von der Fahrzeugdichte scheint nicht zu bestehen. Witterungsbedingungen sowie örtliche städtebauliche Verhältnisse (enge Straßen, weite Plätze) haben offenbar einen starken Einfluß auf den Bleigehalt der Luft.

Die „Null“-Stellen weisen einen nicht unbeträchtlichen Bleigehalt auf. Das deutet darauf hin, daß Bleistaub über größere Strecken flugfähig ist. Der Staubgehalt der Straßen ist in 1 m Höhe mit bis zu 1,72 mg/m^3 außergewöhnlich hoch. Der Bleigehalt des Staubes liegt im allgemeinen unter 1 %.

7. Schlußbetrachtungen

Mit der Bearbeitung dieses Forschungsauftrages sind unseres Wissens in der Bundesrepublik Deutschland erstmalig Bleiuntersuchungen der atmosphärischen Luft in größerem Umfange vorgenommen worden. Bei einem Meßzeitintervall von einer Stunde ist die Methode hinreichend genau, um den Bleigehalt reproduzierbar bestimmen zu können. Bei Bleigehalten unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze müßte die Zeit der Probenahme verlängert werden. Das ist ohne weiteres zulässig, da im allgemeinen an Orten mit niedriger Beaufschlagung die Schwankungen der Konzentrationen geringer sind.

Einige noch ungelöste Probleme sollen im Rahmen der Institutsaufgaben weiter verfolgt werden. Dabei handelt es sich im einzelnen um folgende Arbeiten:

1. Prüfung, welcher Anteil des atmosphärischen Staubes lungengängig ist.
2. Prüfung der tageszeitlichen Konzentrationsschwankungen von 0 bis 24 h an verschiedenen Stellen unter Berücksichtigung der Fahrzeugdichte und der Witterungsverhältnisse.
3. Ermittlung des Bleigehaltes der Luft in verschiedenen Höhen (u. a. auch in Hochhäusern).
4. Prüfung von Mikrosorbanfiltern auf Eignung als Abscheidemedium.
5. Bleigehalt der atmosphärischen Luft unter dem Winde bleiemittierender Werke.

Anlage 1

Filtergewichte in g von Glasfaserfiltern verschiedener Lieferung.

| Schleicher und Schüll Nr. 9 | | | Gessner L 60 | | |
|-----------------------------|--------|---------------------|--------------|--------------------------|----|
| | | | | Δ mg | |
| 1) | 4,351 | Säureauszug stark | 1) | 3,125 | 2 |
| 2) | 4,400 | schäumend, bildet | 2) | 3,137 | 10 |
| 3) | 4,112 | mit Chloroform | 3) | 3,131 | 4 |
| 4) | 4,352 | stabile Emulsionen, | 4) | 3,118 | 9 |
| 5) | 4,387 | für Pb-Bestimmung | 5) | 3,121 | 6 |
| 6) | 4,111 | nach der Dithizon- | 6) | 3,196 | 67 |
| 7) | 4,373 | methode ungeeignet | 7) | 3,114 | 13 |
| 8) | 4,394 | | 8) | 3,109 | 16 |
| 9) | 4,166 | | 9) | 3,109 | 16 |
| 10) | 4,293 | | 10) | 3,114 | 13 |
| Σ | 42,939 | | Σ | 31,272 | |
| \bar{x} | 4,294 | | \bar{x} | 3,127 | |
| | | | | $\sigma = 26$ | |
| | | | | $\sigma_{rel} = 0,85 \%$ | |
| | | | | | |
| | | | | Δ mg | |
| 1) | 3,326 | 22 | 1) | 3,241 | 9 |
| 2) | 3,323 | 25 | 2) | 3,221 | 11 |
| 3) | 3,317 | 31 | 3) | 3,225 | 7 |
| 4) | 3,327 | 21 | 4) | 3,216 | 16 |
| 5) | 3,318 | 30 | 5) | 3,229 | 3 |
| 6) | 3,377 | 29 | 6) | 3,232 | — |
| 7) | 3,368 | 20 | 7) | 3,236 | 4 |
| 8) | 3,364 | 16 | 8) | 3,241 | 9 |
| 9) | 3,375 | 27 | 9) | 3,239 | 7 |
| 10) | 3,384 | 36 | 10) | 3,240 | 8 |
| Σ | 33,479 | | Σ | 32,320 | |
| \bar{x} | 3,348 | | \bar{x} | 3,232 | |
| | | | | | |
| | | | | $\sigma = 28$ | |
| | | | | $\sigma_{rel} = 0,8 \%$ | |
| | | | | | |
| | | | | Δ mg | |
| 1) | 3,316 | 9 | 1) | 2,876 | 22 |
| 2) | 3,314 | 11 | 2) | 2,899 | 1 |
| 3) | 3,314 | 11 | 3) | 2,909 | 9 |
| 4) | 3,320 | 5 | 4) | 2,979 | 78 |
| 5) | 3,313 | 12 | 5) | 2,977 | 79 |
| 6) | 3,314 | 11 | 6) | 2,859 | 39 |
| 7) | 3,320 | 5 | 7) | 2,867 | 31 |
| 8) | 3,322 | 3 | 8) | 2,867 | 31 |
| 9) | 3,362 | 37 | 9) | 2,869 | 29 |
| 10) | 3,352 | 27 | 10) | 2,885 | 13 |
| Σ | 33,247 | | Σ | 28,984 | |
| \bar{x} | 3,325 | | \bar{x} | 2,898 | |
| | | | | | |
| | | | | $\sigma = 43,4$ | |
| | | | | $\sigma_{rel} = 1,7 \%$ | |

 Σ = Summe \bar{x} = Mittelwert Δ mg = Differenz zum Mittelwert σ = Standardabweichung

Standardabweichung durch Umfällen des $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ und erneutes Ausschütteln,
Vergleich zum einmaligen Ausschütteln.

Vorlage: 20 μg Pb

| Eine Extraktion (nicht umgefällt) | | | Zwei Extraktionen (umgefällt) | | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| E_{x_i} | A $(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3$ | B A^2 | E_{x_i} | A $(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3$ | B A^2 |
| 1) 0,271 | — | — | 1) 0,227 | 6 | 36 |
| 2) 0,274 | 3 | 9 | 2) 0,229 | 4 | 16 |
| 3) 0,276 | 5 | 25 | 3) 0,235 | 2 | 4 |
| 4) 0,268 | 3 | 9 | 4) 0,234 | 1 | 1 |
| 5) 0,265 | 6 | 36 | 5) 0,230 | 3 | 9 |
| 6) 0,271 | — | — | 6) 0,235 | 2 | 4 |
| 7) 0,267 | 4 | 16 | 7) 0,231 | 2 | 4 |
| 8) 0,270 | 1 | 1 | 8) 0,239 | 6 | 36 |
| 9) 0,270 | 1 | 1 | 9) 0,239 | 6 | 36 |
| 10) 0,275 | 4 | 16 | 10) 0,235 | 2 | 4 |
| Σ 2,707 | | 113 : 9 = 12,5 | Σ 2,334 | | 150 : 9 = 16,6 |
| \bar{x} 0,271 | | | \bar{x} 0,233 | | |
| σ 0,0035 | | | σ 0,004 | | |
| σ_{rel} 1,3 % | | | σ_{rel} 1,8 % | | |

Eichkurve: Vorgelegte Menge a $\mu\text{g Pb}$ direkt bestimmt.
 Endvolumen 25 ml, $E_{10 \text{ mm}}$ Photometer Elko II, Filter S 51.

Anlage 3

| vorgelegt | 0 $\mu\text{g Pb}$ Blindwert (Bl) | | | | 5 $\mu\text{g Pb}$ | | | | 10 $\mu\text{g Pb}$ | | | | 20 $\mu\text{g Pb}$ | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|--|--------------------|-----------------------------------|------------|--|---------------------|-----------------------------------|------------|--|---------------------|-----------------------------------|------------|--|
| | E_{x_i} | A $(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3$ | B A^2 | | E_{x_j} | A $(x_j - \bar{x}) \cdot 10^3$ | B A^2 | | E_{x_i} | A $(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3$ | B A^2 | | E_{x_i} | A $(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3$ | B A^2 | |
| 1) | 0,018 | 1 | 1 | | 0,087 | 4 | 16 | | 0,140 | 6 | 36 | | 0,278 | 6 | 36 | |
| 2) | 0,020 | 2 | 4 | | 0,089 | 6 | 36 | | 0,144 | 2 | 4 | | 0,275 | 3 | 9 | |
| 3) | 0,019 | — | — | | 0,079 | 4 | 16 | | 0,148 | 2 | 4 | | 0,274 | 2 | 4 | |
| 4) | 0,016 | 3 | 9 | | 0,074 | 9 | 81 | | 0,139 | 7 | 49 | | 0,277 | 5 | 25 | |
| 5) | 0,017 | 2 | 4 | | 0,076 | 7 | 49 | | 0,148 | 2 | 4 | | 0,271 | 1 | 1 | |
| 6) | 0,017 | 2 | 4 | | 0,091 | 8 | 64 | | 0,149 | 3 | 9 | | 0,269 | 3 | 9 | |
| 7) | 0,018 | 1 | 1 | | 0,085 | 2 | 4 | | 0,151 | 5 | 25 | | 0,268 | 4 | 16 | |
| 8) | 0,020 | 1 | 1 | | 0,082 | 1 | 1 | | 0,151 | 5 | 25 | | 0,267 | 5 | 25 | |
| 9) | 0,019 | — | — | | 0,080 | 3 | 9 | | 0,146 | — | — | | 0,269 | 3 | 9 | |
| 10) | 0,021 | 2 | 4 | | 0,085 | 2 | 4 | | 0,142 | 4 | 16 | | 0,270 | 2 | 4 | |
| 11) | 0,020 | 1 | 1 | | 0,079 | 4 | 16 | | 0,142 | 4 | 16 | | 0,275 | 3 | 9 | |
| 12) | 0,021 | 2 | 4 | | 0,083 | — | — | | 0,142 | 4 | 16 | | 0,271 | 1 | 1 | |
| 13) | 0,019 | — | — | | — | — | — | | — | — | — | | — | — | — | |
| 14) | 0,020 | 1 | 1 | | — | — | — | | — | — | — | | — | — | — | |
| Σ | 0,261 | 34 | 13 | | 0,990 | 296 | 11 | | 1,458 | 172 | 9 | | 3,264 | 148 | 11 | |
| \bar{x} | 0,019 | $\approx 2,6$ | | | 0,083 | $\approx 26,9$ | | | 0,146 | $\approx 19,1$ | | | 0,272 | $\approx 13,4$ | | |
| σ | 0,0016 | | | | 0,0052 | | | | 0,0044 | | | | 0,0037 | | | |
| σ_{rel} | 8,9% | | | | 6,2% | | | | 3,5% | | | | 1,4% | | | |
| $\bar{x} - \text{Bl}$ | | | | | 0,064 | | | | 0,127 | | | | 0,253 | | | |
| Eichfaktor: $\mu\text{g Pb}/E$ | | | | | 78,1 | | | | 78,8 | | | | 79,1 | | | |
| Richtungsfaktor: $E/\mu\text{g Pb}$ | | | | | 0,0128 | | | | 0,0127 | | | | 0,0127 | | | |

Anlage 3 (Fortsetzung)

| vorgelegt | 40 µg Pb | | | 60 µg Pb | | | 70 µg Pb | | |
|-----------------|-----------|--|-----------------|-----------|--|-----------------|-----------|--|----------------------|
| | E_{x_i} | $\frac{A}{(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3}$ | $\frac{B}{A^2}$ | E_{x_i} | $\frac{A}{(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3}$ | $\frac{B}{A^2}$ | E_{x_i} | $\frac{A}{(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3}$ | $\frac{B}{A^2}$ |
| 1) | 0,535 | 5 | 25 | 0,774 | 4 | 16 | 0,926 | 20 | 400 |
| 2) | 0,529 | 1 | 1 | 0,785 | 15 | 225 | 0,901 | 5 | 25 |
| 3) | 0,529 | 1 | 1 | 0,765 | 5 | 25 | 0,898 | 2 | 4 |
| 4) | 0,518 | 12 | 144 | 0,765 | 5 | 25 | 0,893 | 3 | 9 |
| 5) | 0,527 | 3 | 9 | 0,750 | 20 | 400 | 0,922 | 24 | 576 |
| 6) | 0,525 | 5 | 25 | 0,778 | 8 | 64 | 0,893 | 3 | 9 |
| 7) | 0,533 | 3 | 9 | 0,772 | 2 | 4 | 0,871 | 25 | 625 |
| 8) | 0,540 | 10 | 100 | 0,773 | 3 | 9 | 0,898 | 2 | 4 |
| 9) | 0,533 | 3 | 9 | 0,763 | 7 | 49 | 0,899 | 3 | 9 |
| 10) | 0,531 | 1 | 1 | 0,775 | 5 | 25 | 0,873 | 23 | 529 |
| Σ | 5,300 | | 324 : 9 | 7,701 | | 842 : 9 | 8,964 | | 2210 : 9 |
| \bar{x} | 0,530 | | = 36,0 | 0,770 | | = 93,4 | 0,896 | | = 245,5 |
| σ | 0,006 | | | 0,0097 | | | 0,0157 | | |
| σ_{rel} | 1,1 % | | | 1,2 % | | | 1,8 % | | |
| $\bar{x} - B1$ | 0,511 | | | 0,751 | | | 0,877 | | |
| Eichfaktor | 78,3 | | | 79,9 | | | 79,8 | | |
| Richtungsfaktor | 0,0128 | | | 0,0125 | | | 0,0125 | | |
| | | | | | | | | | $\bar{R}_f = 0,0126$ |

Mittlerer Eichfaktor aus
20, 40, 60 und 70 µg Pb

79,1

78,3

79,9

79,8

 $\frac{317,1}{4} \bar{E}_f = 79,4$

Mittlerer Richtungs-
faktor aus 20, 40, 60
und 70 µg Pb

0,0127

0,0128

0,0125

0,0125

| vorgelegt davon entnommen | 1/2 GFF + 50 µg Pb/250 ml 50 ml = 10 µg Pb | | 1/2 GFF + 100 µg Pb/250 ml 50 ml = 20 µg Pb | | 1/2 GFF + 200 µg Pb/250 ml 50 ml = 40 µg Pb | | 1/2 GFF + 300 µg Pb/250 ml 50 ml = 60 µg Pb | |
|---------------------------------|---|--|--|--|--|--|--|--|
| | E_{x_i} | $\frac{A}{(x_i - \bar{x})} \cdot 10^3$ | E_{x_i} | $\frac{A}{(x_i - \bar{x})} \cdot 10^3$ | E_{x_i} | $\frac{A}{(x_i - \bar{x})} \cdot 10^3$ | E_{x_i} | $\frac{A}{(x_i - \bar{x})} \cdot 10^3$ |
| 1) | 0,201 | 21 | 0,290 | 16 | 0,555 | 3 | 0,792 | 17 |
| 2) | 0,195 | 15 | 0,320 | 14 | 0,553 | 5 | 0,815 | 6 |
| 3) | 0,179 | 1 | 0,308 | 2 | 0,569 | 11 | 0,795 | 14 |
| 4) | 0,178 | 2 | 0,306 | — | 0,571 | 13 | 0,797 | 12 |
| 5) | 0,173 | 7 | 0,310 | 4 | 0,552 | 6 | 0,802 | 7 |
| 6) | 0,170 | 10 | 0,319 | 13 | 0,549 | 9 | 0,814 | 5 |
| 7) | 0,180 | — | 0,311 | 5 | 0,552 | 6 | 0,816 | 7 |
| 8) | 0,179 | 1 | 0,297 | 9 | 0,570 | 12 | 0,820 | 11 |
| 9) | 0,171 | 9 | 0,305 | 1 | 0,555 | 3 | 0,809 | — |
| 10) | 0,174 | 6 | 0,294 | 12 | 0,554 | 4 | 0,828 | 19 |
| Σ | 1,800 | 938 : 9 | 3,060 | 892 : 9 | 5,581 | 649 : 9 | 8,088 | 1270 : 9 |
| \bar{x} | 0,180 | = 104,2 | 0,306 | = 99,1 | 0,558 | = 71,8 | 0,809 | = 141 |
| σ | 0,0104 | | 0,010 | | 0,0085 | | 0,0118 | |
| σ_{rel} | 5,7 % | | 3,3 % | | 1,6 % | | 1,5 % | |
| $\bar{x} - Bl$ | 0,120 · 80,6 = 9,7 µg Pb | | 0,246 · 80,6 = 19,8 µg Pb | | 0,498 · 80,6 = 40,1 µg Pb | | 0,749 · 80,6 = 60,3 µg Pb | |
| Eichfaktor: | 10 : 0,120 = 83,3 | | 20 : 0,246 = 81,3 | | 40 : 0,498 = 80,3 | | 60 : 0,749 = 80,2 | |
| Richtungsfaktor: | 0,0120 | | 0,0123 | | 0,0127 | | 0,0125 | |

Mittlerer Eichfaktor: aus 20, 40 und 60 µg Pb = 80,6.

Mittlerer Richtungsfaktor: aus 20, 40 und 60 µg Pb = 0,0125.

Nachweisbarkeitsgrenze: 1/2 Glasfaserfilter (GFF) Schleicher und Schüll Nr.9 auf 250 ml.

| davon entnommen | 25 ml = 1/10 | | | 50 ml = 1/5 | | | 100 ml = 2/5 | | |
|---|-----------------------------|--|----------------------|------------------------------|--|----------------------|----------------------------|--|-----------------|
| | E_{x_i} | $\frac{A}{(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3}$ | $\frac{B}{A^2}$ | E_{x_i} | $\frac{A}{(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3}$ | $\frac{B}{A^2}$ | E_{x_i} | $\frac{A}{(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3}$ | $\frac{B}{A^2}$ |
| 1) | 0,047 | 5 | 25 | 0,063 | 3 | 9 | 0,100 | 7 | 49 |
| 2) | 0,040 | 2 | 4 | 0,065 | 5 | 25 | 0,088 | 19 | 361 |
| 3) | 0,032 | 10 | 100 | 0,063 | 3 | 9 | 0,110 | 3 | 9 |
| 4) | 0,034 | 8 | 64 | 0,070 | 10 | 100 | 0,118 | 11 | 121 |
| 5) | 0,040 | 2 | 4 | 0,058 | 2 | 4 | 0,117 | 10 | 100 |
| 6) | 0,040 | 2 | 4 | 0,050 | 10 | 100 | 0,103 | 4 | 16 |
| 7) | 0,047 | 5 | 25 | 0,057 | 3 | 9 | 0,104 | 3 | 9 |
| 8) | 0,047 | 5 | 25 | 0,052 | 8 | 64 | 0,100 | 7 | 49 |
| 9) | 0,048 | 6 | 36 | 0,070 | 10 | 100 | 0,109 | 2 | 4 |
| 10) | 0,046 | 4 | 16 | 0,050 | 10 | 100 | 0,122 | 15 | 225 |
| Σ | 0,421 | 303,9 | | 0,598 | 520,9 | | 1,071 | 943,9 | |
| \bar{x} | 0,042 | = 33,7 | | 0,060 | = 57,7 | | 0,107 | = 105,0 | |
| σ | 0,0058 | | | 0,0076 | | | 0,0104 | | |
| σ_{rel} | 13,6 % | | | 12,6 % | | | 9,7 % | | |
| Schwellenwert | | | | | | | | | |
| $\bar{x} + 3 \sigma$ | 0,042 + (3 · 0,006) = 0,060 | | 0,060 | 0,060 + (3 · 0,0076) = 0,083 | | 0,083 | 0,107 + 3 (0,0104) = 0,138 | | |
| $\mu\text{g Pb}$ | 4,8 | | 4,8 | 6,7 | | 6,7 | 11,1 | | |
| $\mu\text{g Pb}/250 \text{ ml}$ | 48,0 | | 48,0 | 33,5 | | 33,5 | 27,7 | | |
| Nachweisbarkeitsgrenze 1 h 80 m ³ /h | 1,2 $\mu\text{g Pb}$ | | 1,2 $\mu\text{g Pb}$ | 0,8 $\mu\text{g Pb}$ | | 0,8 $\mu\text{g Pb}$ | 0,7 $\mu\text{g Pb}$ | | |

Bleigehalt von 1/2 GGF:
 Aus den ermittelten Extinktionen abzüglich Blindwert errechnet sich der Bleigehalt von 1/2 GGF zu 17,6 μg (z. B.: $0,088 \times 2,5 \times 80,6 = 17,6$) und bei einem Gewicht des halben GGF von 1,67 g zu 10,5 $\mu\text{g Pb/g GGF}$. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den direkten Ausschüttelungen von 1 g GGF überein.

Bleigehalt des Säureauszuges von 1 g Glasfaserfilter (GFF).

| Schleicher und Schüll Nr. 9 | | | Gessner L 60 | | | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------|----|-----------------|
| E_{x_i} | A $(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3$ | B A ² | E_{x_i} | A $(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3$ | B A ² | | |
| 1) | 0,154 | 5 | 25 | 1) | 0,178 | 7 | 49 |
| 2) | 0,161 | 12 | 144 | 2) | 0,173 | 2 | 4 |
| 3) | 0,146 | 3 | 9 | 3) | 0,160 | 11 | 121 |
| 4) | 0,160 | 11 | 121 | 4) | 0,159 | 12 | 144 |
| 5) | 0,150 | 1 | 1 | 5) | 0,176 | 5 | 25 |
| 6) | 0,140 | 9 | 81 | 6) | 0,171 | — | — |
| 7) | 0,143 | 6 | 36 | 7) | 0,163 | 8 | 64 |
| 8) | 0,153 | 4 | 16 | 8) | 0,161 | 10 | 100 |
| 9) | 0,151 | 2 | 4 | 9) | 0,167 | 4 | 16 |
| 10) | 0,141 | 8 | 64 | 10) | 0,174 | 3 | 9 |
| 11) | 0,140 | 9 | 81 | 11) | 0,180 | 9 | 81 |
| 12) | 0,152 | 3 | 9 | 12) | 0,170 | 1 | 1 |
| Σ | 1,791 | | 591 : 11 = 53,7 | Σ | 2,032 | | 614 : 11 = 55,7 |
| \bar{x} | 0,149 | | | \bar{x} | 0,171 | | |
| σ | 0,0073 | | | σ | 0,0075 | | |
| σ_{rel} | 4,9 % | | | σ_{rel} | 4,4 % | | |

$$E_{x_i} - E_{Bl} = 0,130 \cdot 80,6$$

$$= 10,5 \mu\text{g Pb/g GFF}$$

$$E_{x_i} - E_{Bl} = 0,152 \cdot 80,6$$

$$= 12,2 \mu\text{g Pb/g GFF}$$

Mülheim (Ruhr). Bleigehalt der atmosphärischen Luft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

| Nr. | Messstellenbezeichnung | Art der Messstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | μg Blei je m^3 | | | Mittel | | |
|-----|--|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------|----------------|--------|----------------|---------------|
| | | | | 14.9. 1965 | 27.9. 1965 | 11.10. 1965 | | 20.10. 1965 | 8.11. 1965 |
| 1 | Mellinghofer Straße/ Zehntweg | Wohn-/Industriegebiet | 580 | 9,6 | 2,3 | 8,4 | 3,3 | 1,3 | 5,0 |
| 2 | Prinzess-Luise-Straße/ Saarner Straße | große Kreuzung | 310 | 7,3 | 4,5 | 10,8 | 4,7 | 3,1 | 6,1 |
| 3 | Duisburger Straße/ Liebigstraße | Hauptverkehrsstraße | 530 | 3,6 | 5,1 | 5,3 | 1,6 | 1,3 | 3,4 |
| 4 | An der Rennbahn | offenes, weites Gelände | 380 | 2,7 | 1,4 | 4,4 | 2,0 | 1,2 | 2,3 |
| 5 | Oberhausener Straße/ Dümpfener Straße | Wohngelände | 230 | 2,8 | 1,1 | 5,0 | 3,9 | 1,8 | 2,9 |
| 6 | Stadtmitte, Leineweber- straße/Friedrich-Ebert-Str. | großer Platz, mehrere Straßen | 1310 | 4,0 | 1,4 | 10,4 | 10,2 | 1,8 | 5,6 |
| 7 | Bahnhof Mülheim (Ruhr), Vorplatz | enger Platz | 640 | 3,2 | 2,0 | 8,2 | 4,4 | 3,9 | 4,3 |
| 8 | Zepelinstraße/ Obere Saarlandstraße | großer Platz, wenig Häuser | 730 | 4,0 | 0,8 | 6,7 | 4,0 | 0,6 | 4,4 |
| 9 | Aktienstraße/ Mellinghofer Straße | beiderseits Wohngebäude | 300 | 4,9 | 4,5 | 6,2 | 4,8 | 3,7 | 4,8 |
| 10 | Schildberg, Schule | Wohngelände | sehr gering | 10,5 | 3,1 | 2,3 | 3,2 | 1,3 | 4,1 |
| 11 | Aktienstraße/Daimlerstraße | freies Gelände | 530 | 4,7 | 1,0 | 9,0 | 3,8 | 0,6 | 3,8 |
| 12 | Freundhof | Waldgebiet | kein Verkehr | 2,9 | 5,2 | 3,4 | 2,8 | 1,3 | 3,2 |
| | | Tagesmittel | | 5,0 | 2,7 | 6,7 | 4,1 | 1,8 | |

Düsseldorf. Bleigehalt der atmosphärischen Luft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

| Nr. | Messstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | μg Blei je m^3 | | | | | Mittel |
|-----|---|--|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| | | | | 21. 9. 1965 | 14. 10. 1965 | 28. 10. 1965 | 11. 11. 1965 | 25. 11. 1965 | |
| 1 | Hennekamp/Witzelstraße | große, offene Kreuzung | 1140 | 6,0 | 1,9 | 3,3 | 2,2 | 2,1 | 3,1 |
| 2 | Wertener Kreuz | enge Straße, Durchgangs- verkehr | 1000 | 2,5 | 4,5 | 7,3 | 4,7 | 3,1 | 4,4 |
| 3 | Graf-Adolf-Platz, Busbahnhof | weiter Platz, Zentrum | 1160 | 2,5 | 4,7 | 3,0 | 4,0 | 4,5 | 3,7 |
| 4 | Hauptbahnhof | weiter Platz, Zentrum | 100 | 5,4 | 1,8 | 2,7 | 2,0 | — | 3,0 |
| 5 | Grafenberger Allee/ Lindemannstraße | große Kreuzung, Durch- gangsverkehr | 1030 | 2,3 | — | 2,9 | 5,3 | 3,4 | 3,5 |
| 6 | Rather Kreuzweg/ Westfalenstraße | enge Straße | 610 | 4,4 | 2,2 | 1,3 | 1,0 | 0,8 | 1,9 |
| 7 | Ulmenstraße/Glockenstraße | enge Straße | 480 | 4,1 | 4,4 | 3,8 | 1,7 | 3,3 | 3,5 |
| 8 | Oberkasseler Brücke | sehr verkehrsreich | 1690 | 4,1 | 3,4 | 2,5 | 0,7 | 2,7 | 2,7 |
| 9 | Stodkumer Kirchstraße/ Kaiserswerther Straße | weite, offene Kreuzung | 360 | 3,6 | 4,0 | 3,5 | 1,9 | 1,2 | 2,8 |
| 10 | Rennbahngelände | offenes, begrüntes Feld | kein Verkehr | 3,5 | 1,4 | — | — | — | — |
| | Tagesmittel | | 3,8 | 3,1 | 3,4 | 2,6 | 2,5 | | |

Neuß am Rhein. Bleigehalt der atmosphärischen Luft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Anlage 9

36

| Nr. | Messstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | μg Blei je m^3 | | | | Mittel | |
|-----|--|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|--------|-----------------|
| | | | | 15. 9. 1965 | 12. 10. 1965 | 26. 10. 1965 | 9. 11. 1965 | | 23. 11. 1965 |
| 1 | Reuschenberg, Bergheimer Straße 481 | Hauptstraße, Wohngebiet | 360 | 4,5 | 3,9 | 1,5 | 1,0 | — | 2,8 |
| 2 | Obertor 19 | Durchgangsstraße | 290 | 7,9 | 4,1 | 3,2 | 1,1 | 1,8 | 3,6 |
| 3 | Markt (Rathaus) | Einbahnstraße, reger Verkehr | 440 | 8,1 | 3,4 | 2,1 | 2,1 | 2,8 | 3,7 |
| 4 | Hafen, Hammer Landstraße | Industriegebiet | 280 | 6,6 | 1,2 | 1,8 | 2,5 | 5,2 | 3,5 |
| 5 | Drususallee, Kindergarten | Fahrbahn getrennt | 230 | 4,1 | 0,6 | 1,8 | 0,9 | 1,1 | 1,7 |
| 6 | Krefelder Straße/ Theodor-Heuss-Platz | Hauptverkehrspunkt | 670 | 12,5 | 1,8 | 6,9 | 5,8 | 9,0 | 7,2 |
| 7 | Kaarster Straße/ Glabacher Straße | starke Frequenz | 430 | 5,8 | 3,0 | 2,9 | 2,1 | 4,2 | 3,6 |
| 8 | Berliner Platz/Further Straße | Wohngebiet, Parkplatz | 380 | 3,4 | 1,4 | 5,3 | 1,4 | 4,6 | 3,2 |
| 9 | Friedrich-Ebert-Platz | große Kreuzung, Grünanlage | 380 | 4,9 | 3,8 | 2,9 | 2,7 | — | 3,3 |
| 10 | Gesundheitsamt, Carossastraße | offener Platz, Wohngebiet | geringer Verkehr | 4,4 | 0,9 | 1,6 | 0,7 | 2,6 | 2,0 |
| | | Tagesmittel | | 5,1 | 2,4 | 3,0 | 2,0 | 3,9 | |

Duisburg. Bleigehalt der atmosphärischen Luft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Anlage 10

| Nr. | Messstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | μg Blei je m^3 | | | | | Mittel |
|-----|---|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| | | | | 23. 9. 1965 | 13. 10. 1965 | 27. 10. 1965 | 10. 11. 1965 | 24. 11. 1965 | |
| 1 | Ehingerstraße/ Steinbrinkstraße | Industriegegend | 90 | 2,8 | 1,9 | 1,9 | 1,1 | 7,0 | 2,9 |
| 2 | Düsseldorfer Straße/ Kulturstraße | gemischte Gegend | 1290 | 3,6 | 2,9 | 3,0 | 1,6 | 2,0 | 2,6 |
| 3 | Alt Hamborn, Duisburger Straße/Alleestraße | Wohngebiet, dichter Verkehr | 930 | 5,0 | 7,0 | — | — | — | 6,0 |
| 4 | Sternbuschweg/Hertzstraße | offenes Gelände | 340 | 6,1 | 5,1 | 3,3 | 0,6 | 0,7 | 3,2 |
| 5 | Sternbuschweg/ Mülheimer Straße | große Straßenkreuzung | 890 | 2,7 | 3,2 | 1,9 | 1,4 | 1,7 | 2,1 |
| 6 | Nordtunnel/Mühlenstraße | Wohngegend | 260 | 7,9 | 11,0 | 10,2 | 2,0 | 2,6 | 6,7 |
| 7 | Rheinhauser Straße/ Heerstraße | große Kreuzung, rege | 1060 | 6,3 | 3,0 | 2,9 | 2,5 | 4,0 | 3,7 |
| 8 | Königsstraße/ Düsseldorfer Straße | Stadtzentrum | 680 | 6,3 | 3,9 | 3,7 | 2,6 | 3,6 | 4,0 |
| 9 | Bürgermeister-Pütz-Straße/ Gabelsberger Straße | Wohnviertel am Park | 280 | 8,9 | 5,4 | 3,0 | 2,6 | — | 5,0 |
| 10 | Wedau, Strandbad | kaum Verkehr | — | 2,3 | 3,3 | 1,3 | 0,6 | 0,8 | 1,7 |
| | | Tagesmittel | | 5,1 | 4,7 | 3,5 | 1,7 | 2,8 | |

Wuppertal. Bleigehalt der atmosphärischen Luft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Anlage 11

38

| Nr. | Messstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | μg Blei je m^3 | | | | | Mittel |
|-----|--|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | | | | 16.9. 1965 | 7.10. 1965 | 25.10. 1965 | 18.11. 1965 | 15.12. 1965 | |
| 1 | Friedrich-Ebert-Straße/ Varresbecker Straße | dicht besiedeltes Gebiet | 820 | 4,8 | 10,0 | 3,8 | 7,4 | 3,4 | 5,9 |
| 2 | Neumarkt | dicht besiedeltes Gebiet | 1050 | 0,8 | 2,3 | 6,0 | 2,2 | 2,6 | 2,6 |
| 3 | Bahnhof | Vorplatz | 700 | 3,4 | 3,4 | 1,8 | 3,1 | 2,7 | 2,9 |
| 4 | Friedrich-Engels-Allee, Post | Hauptverkehrsstraße | 590 | 2,8 | 3,4 | 2,5 | 2,2 | 2,9 | 2,7 |
| 5 | Uellendahlener Straße/ Wiesenstraße | Wohngegend | 950 | 1,3 | 9,0 | 8,1 | 6,9 | 3,4 | 6,7 |
| 6 | Schönebecker Straße/ Sandstraße | Wohngegend | 490 | 3,7 | 2,8 | 1,9 | 2,5 | 2,5 | 2,7 |
| 7 | Klingelholl, Tiefbauamt | im Hof | 310 | 1,5 | 4,6 | 3,8 | 2,8 | 4,5 | 3,4 |
| 8 | Langenfelder Straße/ Raurentaler Bergstraße | lichtes Wohngebiet | 240 | 0,8 | 3,0 | 0,5 | 9,8 | 1,3 | 3,1 |
| 9 | Burgholz | kein Verkehr | | 0,6 | 0,7 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,5 |
| | | Tagesmittel | | 2,2 | 4,3 | 3,2 | 4,1 | 2,7 | |

Mülheim/Ruhr. Schwebstaubgehalt der atmosphärischen Luft in den Straßen in 1 m Höhe. Anlage 12

| Nr. | Meßstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | mg Staub/m ³ | | | Mittel | | |
|-----|--|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------|----------------|--------|----------------|---------------|
| | | | | 14.9. 1965 | 27.9. 1965 | 11.10. 1965 | | 20.10. 1965 | 8.11. 1965 |
| 1 | Mellinghofer Straße/ Zehntweg | Wohn-/Industriegebiet | 580 | 0,80 | 0,37 | 1,15 | 0,77 | 0,26 | 0,67 |
| 2 | Prinzeß-Luise-Straße/ Saarner Straße | große Kreuzung | 310 | 0,86 | 0,35 | 1,39 | 0,70 | 0,38 | 0,74 |
| 3 | Duisburger Straße/ Liebigstraße | Hauptverkehrsstraße | 530 | 0,30 | 0,81 | 0,65 | 0,38 | 0,35 | 0,50 |
| 4 | An der Rennbahn | offenes, weites Gelände | 380 | 0,23 | 0,34 | 0,63 | 0,38 | 0,19 | 0,35 |
| 5 | Oberhausener Straße/ Dümpfener Straße | Wohngebiet | 230 | 0,38 | 0,66 | 1,03 | 0,87 | 0,71 | 0,73 |
| 6 | Stadtmitte, Leineweber- straße/Friedrich-Ebert-Str. | großer Platz, mehrere Straßen | 1310 | 0,38 | 0,42 | 1,42 | 1,48 | 0,38 | 0,82 |
| 7 | Bahnhof Mülheim (Ruhr), Bahnhofsvorplatz | enger Platz | 640 | 0,43 | 0,31 | 1,47 | 0,67 | 0,81 | 0,74 |
| 8 | Zepelinstraße/ Obere Saarlandstraße | großer Platz, wenig Häuser | 730 | 0,44 | 0,14 | 0,62 | 0,47 | 0,19 | 0,37 |
| 9 | Aktienstraße/ Mellinghofer Straße | beiderseits Wohngebäude | 300 | 0,31 | 0,72 | 0,37 | 0,80 | 0,91 | 0,62 |
| 10 | Schildberg, Schule | Wohngebiet | sehr gering | 0,42 | 0,76 | 0,81 | 0,40 | 0,40 | 0,56 |
| 11 | Aktienstraße/Daimlerstraße | freies Gelände | 530 | 0,50 | 0,47 | 1,40 | 1,04 | 0,15 | 0,71 |
| 12 | Freundhof | Waldgebiet | kein Verkehr | 0,30 | 0,17 | 0,45 | 0,22 | 0,14 | 0,27 |
| | | Tagesmittel | | 0,45 | 0,61 | 0,95 | 0,68 | 0,40 | |

| Nr. | Messstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | mg Staub/m ³ | | | | | Mittel |
|-----|---|--|-----------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| | | | | 21. 9. 1965 | 14. 10. 1965 | 28. 10. 1965 | 11. 11. 1965 | 25. 11. 1965 | |
| 1 | Hennekamp/Witzelstraße | große, offene Kreuzung | 1140 | — | 0,54 | 0,53 | 0,21 | 0,41 | 0,42 |
| 2 | Wertener Kreuz | enge Straße, Durchgangs- verkehr | 1000 | 1,29 | 1,15 | 1,44 | 0,34 | 0,42 | 0,93 |
| 3 | Graf-Adolf-Platz, Busbahnhof | weiter Platz, Zentrum | 1160 | 0,50 | 0,86 | 0,46 | 0,16 | 0,82 | 0,36 |
| 4 | Hauptbahnhof | weiter Platz, Zentrum | 100 | 0,48 | 0,50 | 0,40 | 0,17 | — | 0,39 |
| 5 | Grafenberger Allee/ Lindemannstraße | große Kreuzung, Durch- gangsverkehr | 1030 | 0,85 | — | 0,61 | 0,31 | 0,65 | 0,60 |
| 6 | Rather Kreuzweg/ Westfalenstraße | enge Straße | 610 | 0,34 | 0,65 | 0,49 | 0,18 | 0,38 | 0,41 |
| 7 | Ulmestraße/Glockenstraße | enge Straße | 480 | 0,50 | 0,95 | 0,80 | 0,19 | 0,55 | 0,60 |
| 8 | Oberkasseler Brücke | sehr verkehrsreich | 1690 | 0,63 | 0,69 | 0,55 | 0,13 | 0,47 | 0,49 |
| 9 | Stockumer Kirchstraße/ Kaiserswerther Straße | weite, offene Kreuzung | 360 | 0,49 | 0,92 | 1,40 | 0,33 | 0,20 | 0,67 |
| 10 | Rennbahngelände | offenes, begrüntes Feld | kein Verkehr | 0,34 | 0,43 | — | — | 0,29 | 0,35 |
| | Tagesmittel | | | 0,60 | 0,74 | 0,73 | 0,22 | 0,42 | |

Neuß am Rhein. Schwwebstaubgehalt der atmosphärischen Luft in den Straßen in 1 m Höhe. Anlage 14

| Nr. | Meßstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | mg Staub/m ³ | | | | Mittel | |
|-----|--|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------|----------------|---------------|--------|----------------|
| | | | | 15.9. 1965 | 12.10. 1965 | 26.10. 1965 | 9.11. 1965 | | 23.11. 1965 |
| 1 | Reuschenberg, Bergheimer Straße 481 | Hauptstraße, Wohngebiet | 360 | 0,65 | 0,53 | 0,43 | 0,31 | — | 0,48 |
| 2 | Obertor 19 | Durchgangsstraße | 290 | 0,80 | 1,25 | 0,80 | 0,53 | 0,43 | 0,77 |
| 3 | Markt (Rathaus) | Einbahnstraße, reger Verkehr | 440 | 0,73 | 0,50 | 0,47 | 0,53 | 0,80 | 0,61 |
| 4 | Hafen, Hammer Landstraße | Industriegebiet | 280 | 0,63 | 0,56 | 0,40 | 0,65 | 0,66 | 0,58 |
| 5 | Drususallee, Kindergarten | Fahrbahn getrennt | 230 | 0,32 | 0,45 | 0,46 | 0,32 | 0,34 | 0,38 |
| 6 | Krefelder Straße/ Theodor-Heuss-Platz | Hauptverkehrspunkt | 670 | 1,32 | 1,05 | 0,91 | 0,81 | 1,72 | 1,16 |
| 7 | Kaarster Straße/ Gladbacher Straße | starke Frequenz | 430 | 0,67 | 0,56 | 0,67 | 0,51 | 1,00 | 0,68 |
| 8 | Berliner Platz/Further Straße | Wohngebiet, Parkplatz | 380 | 0,41 | 0,52 | 0,58 | 0,34 | 0,83 | 0,54 |
| 9 | Friedrich-Ebert-Platz | große Kreuzung, Grünanlage | 380 | 0,43 | 0,60 | 0,53 | 0,58 | — | 0,54 |
| 10 | Gesundheitsamt, Carossastraße | offener Platz, Wohngebiet | geringer Verkehr | 0,29 | 0,37 | 0,46 | 0,16 | 0,37 | 0,33 |
| | | Tagesmittel | | 0,63 | 0,64 | 0,57 | 0,47 | 0,79 | |

Duisburg, Schwebstaubgehalt der atmosphärischen Luft in den Straßen in 1 m Höhe.

| Nr. | Meßstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | mg Staub/m ³ | | | | Mittel | |
|-----|--|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|-----------------|
| | | | | 23. 9. 1965 | 10. 10. 1965 | 27. 10. 1965 | 10. 11. 1965 | | 24. 11. 1965 |
| 1 | Ehingerstraße/ Steinbrinkstraße | Industriegegend | 90 | 0,49 | 0,57 | 0,32 | 0,21 | 0,54 | 0,43 |
| 2 | Düsseldorfer Straße/ Kulturstraße | weiträumig gemischte Gegend | 1290 | 0,44 | 0,62 | 0,72 | 0,28 | 0,53 | 0,52 |
| 3 | Alt Hamborn, Duisburger Straße/Alleestraße | Wohngebiet | 930 | 0,48 | 0,87 | — | — | — | 0,67 |
| 4 | Sternbuschweg/Hertzstraße | offen | 340 | 0,86 | 0,74 | 0,61 | 0,19 | 0,29 | 0,54 |
| 5 | Sternbuschweg/ Mülheimer Straße | große Kreuzung, offen | 890 | 0,35 | 0,42 | 0,40 | 0,21 | 0,15 | 0,31 |
| 6 | Nordtunnel/Mühlenstraße | Wohngegend | 260 | 1,12 | 1,04 | 1,08 | 0,50 | 0,38 | 0,82 |
| 7 | Rheinhauser Straße/ Heerstraße | große Kreuzung, reger Verkehr | 1060 | 1,49 | 0,63 | 0,45 | 0,46 | 0,16 | 0,60 |
| 8 | Königstraße/ Düsseldorfer Straße | Stadtzentrum | 680 | 0,48 | 0,59 | 0,48 | 0,42 | 0,31 | 0,46 |
| 9 | Bürgermeister-Pütz-Straße/ Gabelberger Straße | Wohnviertel am Park | 280 | 0,59 | 0,64 | 0,56 | 0,37 | — | 0,54 |
| 10 | Wedau, Strandbad | Stadtwaldrand | kaum | 0,30 | 0,40 | 0,33 | 0,27 | 0,29 | 0,32 |
| | | Tagesmittel | | 0,67 | 0,64 | 0,55 | 0,32 | 0,33 | |

Wuppertal. Schwebstaubgehalt der atmosphärischen Luft in den Straßen in 1 m Höhe.

Anlage 16

| Nr. | Meßstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/fh | mg Staub/m ³ | | | | Mittel | |
|-----|--|--------------------------|------------------------------------|-------------------------|----------------|-----------------|-----------------|--------|-----------------|
| | | | | 19. 6. 1965 | 7. 10. 1965 | 25. 10. 1965 | 18. 11. 1965 | | 15. 12. 1965 |
| 1 | Friedrich-Ebert-Straße/ Varresbecker Straße | dicht besiedeltes Gebiet | 820 | 1,15 | 1,70 | 1,52 | 0,48 | 1,69 | 1,31 |
| 2 | Neumarkt | dicht besiedeltes Gebiet | 1050 | 0,29 | 0,56 | 0,91 | 0,19 | 0,42 | 0,47 |
| 3 | Bahnhof | Vorplatz | 700 | 0,58 | 0,44 | 0,55 | 0,20 | 0,77 | 0,51 |
| 4 | Friedrich-Engels-Allee, Post | Hauptverkehrsstraße | 590 | 0,75 | 1,04 | 0,97 | 0,20 | 0,54 | 0,50 |
| 5 | Uellendahlener Straße/ Wiesenstraße | Wohngegend | 950 | 0,32 | 0,82 | 0,70 | 0,25 | 0,41 | 0,50 |
| 6 | Schönebecker Straße/ Sandstraße | Wohngegend | 490 | 0,52 | 0,85 | 0,56 | 0,37 | 1,18 | 0,69 |
| 7 | Klingelholl, Tiefbauamt | im Hof | 310 | 0,35 | 0,98 | 1,04 | 0,27 | 1,60 | 0,85 |
| 8 | Langenfelder Straße/ Rauentaler Bergstraße | lichtes Wohngebiet | 240 | 0,35 | 0,89 | 0,29 | 0,20 | 0,70 | 0,48 |
| 9 | Burgholz | kein Verkehr | | 0,11 | 0,17 | 0,12 | 0,10 | 0,14 | 0,13 |
| | | Tagesmittel | | 0,49 | 0,72 | 0,74 | 0,25 | 0,83 | |

| Nr. | Meßstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | 14. 9. 1965 | 27. 9. 1965 | % Blei im Staub | | Mittel | |
|-----|--|-----------------------------|-----------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|--------|-----|
| | | | | | | 11. 10. 1965 | 20. 10. 1965 | | |
| 1 | Mellinghofer Straße/ Zehntweg | Wohn-/Industriegebiet | 580 | 1,2 | 0,6 | 0,7 | 0,4 | 0,5 | 0,7 |
| 2 | Prinzeß-Luise-Straße/ Saarer Straße | große Kreuzung | 310 | 0,9 | 1,3 | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| 3 | Duisburger Straße/ Liebigstraße | Hauptverkehrsstraße | 530 | 1,2 | 0,6 | 0,8 | 0,4 | 0,4 | 0,7 |
| 4 | An der Rennbahn | offenes, weites Gelände | 380 | 1,2 | 0,4 | 0,7 | 0,5 | 0,6 | 0,7 |
| 5 | Oberhausener Straße/ Dümpfener Straße | Wohngelände | 230 | 0,7 | 0,2 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,4 |
| 6 | Stadtmitte, Leineweber- straße/Friedrich-Ebert-Str. | großer Platz, viele Straßen | 1310 | 1,1 | 0,3 | 0,7 | 0,7 | 0,5 | 0,6 |
| 7 | Bahnhof Mülheim (Ruhr), Bahnhofsvorplatz | enger Platz | 640 | 0,7 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0,5 | 0,6 |
| 8 | Zeppelinsstraße/ Obere Saarlandstraße | großer Platz, wenig Häuser | 730 | 0,9 | 0,6 | 1,1 | 0,9 | 0,3 | 0,8 |
| 9 | Aktienstraße/ Mellinghofer Straße | beiderseits Wohngebäude | 300 | 1,6 | 0,6 | 1,7 | 0,6 | 0,4 | 1,0 |
| 10 | Schildberg, Schule | Wohngelände | sehr gering | 2,5 | 0,4 | 0,3 | 0,8 | 0,3 | 0,4 |
| 11 | Aktienstraße/Daimlerstraße | freies Gelände | 530 | 0,9 | 0,2 | 0,6 | 0,4 | 0,4 | 0,5 |
| 12 | Freundhof | Waldgebiet | kein Verkehr | 0,9 | 3,1 | 0,8 | 1,2 | 0,9 | 1,4 |
| | | Tagesmittel | | 1,1 | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,6 |

| Nr. | Meßstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | % Blei im Staub | | | | Mittel |
|-----|---|--|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| | | | | 21. 9. 1965 | 14. 10. 1965 | 28. 10. 1965 | 11. 11. 1965 | |
| 1 | Hennekamp/Witzelstraße | große, offene Kreuzung | 1140 | 0,4 | 0,6 | 1,0 | 0,5 | 0,6 |
| 2 | Werstener Kreuz | enge Straße, Durchgangs- verkehr | 1000 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 1,4 | 0,7 |
| 3 | Graf-Adolf-Platz, Busbahnhof | weiter Platz, Zentrum | 1160 | 0,5 | 0,5 | 0,7 | 2,5 | 0,9 |
| 4 | Hauptbahnhof | weiter Platz, Zentrum | 100 | 1,1 | 0,4 | 0,7 | 1,2 | 0,8 |
| 5 | Grafenberger Allee/ Lindemannstraße | große Kreuzung, Durch- gangsverkehr | 1030 | 0,3 | — | 0,5 | 1,7 | 0,7 |
| 6 | Rather Kreuzweg/ Westfalenstraße | enge Straße | 610 | 1,3 | 0,3 | 0,3 | 0,6 | 0,5 |
| 7 | Ulmenstraße/Glockenstraße | enge Straße | 480 | 0,8 | 0,5 | 0,5 | 0,9 | 0,7 |
| 8 | Oberkasseler Brücke | sehr verkehrsreich | 1690 | 0,7 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,6 |
| 9 | Stockumer Kirchstraße/ Kaiserswerther Straße | weite, offene Kreuzung | 360 | 0,7 | 0,4 | 0,3 | 0,6 | 0,5 |
| 10 | Rennbahngelände | offenes, begrüntes Feld | kein Verkehr | 1,0 | 0,4 | — | — | 0,5 |
| | | Tagesmittel | | 0,7 | 0,4 | 0,5 | 1,2 | 0,5 |

Neuß am Rhein. Bleianteil im Schwebstaub in Prozent.

| Nr. | Meßstellenbezeichnung | Art der Meßstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | % Blei im Staub | | | | | Mittel |
|-----|--|------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|--------|
| | | | | 15. 9. 1965 | 12. 10. 1965 | 26. 10. 1965 | 9. 11. 1965 | 23. 11. 1965 | |
| 1 | Reuschenberg, Bergheimer Straße 481 | Hauptstraße, Wohngebiet | 360 | 0,7 | 0,7 | 0,3 | 0,3 | — | 0,5 |
| 2 | Obertor 19 | Durchgangsstraße | 290 | 1,0 | 0,3 | 0,4 | 0,2 | 0,4 | 0,5 |
| 3 | Markt (Rathaus) | Einbahnstraße, reger Verkehr | 440 | 1,1 | 0,7 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,6 |
| 4 | Hafen, Hammer Landstraße | Industriegebiet | 280 | 1,0 | 0,2 | 0,5 | 0,4 | 0,7 | 0,6 |
| 5 | Drususallee, Kindergarten | Fahrbahn getrennt | 230 | 1,3 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| 6 | Krefelder Straße/ Theodor-Heuss-Platz | Hauptverkehrspunkt | 670 | 0,9 | 0,1 | 0,8 | 0,8 | 0,5 | 0,6 |
| 7 | Kaarster Straße/ Gladbacher Straße | starke Frequenz | 430 | 0,9 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,5 |
| 8 | Berliner Platz/Further Straße | Wohngebiet, Parkplatz | 380 | 0,8 | 0,3 | 0,8 | 0,4 | 0,6 | 0,6 |
| 9 | Friedrich-Ebert-Platz | große Kreuzung, Grünanlage | 380 | 1,1 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | — | 0,7 |
| 10 | Gesundheitsamt, Carossastraße | offener Platz, Wohngebiet | geringer Verkehr | 1,5 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,7 | 0,6 |
| | | Tagesmittel | | 1,0 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | |

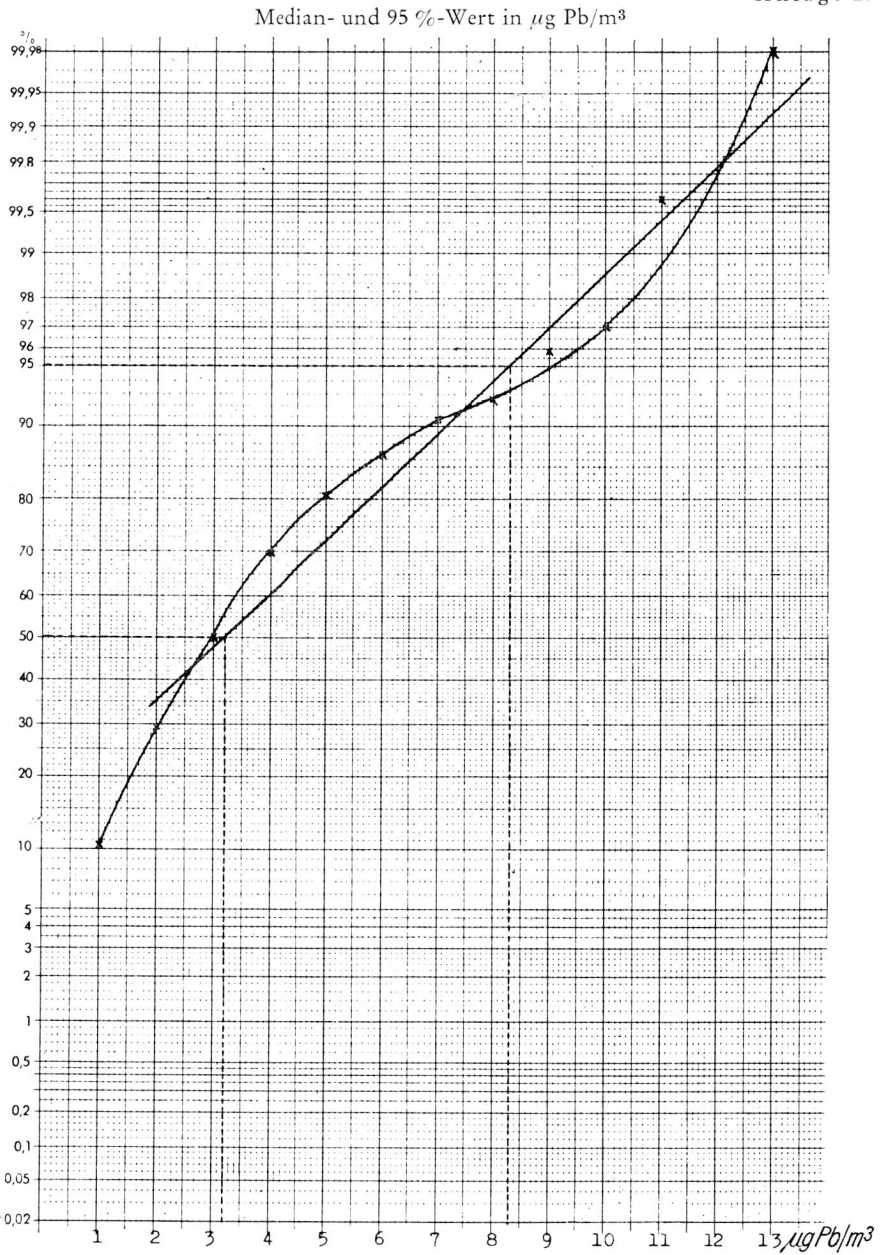
| Nr. | Messstellenbezeichnung | Art der Messstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | % Blei im Staub | | | | | Mittel |
|-----|---|--|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| | | | | 23. 9. 1965 | 13. 10. 1965 | 27. 10. 1965 | 10. 11. 1965 | 24. 11. 1965 | |
| 1 | Ehingerstraße/ Steinbrinkstraße | Industriegegend | 90 | 0,6 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | 1,3 | 0,6 |
| 2 | Düsseldorfer Straße/ Kulturstraße | weiträumig gemischte Gegend | 1290 | 0,8 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,5 |
| 3 | Alt Hamborn, Duisburger Straße/Alleestraße | Wohngebiet, große Straßen- kreuzung | 930 | 1,0 | 0,8 | — | — | — | 0,9 |
| 4 | Sternbuschweg/Hertzstraße | offen | 340 | 0,7 | 0,7 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | 0,5 |
| 5 | Sternbuschweg/ Mülheimer Straße | große Straßenkreuzung, offen | 890 | 0,8 | 0,8 | 0,5 | 0,7 | 1,1 | 0,8 |
| 6 | Nordtunnel/Mühlenstraße | Wohngebiet | 260 | 0,7 | 1,1 | 1,0 | 0,4 | 0,7 | 0,8 |
| 7 | Rheinhauser Straße/ Heerstraße | große Kreuzung, reger Verkehr | 1060 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 2,5 | 0,9 |
| 8 | Königsstraße/ Düsseldorfer Straße | Stadtzentrum | 680 | 1,3 | 0,8 | 0,8 | 0,6 | 1,2 | 0,9 |
| 9 | Bürgermeister-Pütz-Straße/ Gabelsberger Straße | Wohnviertel am Park | 280 | 1,5 | 0,8 | 0,5 | 0,7 | — | 0,9 |
| 10 | Wedau, Strandbad | Stadtwaldrand | kaum | 0,8 | 0,8 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,5 |
| | | Tagesmittel | | 0,9 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 1,0 | |

Wuppertal. Bleianteil im Schwebestaub in Prozent.

| Nr. | Mießstellenbezeichnung | Art der Mießstelle | mittlere Fahrzeug- dichte/h | % Blei im Staub | | | | | Mittel |
|-----|---|--------------------------|-----------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| | | | | 16. 9. 1965 | 7. 10. 1965 | 25. 10. 1965 | 18. 11. 1965 | 15. 12. 1965 | |
| 1 | Friedrich-Ebert-Straße/ Varrsbecker Straße | dicht besiedeltes Gebiet | 820 | 0,4 | 0,6 | 0,3 | 1,5 | 0,2 | 0,6 |
| 2 | Neumarkt | dicht besiedeltes Gebiet | 1050 | 0,3 | 0,4 | 0,7 | 1,1 | 0,6 | 0,6 |
| 3 | Bahnhof | Vorplatz | 700 | 0,6 | 0,8 | 0,3 | 1,5 | 0,4 | 0,7 |
| 4 | Friedrich-Engels-Allee, Post | Hauptverkehrsstraße | 590 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 1,1 | 0,5 | 0,5 |
| 5 | Uellendahler Straße/ Wiesenstraße | Wohngegend | 950 | 0,4 | 1,1 | 1,2 | 2,8 | 0,8 | 1,3 |
| 6 | Schönebecker Straße/ Sandstraße | Wohngegend | 490 | 0,6 | 0,3 | 0,3 | 0,7 | 0,2 | 0,4 |
| 7 | Klingeholl, Tiefbauamt | im Hof | 310 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 1,0 | 0,3 | 0,5 |
| 8 | Langenfelder Straße/ Raentaler Bergstraße | lichtes Wohngebiet | 240 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 4,9 | 0,2 | 1,2 |
| 9 | Burgholz | kein Verkehr | 0,6 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| | | Tagesmittel | | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 1,2 | 0,4 | 0,4 |

Häufigkeitsverteilung der Bleikonzentration.

| Konzentration $\mu\text{g Pb je m}^3$ | Anzahl | | | | | Summe | % | Summenhäufigkeits-% |
|--|---------|------------|------|-----------|----------|-------|------|---------------------|
| | Mülheim | Düsseldorf | Neuß | Wuppertal | Duisburg | | | |
| bis 1,0 | 4 | 4 | 5 | 8 | 4 | 25 | 10,2 | 10,2 |
| 1,1— 2,0 | 13 | 8 | 11 | 5 | 10 | 47 | 19,2 | 29,4 |
| 2,1— 3,0 | 6 | 11 | 8 | 13 | 12 | 50 | 20,4 | 49,8 |
| 3,1— 4,0 | 14 | 11 | 6 | 9 | 8 | 48 | 19,6 | 69,4 |
| 4,1— 5,0 | 9 | 8 | 7 | 3 | 1 | 28 | 11,4 | 80,8 |
| 5,1— 6,0 | 3 | 3 | 5 | 1 | 2 | 14 | 5,7 | 86,5 |
| 6,1— 7,0 | 2 | | 2 | 1 | 5 | 10 | 4,1 | 90,6 |
| 7,1— 8,0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 5 | 2,0 | 92,6 |
| 8,1— 9,0 | 3 | | 2 | 2 | 1 | 8 | 3,3 | 95,9 |
| 9,1—10,0 | 1 | | | 2 | | 3 | 1,2 | 97,1 |
| 10,1—11,0 | 4 | | | | 2 | 6 | 2,5 | 99,6 |
| 11,1—12,0 | | | | | | | | |
| 12,1—13 | | | 1 | | | 1 | | 100,0 |
| | 60 | 46 | 48 | 45 | 46 | 245 | | |



Dr. ARNOLD HELLER
Leitender Direktor und Professor beim BGA,
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
des Bundesgesundheitsamtes

1 Berlin 33
Corrensplatz 1

Dr. HELMUT KETTNER
Wissenschaftlicher Direktor beim BGA,
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
des Bundesgesundheitsamtes,
Außenstelle Düsseldorf

4 Düsseldorf
Auf'm Hennekamp 70

Über den Reagenzienblindwert bei der Bestimmung von kleinen Bleimengen in der atmosphärischen Luft

Von H. KETTNER

Der Gesamtblindwert (Bl_G) bei der Bestimmung von Blei in der atmosphärischen Luft nach der Dithizonmethode setzt sich aus zwei unabhängigen Blindwerten zusammen: dem Blindwert, der durch die Probenahme (Bl_P) bedingt ist, und dem Blindwert, der durch die Analyse — auch Reagenzienblindwert (Bl_R) genannt — verursacht wird. Die Summe beider sowie deren Standardabweichung ergeben die Nachweisbarkeitsgrenze (N), wobei $N = Bl_G + 3\sigma$.

Probenahmeblindwert

Der durch die Probenahme verursachte Blindwert resultiert nahezu ausschließlich aus dem Bleigehalt des Mediums, auf dem der Staub der Luft angereichert wird. Verwendet man hierzu Glasfaserfilter, so werden, falls 1 g Glasfasermaterial aufgearbeitet wird, in die Analyse 10 bis 12 μg Blei eingeschleppt. Eine so große Menge Glasfasermaterial aufzuarbeiten ist bei Anwendung von High Volume Samplern, die einen Luftdurchsatz von 60 bis 100 m^3/h aufweisen, indessen nicht erforderlich, in praxi werden in die Analyse selbst etwa 3,2 μg Blei eingebracht, die unter den von HELLER und KETTNER (1) angegebenen Bedingungen eine mittlere Extinktion von 0,040 (Elko II, Filter S 51, Küvette 10 mm, Eichfaktor 80,0) ergeben. Würde man eine andere Probenahmetechnik, wie etwa Zyklone (kein Abscheidemedium) oder Impinger (Abscheidemedium bleifreies Wasser), anwenden, so könnten der Probenahmeblindwert und mithin auch die Nachweisbarkeitsgrenze wesentlich verringert werden; die geringe Durchsatz- bzw. Abscheideleistung sowie der Wunsch, mit den Bleibestimmungen der Außenluft auch gleichzeitig Schwebstaubkonzentrationsbestimmungen vorzunehmen, lassen es aber ratsam erscheinen, wenigstens für kurzzeitige Probenahmen (1 h) Glasfasermaterial anzuwenden.

Reagenzienblindwert

Unter diesem Begriff versteht man den Blindwert, der sich aus dem Bleigehalt der zur Analyse verwendeten Reagenzien und dem durch das intensive Schütteln aus den Glasgefäßen herausgelösten Blei ergibt. Ganz allgemein wird angenommen, daß der überwiegende Anteil aus den Reagenzien stammt; eine entsprechende Berechnung, wieviel Blei der Analyse mit den Reagenzien beigegeben wird, geht aus Tabelle 1 hervor.

Die Tabelle enthält auch die im Garantieschein als Blei angegebenen Schwermetalle, die offensichtlich kein Blei, sondern lediglich Bleibezugswerte sind.

Tabelle 1
Bleizugabe zur Analyse.
Mengen und Bleigehalt der Reagenzien nach Chemikaliengarantieschein (maximal).

| Reagenz*) | | Blei | | Schwermetalle als Blei | |
|--|--------------------------------|--|---|--|---|
| Bezeichnung | Zur Analyse verwendete Menge g | Gehalt des Stoffes in Spalte 1 nach Garantieschein % | In die Analyse eingebrachte, aus Spalten 2 und 3 berechnete Menge μg | Gehalt des Stoffes in Spalte 1 nach Garantieschein % | In die Analyse eingebrachte, aus Spalten 2 und 5 berechnete Menge μg |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| HNO ₃ pa | 5,0 | 0,000004 | 0,2 | | |
| NH ₄ OH pa | 1,0 | | | 0,0001 | 1,0 |
| NH ₄ -Citrat | 0,4 | | | 0,0005 | 2,0 |
| KCN pa | 0,4 | 0,0005 | 2,0 | | |
| NH ₂ OH.HCl | 0,25 | | | 0,002 | 5,0 |
| K ₂ CO ₃ pa | 0,7 | | | 0,001 | 7,0 |
| (NH ₄) ₂ CO ₃ pa | 0,275 | | | 0,001 | 2,75 |
| K/Na-Tartrat pa | 0,05 | | | 0,0005 | 0,25 |
| KCl pa | 1,0 | | | 0,0005 | 5,0 |
| | | | 2,2 | | 23,0 |

*) Alle Reagenzien E. Merck, Darmstadt.

Nach Tabelle 1 beträgt die maximal durch die Reagenzien eingebrachte Bleimenge 2,2 μg . Sie entspricht einem Extinktionswert von 0,028. Blindwertextinktionen dieser Größenordnung — sogar noch höhere (bis zu 0,040) — haben wir besonders bei Beginn der Bleiuntersuchungen gefunden. Wir stellten aber auch fest, daß die Extinktionen von unmittelbar nacheinander (mit ein und demselben Gerätesatz) durchgeführten Blindwertbestimmungen stufenweise abgenommen haben, nach einigen Tagen — wenn inzwischen mit dem Gerätesatz nicht gearbeitet wurde — die Extinktionen aber wieder auf den Ursprungswert angestie-

Tabelle 2
Reagenzienblindwert-Extinktionen von nacheinander mit ein und demselben Glasgerätesatz unmittelbar nacheinander durchgeführten Bestimmungen.

| einfache Reagenzienmenge | | doppelte Reagenzienmenge | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| 1. Tag | 3. Tag | 1. Tag | 4. Tag |
| 1. 0,024 | 1. 0,022 | 1. 0,036 | 1. 0,024 |
| 2. 0,022 | 2. 0,019 | 2. 0,028 | 2. 0,022 |
| 3. 0,021 | 3. 0,017 | 3. 0,025 | 3. 0,020 |
| 4. 0,014 | 4. 0,018 | 4. 0,018 | 4. 0,018 |
| 5. 0,012 | 5. 0,017 | 5. 0,014 | 5. 0,014 |

gen sind und dann in ähnlicher Weise abgenommen haben. Ein Zahlenbeispiel, welches stellvertretend für eine große Anzahl immer wieder gleichartig verlaufender Bestimmungen dienen mag, soll dies erläutern (Tab. 2).

Die zweite, mitunter auch die dritte Bestimmung, lag gewöhnlich bei einem Extinktionswert um 0,020, bei dem wir es bewenden ließen. Weitere Bestimmungen zeigten aber, daß dieser Blindwert sein Minimum noch nicht erreicht hat. Die mit der doppelten Menge an Reagenzien angesetzte Probe ergab nach Tabelle 2 bei der ersten Bestimmung einen Extinktionswert von 0,036, bei der zweiten und den folgenden Bestimmungen nahm er aber auch, wie im Falle der einfachen Reagenzienmenge, stufenweise bis auf annähernd den minimalen Wert der einfachen Reagenzienmenge ab. Dieses Verhalten, d. h. die stufenweise Abnahme der Extinktion bei unmittelbar nacheinander durchgeführten Bestimmungen und ihre Zunahme bis zur Größenordnung des Anfangswertes nach einigen Tagen, ließ vermuten, daß der als Reagenzienblindwert bezeichnete Blindwert überwiegend aus dem Glasmaterial stammt. Die Bedingungen für ein Herauslösen von Blei aus dem normalen Laborglas, das immer Spuren von Blei enthält, sind wegen der alkalischen Reaktion (pH 9,2 bis 9,5), der großen Innenoberfläche insbesondere des 250 ml-Schütteltrichters und des intensiven Schüttelns sehr günstig. Die Oberfläche des Glases gibt Blei an die Lösung ab, wodurch sie selbst an Blei verarmt, bei der darauffolgenden Bestimmung wird weniger Blei an die Lösung abgegeben; im Verlauf einiger Tage diffundiert aber wieder soviel Blei an die Oberfläche, wie ursprünglich darin gewesen ist: die erste nach einigen Tagen durchgeführte Bestimmung weist wieder einen hohen Blindwert auf.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, sind Reagenzienblindwertbestimmungen mit bleifreien Glasgefäßen und Polyäthylflaschen vorgenommen worden, wobei letztere nur als Schüttelgefäß benutzt wurden. Die Trennung der Schichten (Chloroform- von der Wasserphase) wurde — ebenso wie das Auswaschen des überschüssigen Dithizons — in bleifreien Scheidetrichtern durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen enthält Tabelle 3.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung führen zu folgender Feststellung:

1. Die überwiegende Mehrzahl der Extinktionswerte liegt selbst bei Zugabe des Vierfachen der sonst in der Arbeitsvorschrift vorgegebenen Reagenzmenge unter dem Wert von 0,010, d. h. in einem Bereich, in dem das Elko II-Gerät bereits relativ ungenau mißt; die Abweichungen der Meßwerte können also auch als photometrische Meßfehler gedeutet werden.
2. Die durch die Reagenzien in die Analyse eingeschleppte Bleimenge ist vernachlässigbar gering; wäre sie das nicht, dann müßte sich (abzüglich eines bestimmten konstanten Gefäßwertes) die Extinktion etwa im gleichen Maße vervielfachen, in dem die Reagenzienmenge zur Analyse zugegeben wird. Dies ist nicht der Fall.
3. Der „Reagenzienblindwert“ resultiert bei Verwendung der üblichen bleihaltigen Laborgeräte überwiegend aus dem Glas dieser Geräte.

Diese Feststellung ist insofern für den Analytiker von Bedeutung, als es nunmehr bei der Verwendung von Geräten, die kein Blei in die Analyse abgeben, nicht mehr notwendig ist, die Geräte durch wiederholte Bestimmungen bleifrei zu waschen, was eine wesentliche Zeitersparnis bringt. Die Bestimmung wird auch genauer, da man bisher nie so recht wußte, ob man an der Grenze der minimalen bzw. der gleichmäßigen Bleiabgabe des Glassatzes angelangt war oder nicht. Schließlich wird durch Erniedrigung des Reagenzienblindwertes auch der Gesamt-

Tabelle 3
Extinktionen von nacheinander durchgeführten Reagenzienblindwertbestimmungen
mit bleifreiem Laborgerät.

| Extraktionsgefäß | Reagenzien- menge | Nr. | Extinktion | | | |
|----------------------|---------------------------------------|-----------|------------|-------|-------|--|
| | | | 1. | 3. | 6. | |
| bleifreies Glasgefäß | einfache | 1. | 0,008 | 0,003 | 0,000 | |
| | | 2. | 0,004 | 0,007 | 0,004 | |
| | | 3. | 0,001 | 0,006 | 0,000 | |
| | | 4. | 0,002 | 0,005 | 0,002 | |
| | | 5. | 0,003 | 0,006 | 0,002 | |
| | | 6. | 0,000 | 0,002 | 0,002 | |
| | doppelte | 1. | 0,007 | 0,008 | | |
| | | 2. | 0,006 | 0,009 | | |
| | | 3. | 0,002 | 0,008 | | |
| | | 4. | 0,004 | 0,007 | | |
| | vierfache | 1. | 0,000 | | | |
| | | 2. | 0,002 | | | |
| | | 3. | 0,004 | | | |
| | | 4. | 0,002 | | | |
| | | 5. | 0,006 | | | |
| | | 6. | 0,004 | | | |
| | 250-ml-Polyäthylenflasche (Kautex) | vierfache | 1. | 0,000 | | |
| | | | 2. | 0,010 | | |
| 3. | | | 0,004 | | | |
| 4. | | | 0,003 | | | |
| 5. | | | 0,011 | | | |
| 6. | | | 0,009 | | | |

blindwert vermindert, wodurch die Empfindlichkeit erhöht bzw. die Nachweisbarkeitsgrenze erniedrigt wird.

Literatur

HELLER, A., und H. KETTNER: Probenahme und Bestimmung kleinster Bleimengen in der atmosphärischen Luft. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Heft 29 (1969), S. 1.

Dr. HELMUT KETTNER
Wissenschaftlicher Direktor
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
des Bundesgesundheitsamts,
Außenstelle Düsseldorf
4 Düsseldorf
Auf'm Hennekamp 70

Vergleichende Bestimmungen von Blei im Staubbiederschlag nach der Dithizon- und der Atom-Absorptions-Spektral-Photometer- Methode

Von H. KETTNER

Aus dem Bundesgesundheitsamt, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene,
Außenstelle Düsseldorf

Die klassische, mit relativ geringem Aufwand in jedem Laboratorium durchführbare Bleispurenbestimmung mit Dithizon ist auch für Luftuntersuchungen gut geeignet, erfordert aber besondere Erfahrungen und eine längere Einarbeitung. Sie wird heute noch in sehr vielen Bereichen der analytischen Chemie und nahezu ausschließlich auf dem Gebiete der Lufthygiene verwendet.

Der allgemeine Trend, physikalisch-chemische Analysenmethoden durch rein physikalische zu ersetzen, hat indessen auch vor der Bestimmung kleinster Bleimengen in Staubbiederschlägen nicht halt gemacht. Im Gegensatz zur älteren Atom-Emissions-Methode weist die neuere Atom-Absorptions-Spektralphotometer-Methode nur selten spektrale Interferenzen auf; diese Eigenschaft erlaubt es, den zu analysierenden Stoff aus einem Stoffgemisch direkt und ohne vorherige Abtrennung bzw. Tarnung der Begleitstoffe zu bestimmen. Die hohe Selektivität sowie die Ausschaltung möglicher Störungen durch Eigenemission der Flamme werden durch Anwendung von moduliertem Licht elementspezifischer Lichtquellen erreicht.

Auf die Möglichkeit, das Prinzip der AAS für analytische Zwecke anzuwenden, wies im Jahre 1955 erstmalig WALSH (1) hin. In der Folgezeit bemühten sich mehrere Forscher und Firmen, brauchbare Analysengeräte zu entwickeln, deren erste in den Jahren 1961/1962 auf den Markt gekommen sind. Heute stellen mehr als 20 Firmen AAS-Spektrophotometer her.

Entscheidende Verbesserungen an diesen Geräten in den Jahren 1965/1967 hatten zur Folge, daß die Geräte in vielen Zweigen der analytischen Chemie mehr und mehr verwendet wurden, so z. B. in der Biologie, der Gerichtsmedizin, Pharmazeutik, Agrikulturchemie, Toxikologie sowie in der Brauchwasserchemie. Nach dem Stand von 1968 ist es möglich, 70 Elemente, überwiegend Kationen, nach diesem Prinzip im ppm-, teilweise sogar im ppb-Bereich, zu bestimmen.

Gewisse Vorteile, besonders aber der im Vergleich zum Naßverfahren geringe Zeitaufwand hat uns bewogen zu prüfen, inwieweit diese Methode zur Bestimmung von Blei im Staubbiederschlag, der eine dem Schwebestaub ähnliche Zusammensetzung aufzuweisen hat, geeignet ist. Hierzu haben wir Vergleichsuntersuchungen nach der von A. HELLER und H. KETTNER (2) ausgearbeiteten Dithizon- und der AAS-Methode durchgeführt. Für die AAS-Untersuchungen standen zwei Perkin-Elmer-Geräte, Typ 290 und 303, zur Verfügung¹⁾. Abbildung 1 zeigt das Perkin-Elmer-Atom-Absorptions-Spektrophotometer Typ 303.

¹⁾ Dem Perkin-Elmer-Büro Düsseldorf sowie Herrn Ing. grad. GAWLICK bin ich für die freundliche Überlassung der Geräte sowie die Hilfestellung bei der Durchführung der Analysen zu besonderem Dank verpflichtet.

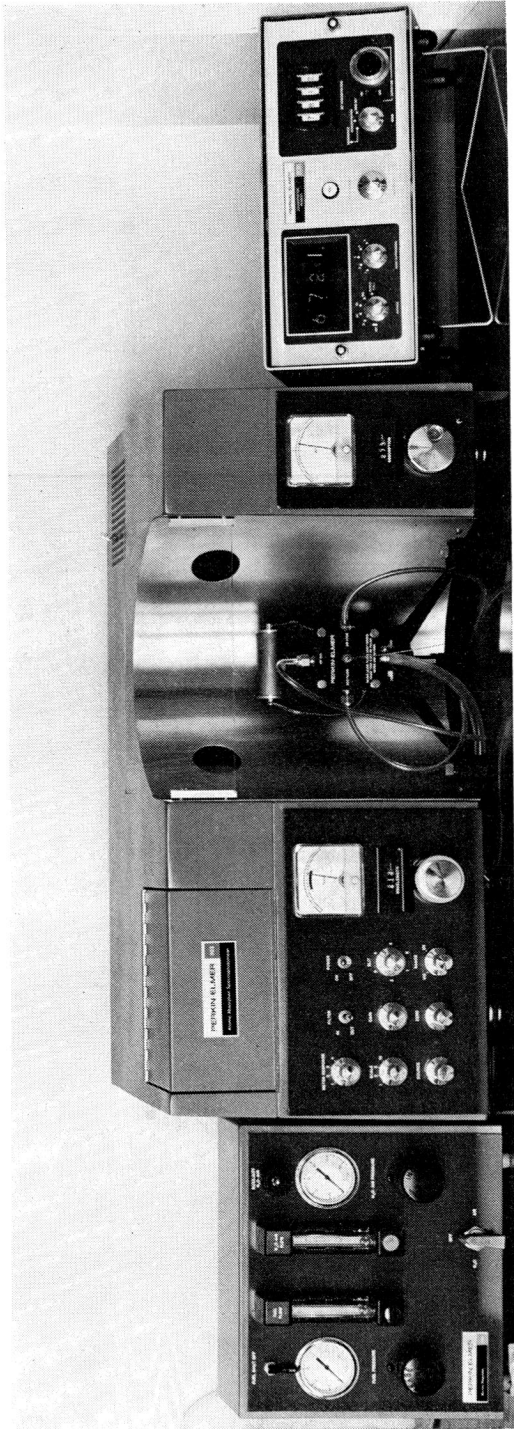


Abb. 1. Atom-Absorptions-Spektrophotometer Typ 303-Perkin-Elmer.

Nach Vorbereitung der Probe, die in Form einer Lösung, d. h. ebenso wie bei der Dithizonmethode vorliegen muß, konnten in einer Zeit von nicht ganz drei Stunden etwa 380 Bestimmungen durchgeführt werden, d. h. die eigentliche Analyse ohne Auswertung nahm weniger als eine halbe Minute in Anspruch.

Neben der raschen Analysenfolge, die besonders bei serienmäßigen Bestimmungen von Bedeutung ist, und den bereits früher erwähnten Eigenschaften weist die AAS-Methode noch folgende bemerkenswerte Eigenschaften auf:

Bequeme Eichung: Eichlösungen werden durch Einwaage und Verdünnung hergestellt und in gleicher Weise wie die zu analysierende Probe aufgegeben.

Gute Reproduzierbarkeit: Die jeweils 6 bis 10 mit $10\ \mu\text{g}$ Blei je ml wiederholt durchgeführten Einzelmessungen wiesen beim Typ 290 eine Standardabweichung von unter 2% auf; bei feststehender Einstellung ist eine gewisse geringe Drift des Nullpunktes sowie der Anzeige zu verzeichnen, die bei der Auswertung ausgeschaltet werden.

Selektivität: Die im Staubbiederschlag enthaltenen Kationen Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ u. a., die in Größenordnungen des 100- bis 1000-fachen des zu bestimmenden Elementes Blei vorkommen, ebenso wie stets vorhandene Sulfate, stören die Bestimmung auch in stark salzsaurer Lösung nicht.

Nachweisgrenze: Beim Modell 290 wird die Nachweisgrenze, definiert als diejenige Konzentration, die ein Meßsignal von doppelter Höhe des Untergrundrauschens erzeugt, für Blei bei einer Wellenlänge von $2833\ \text{\AA}$ mit $0,07\ \mu\text{g}/\text{ml}$ und beim Modell 303 mit $0,03\ \mu\text{g}/\text{ml}$ angegeben.

Analyse

Vorbereitung der Probe zur Dithizon- und AAS-Bestimmung

Der nach dem Eindampfen des Meßglasinhalts gesammelte Staubbiederschlag, wie er bei der „gravimetrischen Bestimmung nach der Technischen Anleitung Luft“ anfällt, wurde mit etwa 50 ml halbverdünnter Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure aufgeköcht und nach Erkalten auf 250 ml aufgefüllt. Die dekantierte klare Lösung wurde direkt zur Analyse aufgegeben; nach der Dithizonmethode wurden zur Kontrolle wiederholt Doppelbestimmungen von verschiedenen Personen durchgeführt.

Auswertung

Der nach der Dithizonmethode ermittelte Gehalt der Probe in $\mu\text{g Pb}/250\ \text{ml}$ ergab sich aus der Extinktion der Bleidithizonatlösung, dem Eichfaktor und dem Umrechnungsfaktor/250 ml.

Das mit einem Schreiber versehene AAS 290 (Einstrahlverfahren) registriert direkt nach elektronischer Logarithmierung im Gerät linear in Konzentration Extinktion, die Höhe des Peaks wird mit der Peakhöhe der Eichlösung in direkte Beziehung gebracht. Die konzentrationslineare Anzeige gestattet eine besonders einfache Auswertung der abgelesenen bzw. registrierten Analysenwerte. Der Gehalt der Probe ergibt sich aus dem Analysenwert und dem Gesamtvolumen (vgl. Abb. 2). (Es darf erwähnt werden, daß bei dem hier gezeigten Ausschnitt aus

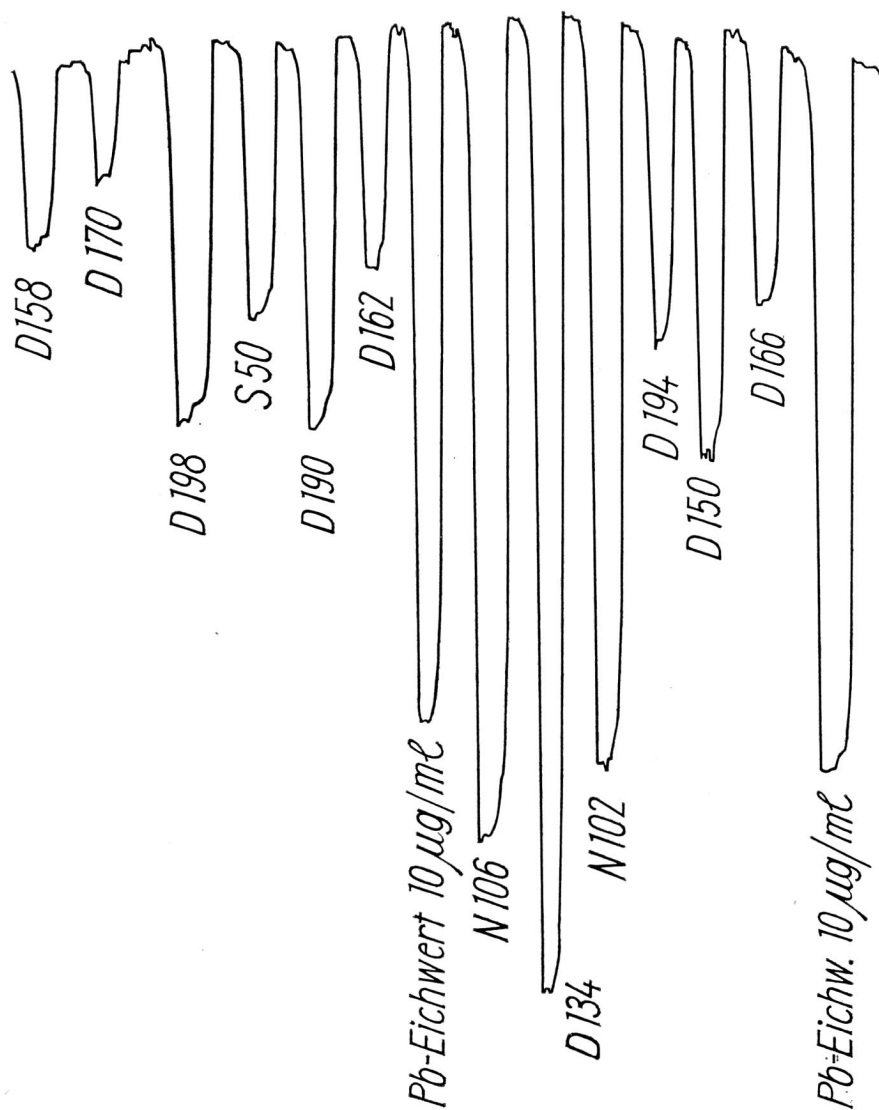


Abb. 2. Anzeige der Pb-Konzentrationen der Eich- und Probelösungen beim AAS-Gerät Perkin-Elmer Typ 290.

der Meßreihe und überhaupt bei der gesamten Messung besonderer Wert auf die Schnelligkeit der Analyse und nicht auf schönes Aussehen und störungsfreie Registrierung geachtet wurde. Die Drift erklärt sich aus der etwa zehnfachen Ordinatenendehnung, die angewendet werden mußte, um genügend große Ausschläge für Blei zu erhalten.)

Die beim AAS 303 (Zweistrahilverfahren) digital ausgeworfenen Prozent Absorption wurden in die entsprechende Extinktion, die dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz gehorcht (Linearität), umgewandelt. Aus Eichwert und Extinktion ergibt sich die Konzentration.

Meßergebnisse

Die Ergebnisse der 45 Vergleichsmessungen gehen aus der nachstehenden Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1
Meßergebnisse von 45 Blei-Vergleichsbestimmungen
nach der Dithizon-Methode (x_i) und der AAS-Methode (y_i).
Werte in $\mu\text{g Pb}/250 \text{ ml}$.

| Proben-Nr. | x_i | y_i | Proben-Nr. | x_i | y_i |
|------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| 1 | 1200 | 1070 | 24 | 780 | 798 |
| 2 | 1040 | 995 | 25 | 700 | 742 |
| 3 | 1570 | 1617 | 26 | 495 | 522 |
| 4 | 1800 | 1890 | 27 | 780 | 835 |
| 5 | 2860 | 2600 | 28 | 955 | 980 |
| 6 | 3050 | 2870 | 29 | 1278 | 1500 |
| 7 | 2010 | 1960 | 30 | 1495 | 1510 |
| 8 | 2320 | 2410 | 31 | 1625 | 1690 |
| 9 | 1440 | 1310 | 32 | 1505 | 1565 |
| 10 | 2050 | 1810 | 33 | 820 | 835 |
| 11 | 9900 | 10000 | 34 | 970 | 1000 |
| 12 | 710 | 740 | 35 | 683 | 715 |
| 13 | 1160 | 1310 | 36 | 1710 | 1740 |
| 14 | 2580 | 2940 | 37 | 727 | 645 |
| 15 | 575 | 595 | 38 | 1529 | 1598 |
| 16 | 2020 | 2260 | 39 | 1218 | 1260 |
| 17 | 2380 | 2760 | 40 | 433 | 465 |
| 18 | 1460 | 1382 | 41 | 638 | 605 |
| 19 | 590 | 657 | 42 | 1300 | 1355 |
| 20 | 2500 | 2590 | 43 | 388 | 320 |
| 21 | 720 | 663 | 44 | 1225 | 1330 |
| 22 | 430 | 395 | 45 | 740 | 733 |
| 23 | 530 | 572 | | | |

Die nomographische Darstellung dieser Werte geht aus Abbildung 3 hervor.

Berechnung¹⁾ des Korrelationskoeffizienten

Der Korrelationskoeffizient wird nach der Formel

$$r = \frac{\sum x_i y_i - N \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^N x_i^2 - N \bar{x}^2 \right) \left(\sum_{i=1}^N y_i^2 - N \bar{y}^2 \right)}}$$

bezüglich der linearen Funktion (Ausgleichsgerade):

$$y' = bx' + a$$

¹⁾ Die Berechnungen sind von Herrn cand. rer. nat. J. WESTPHAL, Berlin-Dahlem, durchgeführt worden, dem ich hiermit verbindlich danke.

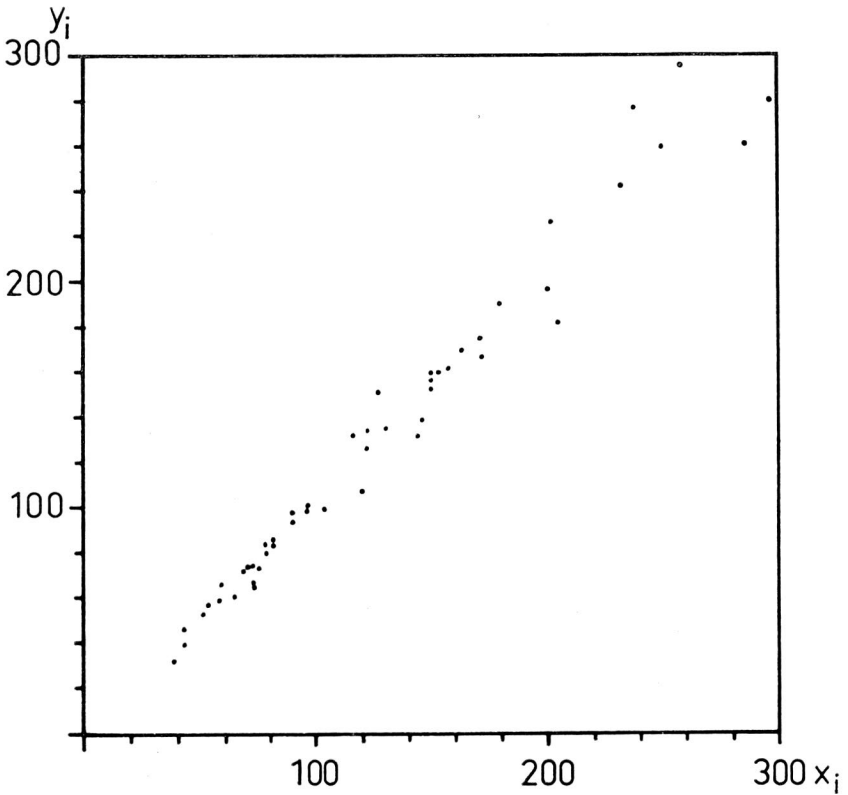


Abb. 3 Regression

x_i - Dithizon-Methode } $\mu\text{g} \cdot 10 \text{ Blei} / 250 \text{ ml}$
 y_i - A A S - Methode }

berechnet, wobei mit y' der „ausgeglichene“ Wert von y verstanden wird, während y_i den jeweils beobachteten Wert bezeichnet. Die Koeffizienten a und b werden nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate so bestimmt, daß

$$Q = \sum_{i=1}^N (y_i - y')^2$$

ein Minimum wird.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad \text{und} \quad \bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (N = \text{Anzahl der Werte})$$

Für die Koeffizienten a und b gilt:

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 25,061; \quad b = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i - N\bar{x}\bar{y}}{\sum_{i=1}^N x_i^2 - N\bar{x}^2} = 1,007.$$

Die Ausgleichsgerade zwischen den Wertepaaren folgt der Funktion:

$$y' = 1,007 x + 25,061$$

der Korrelationskoeffizient beträgt $r = 0,996$.

Der hohe Korrelationskoeffizient erlaubt die Aussage, daß das AAS-Verfahren zur Bestimmung von geringen Bleimengen in bezug auf Übereinstimmung mit dem Dithizonverfahren auch für die Lufthygiene gut geeignet ist; hinsichtlich der Zeitdauer ist es letzterem überlegen.

„Bleiniederschlag“

Die dem Boden je m^2 und Tag aus der Luft zugeführte Bleimenge („Bleiniederschlag“) ergibt sich aus dem Gehalt der Probe in dem aufgelösten Volumen (250 ml), der Expositionszeit in Tagen und dem Umrechnungsfaktor der Aufangfläche (62 cm^2) zur Bezugsfläche. Die Ergebnisse dieser Untersuchung, die Gegenstand einer besonderen Veröffentlichung sein sollen, weisen darauf hin, daß in Duisburg erheblich mehr Blei dem Boden zugeführt wird als in anderen Städten im Lande Nordrhein-Westfalen.

Literatur

1. WALSH, A., Spectrochim. Acta 7 (1955), 108.
2. HELLER, A., und H. KETTNER, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, H. 29 (1969), S. 1.

Dr. HELMUT KETTNER
Wissenschaftlicher Direktor beim Bundesgesundheitsamt,
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene,
Außenstelle Düsseldorf
4 Düsseldorf
Auf'm Hennekamp 70

