

Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherheit (BWPLUS)

Zwischenbericht anlässlich des
Statusseminars des BWPLUS am 11.03. und 12.03.2003 im
Forschungszentrum Karlsruhe

SPEZIES DER KFZ-EMITTIERTEN PLATINGRUPPENELEMENTE (PGE) UND IHRE TOXISCHE WIRKUNG (TEIL A)

*Stüben D.¹, Eckhardt J.-D.¹, Berner, Z.¹, Dikikh, J.¹, Fliegel, D.¹, Menzel C.M.¹,
Zeller A.² und Hartwig A.²*

¹*Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Karlsruhe*

²*Institut für Lebensmittelchemie und Toxikologie der Universität Karlsruhe*

Förderkennzeichen: BWB 20011

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

Zusammenfassung

Der Einsatz von PGE (Platingruppenelementen) in Automobil-Katalysatoren zur Verminderung des Schadstoffgasausstoßes hat zu einem drastischen Anstieg der Konzentrationen dieser Elemente in der Umwelt geführt, besonders im städtischen Staub und entlang stark befahrener Straßen. In den letzten 10 Jahren wurden vor allem Daten über die Verteilung dieser Elemente in verschiedenen Umweltkompartimenten veröffentlicht. Über ihre chemischen und mineralogischen Bindungsformen, ihre Mobilität und den Einfluss auf die menschliche Gesundheit ist aber wenig bekannt. Dies liegt vor allem an den insgesamt niedrigen Konzentrationen und der heterogenen Verteilung der PGE-haltigen Partikel in Umwelt- und biologischen Proben. Diese offenen Fragen werden im gemeinsamen Forschungsansatz durch die Kombination unserer Erfahrung in der Mikrospurenanalytik mit der Kompetenz des Instituts für Lebensmittelchemie und Toxikologie in der Zelltoxikologie untersucht.

Einer unserer Schwerpunkte in diesem Projekt ist die Schaffung der analytischen Voraussetzungen, um Pt und Pd in DNA-Addukten und intrazellulären Proteinen zu messen. Die hochauflösende ICP-MS hat sich für diese Problematik als zuverlässig und effizient herausgestellt. Die Ergebnisse der toxikologischen Untersuchungen werden im Berichtsteil B des Gemeinschaftsprojekts vorgestellt.

Um die PGE-haltigen Partikel zu charakterisieren (Form, mineralogische und chemische Zusammensetzung) und die Speziation der PGE in Staub, Abgas, Atmosphäre und Straßenabfluss zu bestimmen, wurden verschiedene Beprobungsstrategien (Beprobung im Abgasstrom, Bergerhoff-Geräte, verschiedene Partikelsammelgeräte) und analytische Methoden (HR-ICP-MS \pm SEC, \pm Laserablation, μ -Synchrotron-EDX, ESEM, XPS, XRD) angewendet. Trotz der hohen räumlichen Auflösung und der Empfindlichkeit dieser Methoden, war es bisher, vermutlich aufgrund der heterogenen Verteilung und der Größe, nicht möglich, PGE-haltige Partikel in Staubproben zu detektieren und hinreichend zu charakterisieren. Elutions- und sequentielle Extraktionsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln und Komplexbildnern wurden durchgeführt, um im Straßenstaub Bindungsformen und Mobilität der mit verschiedenen mineralogischen und chemischen Verbindungen assoziierten PGE zu bestimmen. Die sequentiellen Extraktionen haben gezeigt, das extrahierbares Pt vor allem an Mn-Oxide und schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden ist. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden Säulenversuche mit verschiedenen natürlich vorkommenden Adsorptionsmaterialien begonnen. Untersuchungen an Straßenabfluss mittels Größenausschluss-Chromatographie (SEC) gekoppelt mit HR-ICP-MS haben gezeigt, das Pt und Pd mit zwei Verbindungen unterschiedlicher Größe - Huminstoffe und einer weiteren, niedermolekularen, Verbindung - vorkommen. Weiterhin wurden neue Aufschlussmethoden für die analytisch komplexen Umweltproben mit geringen PGE-Gehalten entwickelt.

Summary

The use of PGE (platinum group elements) in catalytic converters to reduce the emission of gaseous pollutants by cars lead to a dramatic increase of the concentration of these elements in the environment, especially in the dust deposited in urban areas and along roads with high traffic. Several studies published during the

last decade focused on the quantitative assessment of these metals in different environmental compartments, but little is known about their chemical and mineralogical speciation, their mobility and their impact on human health. This gap is mainly due to the difficulties derived from the over all low concentration and heterogeneous distribution of the PGE bearing particles in environmental and biological samples. In a joint effort, we address these topics by combining our expertise in using special micro-analytical techniques with the experience and know-how in the field of toxicological research on cellular level of a team of the Institute for Food Chemistry and Toxicology of our University.

One of the priorities in our project was to develop an adequate analytical technique to quantify the Pt and Pd in DNA adducts and in intracellular proteins. High resolution ICP-MS proved to be an adequate and efficient method for this purpose. The results of the toxicological experiments are presented in Part B of the joint research project.

To characterize the PGE bearing particles (form, mineralogical and chemical composition) and speciation of the PGE in deposition (road/tunnel dust, exhaust gas, atmosphere, run-off) a combination of different sampling devices/techniques (exhaust sampler, Bergerhof-sampler, different impactors and devices) and analytical methods (HR-ICP-MS \pm HPLC, \pm laser ablation, μ -Synchrotron-EDX, ESEM, XPS, XRD) were used. Despite the high spatial resolution and sensitivity of some of these methods and due to the heterogeneous distribution and the particle size it was not possible to spot and sufficiently characterize PGE bearing grains in dust samples. Leaching and sequential extraction experiments with road dust, using different solvents and complexing agents were performed in order to assess the bounding and mobility of the PGE associated with different mineralogical and chemical fractions. The sequential extraction experiments showed, that the highest amounts of extractable Pt is bound to Mn-oxide and low crystalline Fe-oxide phases. Based on this results, experiments with columns filled with different, naturally occurring adsorbing materials were set up and are in progress. Size exolution chromatography (HPLC) coupled with HR-ICP-MS indicates that Pt and Pd in street run-offs occurs in two complexes with different molecular size, the one representing humic substances, the other a species with low molecular size. Progress was also made in developing new sample digestion techniques to quantify very low concentrations of PGE in analytically difficult environmental matrices.

Ziele des Projekts

In straßennahen Stäuben werden hohe Konzentrationen an Katalysator-emittierten Edelmetallen nachgewiesen, über deren toxisches Potential aber nur wenig bekannt ist. Der interdisziplinäre Forschungsansatz dieses gemeinsamen Projekts mit dem Institut für Lebensmittelchemie und Toxikologie dient der Ermittlung der Aufnahme der Platingruppenelemente in Lungenzellen und der Einschätzung des toxikologischen Potentials. Hierbei kommt der Zusammenführung der leistungsfähigen analytischen Methoden der beiden Institute eine tragende Rolle zu. Am IMG sollen zudem die im Luftstaub vorliegenden Katalysator-emittierten Partikel charakterisiert werden, sowie deren Verteilung, die Bindungsformen und mögliche Transformationsprodukte identifiziert werden. Neben der Staub-Untersuchung werden gezielte Laborexperimente durchgeführt.

Einleitung

Die Schwerpunkte des IMG umfassen im Verbundprojekt mit dem Institut für Lebensmittelchemie und Toxikologie die Analytik der PGE-DNA-Addukte mittels HR-ICP-MS und die Beprobung und Charakterisierung der Kfz-emittierten Katalysatorpartikel. Die aufgrund vorliegender Literaturdaten (z.B. KÖNIG ET AL. 1992, KNOBLOCH 1993) und eigener Berechnungen (SCHÄFER ET AL. 1999) erwartete Menge an emittierten Partikeln ist sehr gering: je Fahrzeug werden höchstens einige 100 ng Pt pro gefahrenem Kilometer ausgestoßen. Im städtischen Straßensediment werden bis zu 1 mg/kg Pt gefunden (ECKHARDT ET AL. 2000). Dabei können die im Straßenstaub vorliegenden Bindungsformen bereits Umwandlungsprodukte der ursprünglich emittierten PGE-Verbindungen darstellen. Damit ist einerseits die Bestimmung der Primärphase erschwert, andererseits lassen sich bereits Aussagen über die in der Umwelt vorliegenden Bindungsformen treffen. Diese Vorgaben verlangen bei Probennahme und Charakterisierung der Partikel verschiedene und neue Ansätze, die aufgrund der Erfahrungen in der bisherigen Projektlaufzeit fortgeführt und ergänzt wurden. Es wurden die technischen und analytischen Möglichkeiten auch außerhalb der Universität einbezogen.

Zusammenfassung der laufenden Arbeiten

Die durchgeführten und laufenden Arbeiten schließen sich kontinuierlich an die im letzten Bericht vorgestellten Ergebnisse und Konzepte an.

Die Analytik der im Partnerinstitut durchgeführten toxikologischen Versuche auf zellulärer Ebene ist ein wichtiger Aspekt am IMG.

Für die Charakterisierung der Partikel ist eine wichtige Voraussetzung das Vorliegen einer genügend großen Probenmenge und die Beprobung der spezifischen Emissionen. Hierfür wurden verschiedene Beprobungskampagnen durchgeführt. Die Kfz-emittierten Partikel wurden direkt am Motor im Teststand des Instituts für Kolbenmaschinen beprobt und es wurde ein Fahrzeug mit einem neu entwickelten Probensammler ausgerüstet. Auf dem Testgelände des Instituts für Geographie und Geoökologie wurde die Gesamtdosition höhenabhängig mittels Partikelsammler beprobt. In zwei Tunneln wurden größere Staubmengen beprobt, des weiteren wurde in Straßengullys Straßenablaufwasser und Sediment beprobt. Die partikulären Proben wurden intensiv mit verschiedenen apparativen Methoden analysiert. Zur Bestimmung der Bindungsformen wurden verschiedene Lösungs- und Extraktionsverfahren angewendet sowie Säulenversuche installiert. Im Bereich der Analytik wird eine ständige Qualitätssicherung durchgeführt und neue Methoden werden auf ihre Anwendbarkeit getestet.

ANALYTIK DER PGE-DNA-ADDUKTE MITTELS HR-ICP-MS UND ISOTOPENVERDÜNNUNG

Im vergangenen Projektjahr wurde die Bestimmung der Pt- und Pd-Gehalte in den vom Institut für Lebensmittelchemie und Toxikologie extrahierten DNA-Addukten weitergeführt. Die Analytik wurde unter Einsatz der im ersten Projektjahr etablierten Methode mit Hilfe eines hochauflösenden ICP-MS (Axiom, VG Elemental) durchgeführt. Aus 10 mg/L Pt- bzw. Pd-Standards (AlfaProducts, USA) wurden Eichlösungen (in 1 vol.% HNO₃-Matrix) über den erwarteten Konzentrationsbereich erstellt (meistens 5 Eichpunkte von 25 bis 500 ng/L) und die Elementgehalte über

externe Kalibration bestimmt. In allen Schritten wurden doppelt destillierte (subboiled) Säure und deionisiertes Wasser (18.2 MΩcm) verwendet. Für die Korrektur unvermeidbarer Signalschwankungen während der Messung wurden die Elemente In (für Pd), Tm oder Ho (für Pt) als interne Standards eingesetzt. Für Pt als auch Pd wurden jeweils drei Isotope erfasst (Pt 194, 195, 196 und Pd 105, 106, 108). Versuche mit der Probenmatrix haben gezeigt, dass auf keinem der gemessenen Isotopen nachweisbare Masseninterferenzen (aus Clusterbildung bzw. aus isobaren Überlappungen der Isotope ^{106}Cd , ^{108}Cd oder ^{196}Hg) auftreten, die bei maximaler Auflösung ($R=10.000$) detektierbar wären. Deswegen und um höchste Empfindlichkeit und möglichst niedrige Nachweisgrenzen zu erzielen, wurde mit einer Massenauflösung von $R=400$ gearbeitet.

Während des laufenden Projektjahres (März - Dezember 2002) wurden insgesamt 18 Messreihen bearbeitet, wobei Pt in 254 Proben (13 Messreihen) und Pd in 61 Proben (5 Messreihen) bestimmt worden sind. Die statistische Auswertung des gewonnenen Datensatzes lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- Die getrennte Auswertung der einzelnen Isotope führt, statistisch gesehen, für Platin in den meisten Fällen zu praktisch identischen Konzentrationen. Die relative Standardabweichung der aus den drei Isotopen gebildeten Mittelwerte der Einzelmessungen für eine Probe liegt bei 91% der Proben unter 3% (bei 39% der Proben sogar unter 1%). Die aus den einzelnen Isotopen errechneten Gehalte weichen bei 70-75% der Proben weniger als 3% voneinander ab. Dennoch zeigt sich beim Vergleich der Abweichungen jeweils zwischen zwei Isotopen, dass die aus den Massen 194 und 195 bestimmten Gehalte keine systematischen Unterschiede aufweisen (die Quotienten der aus den Massen 194 und 195 erhaltenen Konzentrationen sind symmetrisch um 1.00 verteilt, bzw. 51% der Werte sind kleiner 1.00 und 49% größer 1.00). Die aus der Masse 196 gewonnenen Konzentrationen liegen tendenziell etwas niedriger (etwa 2/3 der Proben ergeben niedrigere Gehalte als die, die sich aus den Massen 194 bzw. 195 bestimmen lassen). Die Unterschiede sind jedoch gering und es empfiehlt sich, aus allen drei Isotopen einen Mittelwert zu bilden.
- Die getrennte Auswertung der Palladiumgehalte über die drei gemessenen Isotope zeigt im Vergleich zum Pt eine stärkere Streuung. Diese wird durch die höhere Anfälligkeit der Pd Isotope zur Überlagerung durch verschiedene Cluster (z.B. ArCu , SrO , ZrO , Cl_3H^+) bedingt. Tendenziell ergibt Masse 106 die höchsten und Masse 108 die niedrigsten Gehalte. Die Unterschiede sind jedoch in den meisten Fällen gering; die Abweichung zwischen den einzelnen Messwerten ist bei 70% der Proben kleiner als 6%. Es empfiehlt sich auch hier eine Mittelwertbildung über alle drei Isotope.
- Die aus drei Wiederholungsmessungen berechnete interne Reproduzierbarkeit der Messwerte (bei Mittelwertbildung aus drei Isotopen) liegt für Pt bei 70% der Proben unter 5% (bei 92% der Proben unter 10%) und für Pd bei 29% der Proben unter 5% (bei 69% der Proben unter 10%). Die Reproduzierbarkeit verschlechtert sich deutlich bei niedrigen Gehalten. Während z.B. bei Proben mit Konzentrationen über 100 ppt Pt die Reproduzierbarkeit bei fast 80% der Proben besser als 5% ist, trifft dies bei Gehalten unter 100 ppt nur auf 47% der Proben zu.
- Die aus der dreifachen Standardabweichung aller Blindwerte („Waschlösungen“) berechnete generelle instrumentelle Nachweisgrenze liegt sowohl

für Pt als auch für Pd bei 14 µg/l. Dieser relativ hohe Wert ergibt sich aus dem Zusammenlegen der Blindproben aus unterschiedlichen Messreihen, die manchmal Proben mit sehr unterschiedlichen Messbereichen enthalten. Bezogen auf einzelne Messreihen liegen die Nachweisgrenzen mit wenigen Ausnahmen bei <4,5 µg/l für Pt und <3 µg/l für Pd.

Die einzelnen Messreihen werden im Teilbericht von Frau Prof. Hartwig vorgestellt und interpretiert.

UNTERSUCHUNG DER PARTIKEL

Beprobungsstrategie

Bei der Beprobung der Partikel wurden zwei Ansätze verfolgt: einerseits die direkte Beprobung der Emission und andererseits die Beprobung der im Bereich der Straße auftretenden Partikel.

Direktbeprobung der Emission

MOTORSTAND

Die Beprobung eines Katalysators am Motorteststand des Instituts für Kolbenmaschinen konnte im Juni 2002 erstmalig durchgeführt werden, nachdem im Vorfeld verschiedenste technische Schwierigkeiten überwunden wurden. Das Konzept wurde im letzten Bericht vorgestellt. Anfang letzten Jahres wurde der Entwurf dieser speziellen Filteranlage noch einmal verbessert und diese gebaut. Die Filteranlage ermöglicht es, direkt im Abgasstrom Filter abnehmender Porengröße hintereinander anzuordnen und dadurch eine Korngrößen-klassierte Beprobung durchzuführen. Es sind FluoroporeTM Membranfilter der Porengrößen 20, 11, 3, 1, 0.5, 0.2 µm einsetzbar.

Beim erstmaligen Probelauf im Frühjahr 2002 hatte sich gezeigt, dass der Abgasstrom entgegen der ursprünglichen Angaben eine zu hohe Temperatur erreichte, die die Filter zum Schmelzen brachte. Daraufhin wurde eine Wasserkühlung entwickelt und in der Institutswerkstatt angefertigt. Durch die Kühlung kam es in Teilbereichen der Filtereinheit zur Bildung von Kondenswasser und damit zur Korrosion. Die dadurch möglicherweise freigesetzten Rostpartikel könnten zu einer Verfälschung der gefilterten Partikel führen, so dass die Filtereinheit zum Rostschutz verchromt wurde. Im Juni konnten dann beim ersten Lauf der Anlage Partikel beprobt werden. Diese wurden mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert.

Leider musste nach diesem erfolgreichen Lauf das Institut für Kolbenmaschinen mitsamt den Motortestständen in ein anderes Gebäude umziehen, so dass bis jetzt keine weiteren Beprobungen am Teststand möglich waren.

FAHRZEUG IM STRAßENVERKEHR

Um dennoch direkt die aus dem Katalysator emittierten Partikel zu beproben, wurde ein Halter konstruiert, der es ermöglicht, direkt im Auspuffrohr einen Probenträger für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) einzubringen (Abb. 1). Das

beprobte Fahrzeug ist mit einem 1497 cm³ Benzinmotor (78 kW) ausgestattet und hat erst eine geringe Laufleistung. Dies ist von Wichtigkeit, da aus früheren Versuchen bekannt ist, dass neuere Katalysatoren eine höhere PGE-Emission zeigen als ältere (KNOBLOCH 1993). Die beprobte Fahrtstrecke betrug etwa 3000 km, davon wurden etwa die Hälfte auf Landstraße sowie je ein Viertel auf Autobahn und im Stadtverkehr, also bei unterschiedlichen Motorbelastungen, zurückgelegt. Unter Annahme eines mittleren Ausstoßes von 200 ng Pt pro gefahrenem Kilometer (HELMERS 1997, SCHÄFER et al. 1999), einer Partikelgröße von 1 µm und einer Partikeldichte von 5g/cm³ (Washcoat + Pt) wurden während des Beprobungszeitraums 1.5×10^8 Katalysator-Partikel ausgestoßen. Die Fläche des Probenträgers beträgt 2.25 cm², der Querschnitt des Auspuffrohrs etwa 12.5 cm².

Der mit Partikeln belegte Probenträger wurde mittels XPS analysiert.



Abb. 1: Beprobung von Partikeln im Auspuff eines Pkw
links: Probenhalter mit XPS-Träger (Kreis) rechts: Befestigung am Auspuff

Beprobung der Partikel im Bereich der Straße

BERGERHOFF-SAMMLER

Wie bereits im Dezember 2001 wurde die straßennahe Deposition auch im Frühjahr 2002 mittels Bergerhoff-Gefäßen beprobt. Diese wurden wiederum auf dem Testfeld des Instituts für Geographie und Geoökologie an der Brauerstraße, einer der verkehrsreichsten Straßen Karlsruhes, aufgestellt (im letzten Bericht dokumentiert). Der an unserem Institut entwickelte Aufbau ermöglicht es, in einer Beprobungshöhe gleichzeitig 5 Gefäße anzubringen, um somit eine größere Probenmenge zu sammeln. Die Sammelgefäße wurden wieder direkt am Boden und in den Höhen 0.5 m, 1 m, 1.5 m, 2.0 und 2.5 m aufgestellt.

Das in dieser Kampagne gesammelte Material wurde zurückgestellt, um es nach der Etablierung der unten beschriebenen Methoden zu analysieren.

GLASFILTER AUS BEPROBUNG MIT „LOW-VOLUME-SAMPLER“ (IFGG)

Das Institut für Geographie und Geoökologie (IfGG) betreibt an der Brauerstraße eine Beobachtungsfläche, auf der unter anderem mittels „low-volume-samplern“ über Glasfilter Luftstaub beprobt wird. Hierbei werden 2.3 m³ Luft pro Stunde durch die Filter gesaugt. Die Glasfaserfilter haben einen Abscheidegrad von 99.97 % für Öltröpfchen <1µm. Einige dieser Filter konnten uns zur Verfügung gestellt werden. Da die Partikel sich innerhalb der Filter befinden, wurde an diesen Proben der Gesamtgehalt an PGE und weiteren Schwermetallen nach Vollaufschluss bestimmt.

PARTIKELSAMMELGERÄT DER FIRMA UMEG

Seit Dezember 2002 steht unserem Institut ein Partikelsammelgerät („low volume sampler“) zur Verfügung. Die Porengröße der eingesetzten Filter kann variiert werden, der Durchsatz beträgt 1 m³/h. Das Gerät erlaubt eine separate Beprobung der Korngrößen >10 µm, 2.5-10 µm und <2.5 µm. Die Stromversorgung erfolgt über die institutseigene Solaranlage. Als erster Standort ist das Portal des B10-Tunnels in Grötzingen vorgesehen.

Beprobung der Straßenstäube

TUNNELBEPROBUNG

Im November 2002 wurden erneut zwei Straßentunnel beprobt. Im Wattkopftunnel bei Ettlingen (WKT II) und im Tunnel der B10 in Grötzingen (GRT I) wurde jeweils in Nischen der Straßenstaub zusammengekehrt (Abb. 2). Dadurch stehen zwei weitere Materialien in genügend großer Menge zur Verfügung um die vorgesehenen Untersuchungen (Partikelcharakterisierung, Extraktions- und Elutionsversuche) durchzuführen.



Abb. 2: Beprobung des Grötzinger Straßentunnels,
links Probennahmestelle, rechts: Tunnelstaub-Ablagerung

Die Straßensedimente wurden zunächst durch Bestimmung wichtiger Haupt- und Spurenelemente mittels Energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse und der PGE über Mikrowellenaufschluss und Isotopenverdünnungsanalyse mittels ICP-MS charakterisiert.

BEPROBUNG DES STRAßENABFLUSSES IN GULLYS

Am IMG wurden Probennehmer zur Beprobung des ersten Straßenabflusses bei Niederschlagsereignissen entwickelt. Es handelt sich um trichterförmig über ein Gestell angebrachte Kunststofffolien, die im Gully montiert werden und in einer mit Schwimmer versehenen Polyethylenflasche münden (Abb. 3).

Der erste Straßenabfluss nach einem Niederschlag hat den intensivsten Kontakt zum Straßenstaub. Dadurch ist es möglich, gelöste PGE-Spezies zu identifizieren, die durch die Umsetzung Katalysator-emittierter Partikel entstehen. Die Wasserproben wurden mittels Größenausschlusschromatographie (SEC) und Kopplung an die hochauflösende ICP-MS analysiert. Das Verfahren ist im letzten Zwischenbericht vorgestellt worden. Zusätzlich zur Bestimmung der PGE-Gesamtkonzentrationen und der PGE-Speziation wurden wasserchemische Parameter aufgenommen, um die Matrix, in der sich die gelösten PGE befinden, näher zu charakterisieren: pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, DOC, Kationen, Anionen, hydrophobe Substanzen.



Abb. 3: Vorrichtung zur Beprobung des Straßenabflusses im Gully

BEPROBUNG VON GULLYSEDIMENT

Ebenfalls im Rahmen einer Diplomarbeit wurde das Gullysediment am westlichen Portal des Grötzinger Tunnels beprobt (B10). WEI & MORRISON (1994) konnten über sequentielle Extraktionsversuche zeigen, dass die PGE aus Partikeln im Organikreichen Gullysediment schnell in lösliche Formen überführt werden. Die von den Autoren entwickelte Extraktionsmethode wurde bei unseren Versuchen ebenfalls eingesetzt.

Untersuchungen an den beprobten Materialien und Partikeln

Für die Untersuchung stehen aufgrund der breit gefächerten Beprobungsstrategie folgende Materialien in größerer Menge zur Verfügung:

- Tunnelstäube:
 - WKT I

- WKT II
- GRT I
- zur Qualitätssicherung der zertifizierte Tunnelstaubstandard BCR-723
- Gullysediment

Folgende Einzelproben liegen vor:

- Filter der Motorstandbeprobung
- Glaskohlenstoffträger Direktbeprobung Autoabgas
- Höhenabhängige Luftstaubproben aus Bergerhoff-Geräten
- Glasfilter aus Beprobung durch das IfGG
- Straßenerstabfluss (Gully)

Charakterisierung der Tunnelstäube - Feststoffanalytik

RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE ZUR PHASENANALYTIK (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie dient zur Bestimmung der Mineralzusammensetzung der untersuchten Proben, die Nachweisgrenze liegt abhängig von der Probenmatrix im Bereich weniger Prozent. Durch die XRD ist eine grundlegende Materialcharakterisierung möglich. Daraus lassen sich auch wichtige Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung ziehen. Mit dieser Methode wurden die drei Tunnelsedimente und das Gullysediment analysiert. Als Hauptmineralphasen zeigen sich in allen Proben Quarz, Feldspat, Calcit und Tonminerale (Abb. 4). Die vier verschiedenen Proben zeigen nur geringe Unterschiede in der Gesamtverteilung der Minerale. Diese analysierten Phasen sind auf den Eintrag aus der natürlichen geologischen Umgebung, dem Lkw-Transport mineralischer Rohstoffe sowie auf Zement der Tunnelverschalung und dem Straßenbelag zurückzuführen.

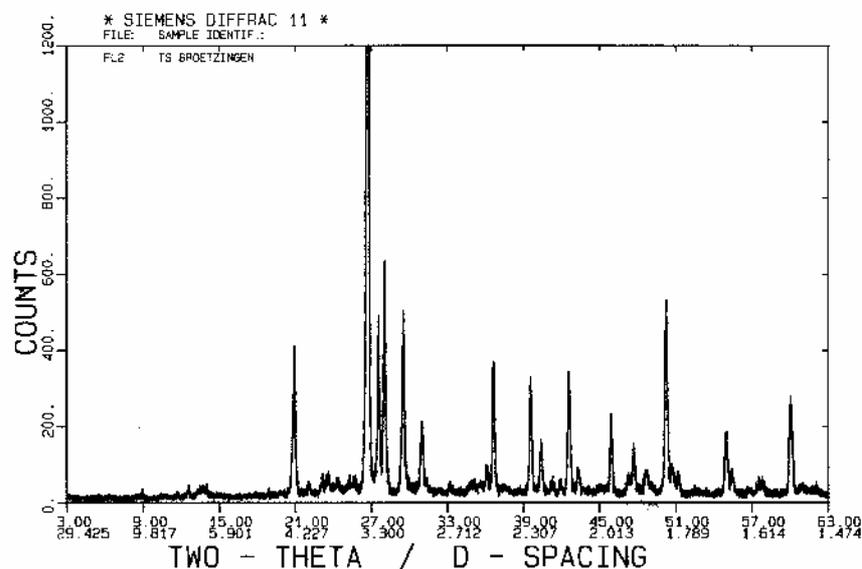


Abb. 4: Röntgendiffraktogramm GRT I

ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE (EDX)

Mittels EDX lassen sich eine Reihe von Haupt- und Nebenelementen bis in den unteren mg/kg-Bereich zerstörungsfrei an meist pulverförmigen Proben quantifizieren. Für die untersuchten Tunnelstäube ergaben sich folgende Elementkonzentrationen:

Tabelle 1: Haupt- und Spurenelementkonzentrationen in den beprobten Tunnelstäuben

Probe	CaO [%]	TiO ₂ [%]	MnO [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	Rb [ppm]	Sr [ppm]	Y [ppm]	Zr [ppm]	Sn [ppm]	Sb [ppm]	Ba [ppm]	Pb [ppm]
WKT I	7	0,3	0,1	2	86	360	77	138	16	252	10	5	404	90
WKT II	9	0,3	0,1	2	160	491	67	160	13	162	19	15	412	57
GRT I	12	0,3	0,1	3	292	539	56	184	16	706	19	23	388	83

Diese Ergebnisse werden gemeinsam mit den Daten der weiteren Haupt- und Spurenelementanalysen diskutiert (S.15).

Bestimmungen der PGE-Konzentrationen

NASSCHEMISCHE AUFSCHLUSSVERFAHREN UND QUANTIFIZIERUNG MITTELS ICP-MS

Die Quantifizierung der PGE-Gehalte in den Tunnelstaubproben erfolgte sowohl nach deren Anreicherung über NiS-Dokimasie (WKT I) als auch nach Säureaufschluss im Mikrowellenofen. Die Aufschlusslösungen wurden mittels ICP-MS auf PGE und eventuelle Störelemente analysiert. Zur Überprüfung der Richtigkeit des Verfahrens wurde das Referenzmaterial RD CW 7 im gleichen Verfahren analysiert (s. S. 20). Die untersuchten Proben zeigen repräsentative bzw. typische Elementgehalte (Abb. 12) und sind damit sehr gut für die Laborversuche zur Untersuchung der Bindungsform der PGE geeignet.

Die Glasfaserfilter der Luftstaubbeprobung mittels „low-volume-sampler“ wurden ebenfalls einem Säurevollaufschluss im Mikrowellenofen unterzogen. Die PGE-Gehalte sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 2: PGE-Gehalte in Glasfaserfiltern

Probe	Filterbelegung [mg]	Rh [µg/kg]	Pd [µg/kg]	¹⁹⁵ Pt [µg/kg]	Pt/Rh	Pd/Rh
60201	12,4	20	259	87	4,3	12,7
230102	8,9	45	244	153	3,4	5,5
10203	7,4	83	314	190	2,3	3,8
40205	5,3	51	265	159	3,1	5,2
140106	1,1	151	955	375	2,5	6,3
130107	1,9	112	693	247	2,2	6,2
260109	3,1	88	495	268	3,0	5,6
250110	14,4	54	61	103	1,9	1,1

Diese Daten belegen die hohen PGE-Gehalte im städtischen Staub, die auch hier fast 1 mg/kg erreichen können. Obwohl die Messwerte der Proben mit niedrigeren

Gehalten teilweise nur wenig oberhalb der Nachweisgrenzen liegen, weist außer der Probe 250110 das Pt/Rh-Verhältnis auf die Herkunft aus dem Katalysator hin.

Charakterisierung der Partikel

Aus den in den Tunnelstäuben vorliegenden PGE-Konzentrationen lässt sich für die Präparate der meisten Methoden eine Anzahl von PGE-haltigen Partikeln ableiten, die sicher stellen sollte, solche Partikel zu finden und zu analysieren; je nach angenommener Partikelgröße liegen über 100 Körner/cm² vor. Die Wiederholungen der Aufschlüsse ergaben bereits bei 100 mg Einwaage reproduzierbare Ergebnisse, demzufolge sollte bei dieser geringen Einwaage auch die Partikelmenge reproduzierbar sein.

Der Katalysator enthält, bezogen auf das Gesamtmaterial, etwa 0.3% Edelmetalle. Der zu erwartende Gehalt der emittierten und im Staub enthaltenen Partikel ist je nach anhaftender „washcoat“-Menge deutlich höher. Bezogen auf die bei den eingesetzten Methoden untersuchte Materialmenge (abhängig beispielsweise vom Durchmesser des Elektronenstrahls) wird beim „Anfahren“ eines solchen Korns somit die Nachweisgrenze immer deutlich überschritten. Trotzdem ist es bisher, mit Ausnahme der Laser-Ablation mit HR-ICP-MS-Kopplung, nicht gelungen, Pt-, Pd- oder Rh-haltige Partikel in den untersuchten Präparaten zu finden. Einschränkend muss erwähnt werden, dass es bei diesen Mikromethoden aufgrund der extrem kleinen Messpunkte nicht möglich ist, größere Präparate komplett zu messen. Vielmehr können je nach Methode Partikel charakterisiert werden, die potentielle PGE-Träger sind (LA-ICP-MS, Mikrosonden) oder nur bestimmte Bereiche des Präparats in einer akzeptablen Messzeit bearbeitet werden (XPS, Synchrotron).

Im folgenden werden die eingesetzten Methoden im einzelnen beschrieben, um die bisherigen Bemühungen darzustellen, die von uns und den beteiligten Instituten eigentlich als erfolgversprechend eingestuft wurden.

ENTWICKLUNG VON PRÄPARATIONSTECHNIKEN

Für die Analyse der Staubpartikel und der Einzelproben (s.o.) mussten für die verschiedenen Methoden jeweils spezielle Präparationstechniken entwickelt werden.

Für die Ablation der Probe mit dem an die hochauflösende ICP-MS gekoppelten Laser ist der Einsatz von in Kunstharz eingebetteten Partikeln nicht geeignet. Nach Versuchen mit verschiedenen Wachsen, Haftfolien und Klebern zur Fixierung der Partikel auf dem Probenträger wurden ein spezielles Klebespray verwendet.

Für die Synchrotron-Messungen wird das Kunstharzpräparat nicht wie bei anderen Methoden (z.B. Mikrosonde) auf einer planen Glasscheibe fixiert, sondern auf einem Aluminiumträger mit Lochblende (Abb. 5). Dieser Träger ist jedoch nicht geeignet, um darauf das Präparat herzustellen. Zudem war es notwendig, vorher das pulverförmige Material in einem geeigneten Kunstharz zu homogenisieren und bei der notwendigen Festigkeit trotzdem eine möglichst hohe Partikeldichte zu erreichen. Nachdem letzteres gelungen war, wurde der Kunstharzblock mit einem Alkohol-löslichen Klebstoff auf einem Glasträger fixiert und ein planer Schliff von 100µm Dicke hergestellt. Danach musste das Präparat vorsichtig abgelöst werden. Da das Präparat zunächst in der Mikrosonde analysiert werden sollte, konnte für die Fixierung auf dem Aluminiumträger kein lösungsmittelhaltiger Klebstoff eingesetzt werden. Hierfür wurde auf spezielle Graphitklebefolien zurückgegriffen.

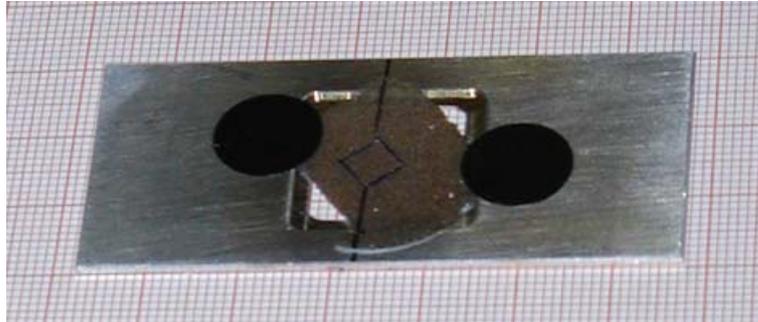


Abb. 5: Straßenstaubpräparat auf Aluminiumprobenträger für Synchrotronmessung

LASER-ABLATION, GEKOPPELT MIT HOCHAUFLÖSENDEM ICP-MS

Vom Tunnelstaub WKT I wurde ein Präparat hergestellt, das in einer ausführlichen Messserie mit Laserablation (gekoppelt mit HR-ICP-MS) untersucht wurde. Die größte Schwierigkeit stellt bei dieser Technik das Auffinden PGE-haltiger Partikel dar, da die Körner, die ablatiert werden sollen, mit dem Lichtmikroskop definiert werden müssen. Bisher konnten aber keine eindeutigen morphologischen Charakteristika solcher Partikel spezifiziert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, einen Scan über das Präparat zu fahren und dabei im Rahmen der zu erwartenden Häufigkeit ein entsprechendes Partikel zu analysieren. Bei unserer Messung wurde so verfahren und es ist gelungen, ein Katalysator-bürtiges Partikel zu ablatieren. Das Partikel wurde aber sofort vollständig durch den Laserstrahl in das Plasma gebracht, so dass die Analyse eines größeren Elementspektrums nicht möglich war. Aufgrund dieser Erfahrung wurden zunächst keine weiteren Analysen mit Laserablation durchgeführt.

MIKROSONDEN

Mikrosonde des Zentrallabors für Elektronenmikroskopie

Mit dieser Methode wurden die Tunnelstäube WKT I und GRT I untersucht.

Die Messungen mit der Mikrosonde liefern bezogen auf den Messpunkt Nachweisgrenzen im X00 mg/kg-Bereich. Die aus den Katalysatoren emittierten Partikel haben Gehalte bis in den Prozentbereich (s.o.). Die Größe des Elektronenstrahls ist in der gleichen Größenordnung wie die der Partikel (μm). Damit ist sichergestellt, dass der Edelmetallgehalt in einem Katalysator-emittierten Partikel weit oberhalb der Nachweisgrenze liegt.

Die „back-scatter“-Bilder der Elektronenstrahlmikrosonde zeigen die Elektronendichte (=Atommasse) über der untersuchten Probe. Abbildung 6 weist für den Wattkopf-Tunnelstaub (WKT I) Partikel mit eindeutig unterschiedlicher Masse aus. Hellere Bereiche zeigen hohe Elementarmassen an. Die Analyse mit „elementscans“

(flächenhafte Röntgenfluoreszenzanalyse für ein Element) zeigt jedoch, dass die schwereren Bereiche nicht Pt-haltigen Partikeln zuzuordnen sind (Abb. 6), sondern um vor allem Fe-haltige Phasen, wie das Bild der Fe-Verteilung belegt. Auch bei einer manuellen Suche auf hellen Bereichen im back-scatter Modus und anschließender EDX-Kontrolle ließ sich an ca. 100 hellen Partikeln kein Pt nachweisen.

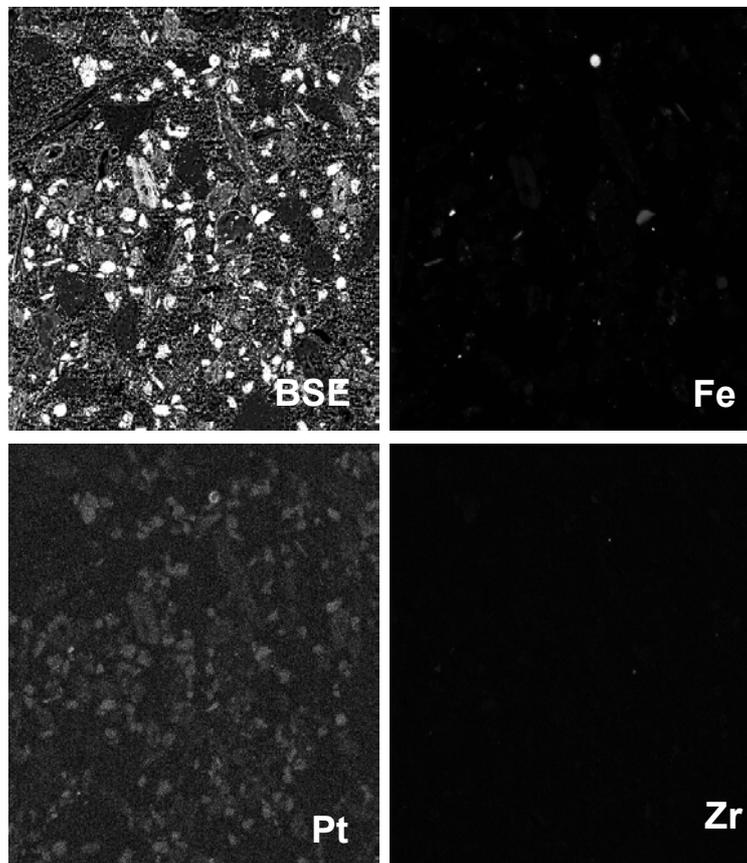


Abb. 6: Mikrosondenaufnahme der Probe WKT I. Kantenlänge jeweils 1024 μm .
Links oben=Backscatter Image, sowie Fe-, Pt- und Zr-Verteilungen

Mikrosonde der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

Durch Kontaktaufnahme mit der Firma Cameca wurde es ermöglicht, auf der derzeit modernsten Mikrosonde mit der besten Auflösung in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Hannover Messzeit zu erhalten. Die Messungen wurden im Januar durchgeführt und liegen uns seit kurzer Zeit vor. Bei diesem Gerät können aus den Hauptelementverteilungen im Schliff und deren rechnerische Kombination Messbereiche festgelegt werden, die dann auf die gesuchten Spurenelemente (hier PGE) analysiert werden.

Die Aufnahmen des Grötzingener Tunnelstaubs (GRT I) zeigen keine signifikanten Signal für die PGE. Trotz mehrerer untersuchter Stellen auf dem Schliff war keine eindeutige Identifizierung PGE-haltiger Partikel möglich.

Die back-scatter Aufnahmen zeigen zwar Bereiche erhöhter Massen, einige dieser hellen Bereiche sind jedoch eindeutig als Fe-haltige Phasen zu definieren. Diese scheinen sich zum Teil als Coating auf Mineralkörner zu befinden wie z.B. auf der

Aufnahme der Stelle 2 zu erkennen ist (Abb. 8). In der Regel sind solche Überzüge aus Fe/Mn-Oxiden typisch für sekundäre Mineralbildungen als Folge der chemischen Verwitterung Fe- und Mn-haltiger Primärminerale.

Des Weiteren sind Si, Al und Mg deutlich in allen untersuchten Bereichen zu identifizieren. Als einer der Hauptbestandteile des Tunnelstaubes GRT I sind demnach, wie schon mit dem Diffraktometer analysiert wurde, Silikate, insbesondere Quarz anzusehen.

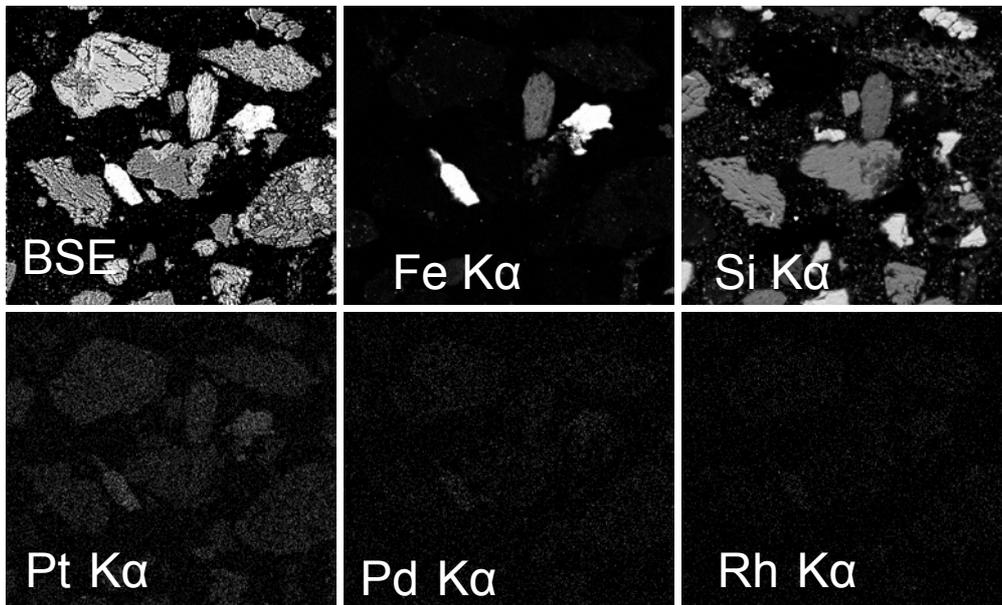


Abb. 7: Mikrosondenbild Probe GRT I - Stelle 1, Kantenlänge 500 μm

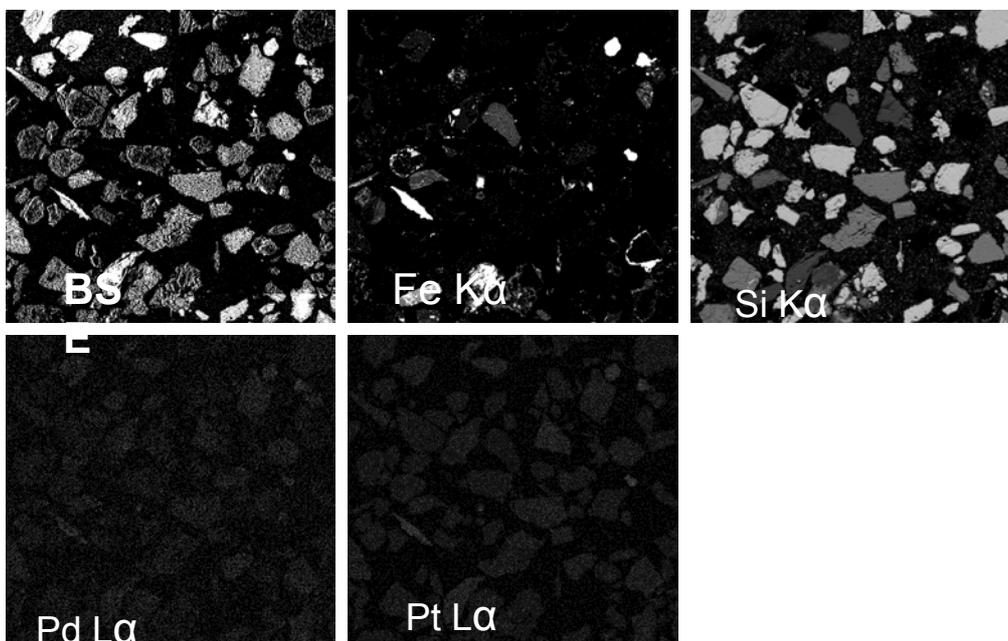


Abb. 8: Mikrosondenbild Probe GRT I - Stelle 2, Kantenlänge 1000 μm

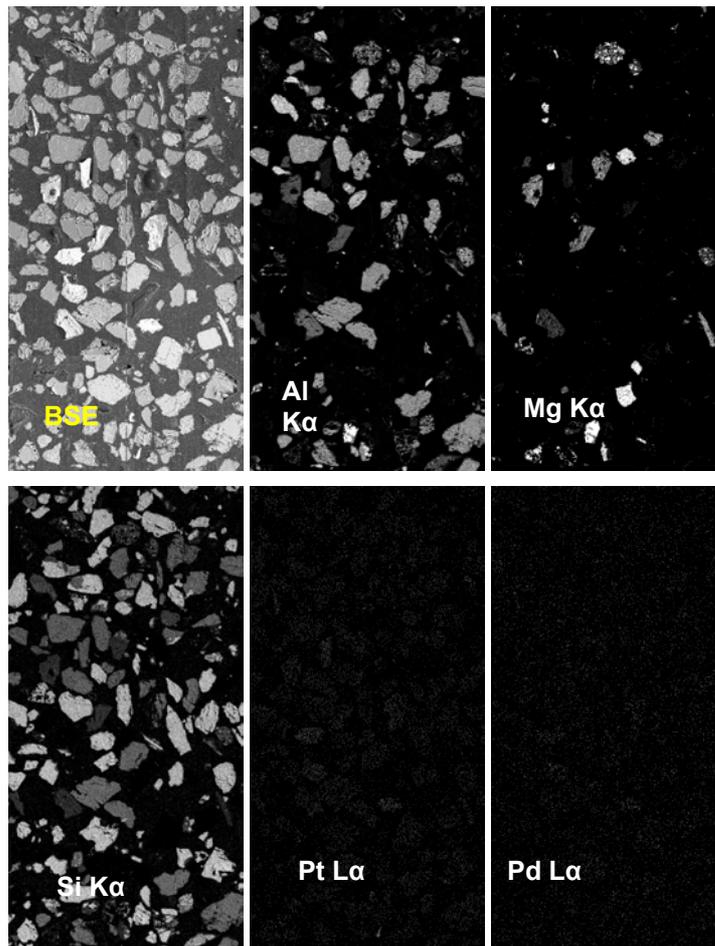


Abb. 9: Mikrosondenbild Probe GRT I - Stelle 3, Kantenlänge 1000*2000 μm

Manche Bereiche scheinen eine leicht erhöhte Konzentration an PGE aufzuweisen, jedoch ist davon auszugehen, dass es sich hier um Matrixeffekte infolge von Überlagerungen anderer schwerer Elemente, wie z.B. Fe-Phasen, im höheren Untergrund handelt. Zum anderen scheinen erratische Signale aufzutreten, die bis jetzt nicht erklärt werden können.

Wie man auf allen Aufnahmen der PGE erkennen kann ist ein Nachweis trotz hoher Auflösung (bei einer Kantenlänge von 500 μm wurden 512 Messpunkte angefahren) nicht möglich, trotz der für einen Staub beträchtlichen Konzentration von Pt im Bereich von 300 ppb.

Environmental scanning microprobe (ESEM) des FZK

Das ESEM am Institut für technische Chemie des FZK ermöglicht es, ohne Anlegen von Vakuum Mikrosonden-Analysen mit hoher Auflösung durchzuführen. Dadurch ist es möglich, pulverförmige Proben ohne Präparation in Kunstharz zu untersuchen. Solche Untersuchungen wurden am Tunnelstaub WKT1 durchgeführt. Die Aufnahmen belegen die sehr heterogene Zusammensetzung des Materials, mit sehr

unterschiedlichen Korngrößen und –formen selbst im fein gesiebten Anteil. Die Quantifizierung der Elementgehalte wird an diesem Gerät mittels Energie-dispersiver Röntgenfluoreszenz durchgeführt. Da aus dem „backscatter“-Bild keine PGE-Partikel identifiziert werden konnten, wurde eine Analyse über einen größeren Probenbereich durchgeführt. Hierbei wurde ein Elementspektrum analysiert, das typisch für die Straßenstaub-Zusammensetzung mit silikatischen Mineralen, Karbonaten und organischer Substanz ist. Ein ähnliches Elementspektrum wurde auch mit EDX, DESY und der XPS an anderen Proben bestimmt.

MESSUNG AN DER SYNCHROTRONQUELLE DESY

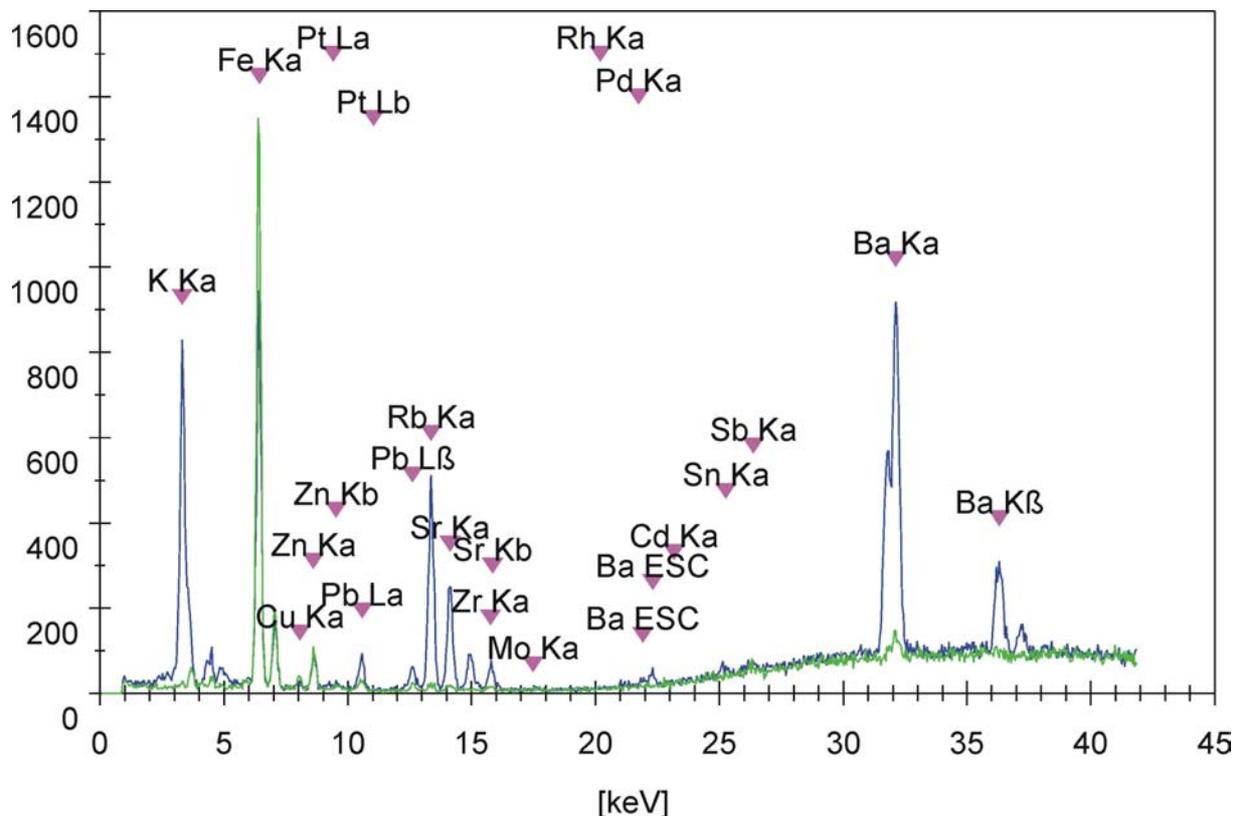


Abb. 10: DESY-Spektrum des Tunnelstaub WKT I

An der Synchrotronquelle in Hamburg (DESY) wurden Präparate des Tunnelstaub WKT I mit μ -Synchrotron-Röntgenfluoreszenz gemessen. Die Nachweisgrenzen liegen je nach Masse des Elements zwischen 1 und 10 mg/kg für Elemente mit Ordnungszahlen größer 26 (Fe) und sind damit deutlich niedriger als bei der Mikrosonde. Somit ist es möglich, PGE im Spot von 15 μ m Durchmesser zu messen, wenn sich ein Katalysator-emittiertes Partikel darin befindet. Das Präparat wurde in einem Messraster vom 1mm auf 100 μ m, aufgebaut aus 10 Profilen im Abstand von 10 μ m bei einer Schrittweite von 100 μ m untersucht. Das analysierte Elementspektrum (Abb. 10) zeigte typischerweise ein ähnliches Muster für den Tunnelstaub WKT I, das durch die Analytik der Gesamtprobe mittels EDX quantifiziert wurde. Die Zuordnung der Elemente wird unten diskutiert. Edelmetalle konnten nicht nachgewiesen werden, die Positionen der spezifischen Signale sind im

Diagramm (Abb. 10) markiert. Leider ist es auch bei dieser aufwändigen Methode nicht möglich gewesen, PGE-haltige Partikel zu finden und damit Aussagen über die Bindungsform zu machen.

MESSUNGEN MITTELS RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (XPS) AM FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE (INSTITUT FÜR INSTRUMENTELLE ANALYTIK)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) ermöglicht es, im Messfenster die Elementzusammensetzung zu bestimmen. Bei dieser Methode wird die von der Bindungsenergie abhängige Energie der austretenden Elektronen bestimmt. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 1 Atomprozent im Informationsvolumen, was ebenfalls ausreichend zur Edelmetall-Quantifizierung ist, wenn ein PGE-haltiges Partikel im Messfeld vorhanden wäre.

Messungen mittels XPS wurden am Filter des Motorstands, am Tunnelstaub WKT I (Abb. 11), am zertifizierten Tunnelstaub und am Probenträger der Fahrzeugdirektbeprobung durchgeführt. In keiner der Messungen konnte in den Spektren eines der Edelmetalle nachgewiesen werden.

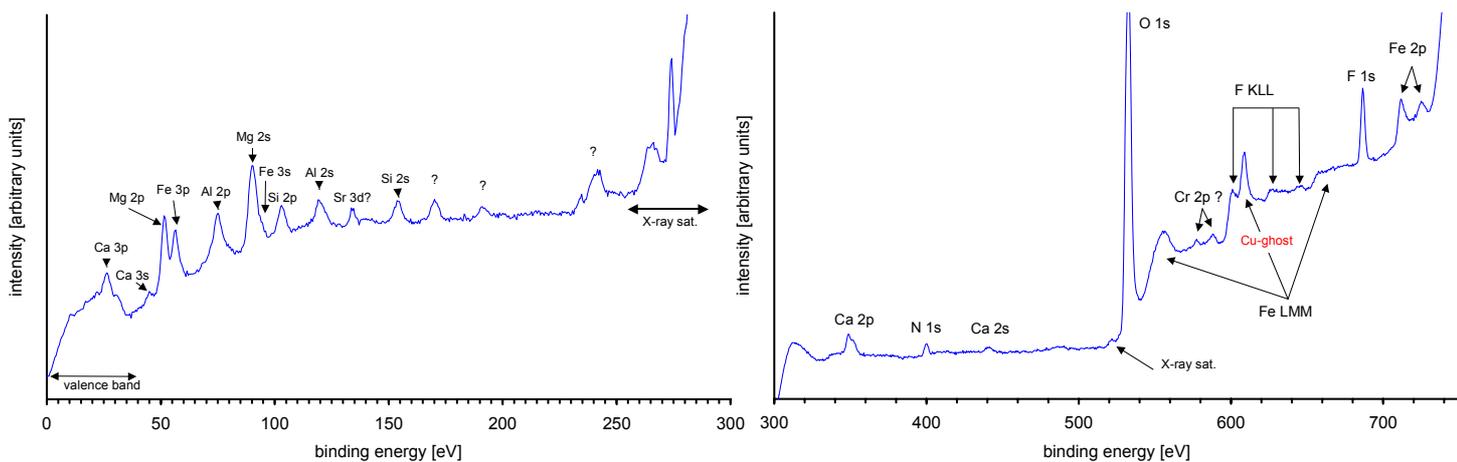


Abb. 11: XPS-Spektrum des Tunnelstaubs WKT I

BEDEUTUNG DER HAUPT- UND SPURENELEMENTGEHALTE

Die Ergebnisse der Messungen mittels EDX, Synchrotronquellen, Mikrosonden und XPS zeigen übereinstimmende und plausible Ergebnisse für die Zusammensetzung des Straßenstaubs. Die analysierten Elemente und ihre Konzentrationen lassen sich bestimmten genetischen Gruppen zuordnen. Der geogene Eintrag wird vor allem durch Si, Al, die Alkali- und Erdalkalielemente, Mn und Fe vertreten. Insbesondere Ca und Sr stehen auch für einen anthropogenen Zement-Eintrag aus dem Straßenbau und von Bauwerken. Vor allem dem Kfz-bürtigen Eintrag lassen sich verschiedene Schwermetalle wie Fe, Cr, Zn, Cu zuordnen, aber auch immer noch das im Treibstoff seit Einführung der Katalysatoren stark reduzierte Pb. Barium, eigentlich geogen bzw. zu einem gewissen Teil dem Zement zuzuordnen, wird

neuerdings auch in Auto-Katalysatoren verwendet und ist damit kein eindeutiges „Pfadfinderelement“ mehr. Antimon wird in den letzten Jahren verstärkt diskutiert, da es seit einiger Zeit in Bremsbelägen Verwendung findet. Die hier mittels EDX nachgewiesenen Gehalte liegen tatsächlich deutlich über den geogenen Gehalten von normalerweise $<1\mu\text{g}/\text{kg}$ Sb. Zirkon ist ein typisches geogenes Element, aber auch im „washcoat“ der Auto-Katalysatoren in größeren Mengen enthalten und damit keiner der beiden Quellen eindeutig zuzuordnen.

PGE IM STRAßENABFLUSS

Die Speziesanalytik wurde an der Straßenabfluss-Probe mit der höchsten PGE-Konzentration (Pd 640, Pt 26, Rh 90 ng/l) durchgeführt. Diese PGE-Konzentrationen zeigen im Verhältnis zu den Gehalten im Straßenstaub, in denen eher Pt dominiert, dass Pd am stärksten in Lösung geht. Das SEC-Chromatogramm weist zwei verschieden große Moleküle aus, die zeitgleich mit Pt und Pd gemessen werden (Abb. 12). Hierbei handelt es sich vermutlich um Huminstoffe (a) und eine niedermolekulare Verbindung (c), an die der größere Teil der PGE gebunden ist.

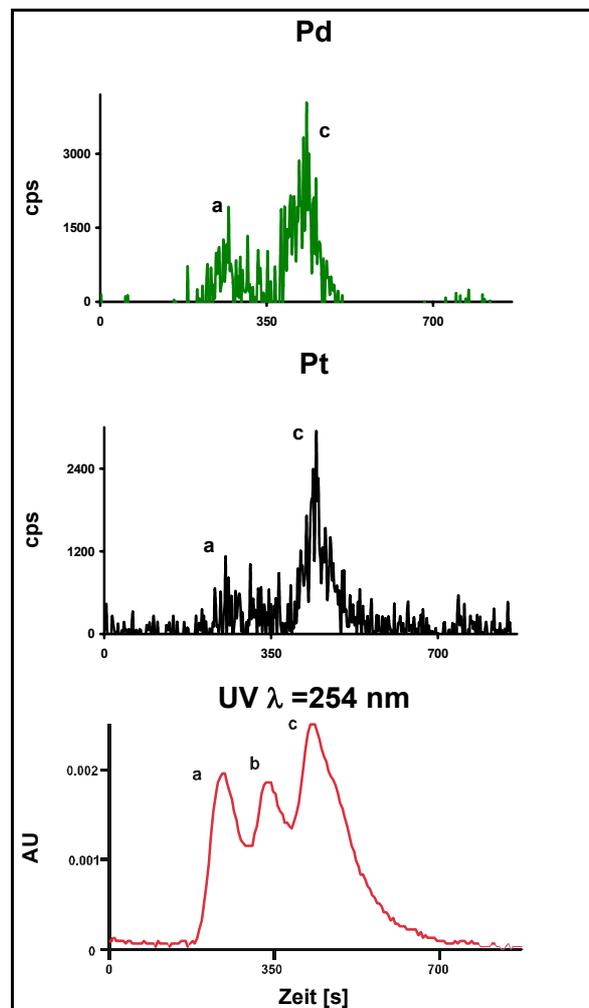


Abb. 12: PGE-Speziesbestimmung der Straßenabflusswässer

Säulenversuche

Säulenversuche werden als eine indirekte Methode zur Charakterisierung der in der Umwelt auftretenden PGE-Spezies durchgeführt. In einer Versuchsreihe wird das Aufnahmevermögen verschiedener Phasen für die PGE untersucht. Als erstes Säulenmaterial wurden Mangankiese eingesetzt, die eine sehr hohe Adsorptionkapazität haben. Die Versuchsanlage und ihre Komponenten sind in Abbildung 13 dargestellt. Die Säulendimensionen und Bedingungen des Experiments wurden nach DIN 19736 gewählt. Der Aufbau besteht aus einer Säule (Länge $l = 30$ cm; Radius $r = 3$ cm), die mit Mangankies gefüllt ist. Sie wird von einer PGE-haltigen Lösung (je $100 \mu\text{g/l}$ Pt, Pd, Rh aus Chloriden bzw. Nitraten in H_2O) durchströmt. Das Eluat wird in Zeitintervallen gesammelt und mit Hilfe der ICP-MS analysiert. Diese Arbeiten werden mit weiteren Materialien fortgeführt (s. Ausblick).



Abb. 13: Säulenversuchsanlage am IMG

Als nächster Schritt in der PGE-Speziations-Analytik an Luft- und Straßenstäuben ist die Anpassung und Optimierung der Voltammetrie geplant. Hierfür ist die adsorptive Stripping-Voltammetrie (AdSV) besonders geeignet, die in letzter Zeit zunehmende Anerkennung als nachweisstarke und empfindliche Analysenmethode für die Spurenanalytik findet. Da während der Messung der Analyt an der Elektrode angereichert wird, ermöglicht die AdSV extrem niedrige Nachweisgrenzen: in wässrigen Proben bis in den unteren ppb-Bereich und z.B. für Pt, Cr sogar wenige ppt. Die PGE-Spezies werden in Form von Chelatkomplexen gemessen, die sich

nach Zugabe entsprechender grenzflächenaktiver Liganden in der Messlösung bilden (HELMERS & MERGEL 1998, GEORGIEVA & PIHLAR 1997). Die Voltammetrie ermöglicht für sich alleine keine Speziesbestimmung, sondern muss mit zusätzlichen Trennverfahren gekoppelt werden.

Hierfür wird die online-SEC/HR-ICP-MS-Kopplung zur Bestimmung der PGE-Speziation weiter entwickelt. Die bisherigen Experimente demonstrieren die Überlegenheit hydrophober Säulen in der Auftrennung von organischen und anorganischen PGE-Spezies, so dass eine Speziesanalyse mittels eines chromatographischen Laufes und Wassers als Eluent durchgeführt werden kann (MENZEL 2002). Obwohl diese Methode im sub- $\mu\text{g/l}$ -Konzentrationsbereich nur semiquantitativen Charakter besitzt und eine Verbesserung der Wiederfindung und Reproduzierbarkeit notwendig ist, kann sie wertvolle Informationen über die speziesabhängige Mobilität und Umverteilung der PGE in verschiedenen umweltrelevanten Kompartimenten liefern.

Löslichkeits- und Extraktionsversuche

Die Mobilität im betrachteten Umweltkompartiment und die vorliegende Spezies oder Bindungsform des Schadstoffes zu kennen, ist von fundamentaler Wichtigkeit für die Aussage des potenziellen ökotoxikologischen Verhalten in der Umwelt.

Aufgrund dieses Hintergrundes wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um Hinweise auf die Mobilität und Spezies von Platingruppenelementen in Umweltproben zu gewinnen. Es wurde die Fraktion $<200 \mu\text{m}$ der Proben verwendet.

Die angewandten Methoden lassen sich in zwei Verfahren einteilen:

Extraktionen mit unterschiedlichen Komplexbildnern

Unter natürlichen Umweltbedingungen sind lösliche Komplexe von Pt und Pd vorstellbar. Beide Elemente zeigen in der Oxidationsstufe II eine starke Neigung zur Komplexbildung mit Liganden wie N (in aliphatischen Aminen oder auch in NO_2), Halogenen, Cyaniden oder mit Donoratomen wie P, As, S oder Se. Die beobachteten Komplexe können z.B. die Typen ML_4^{2+} , ML_3X^+ , cis/trans- ML_2X_2 mit einem neutralen Liganden L und einem einfach negativen X sein. Sie sind von kinetisch hinreichender Stabilität. Für Pd ist auch ein aquo-Komplex bekannt (COTTON & WILKINSON 1985). Bei Anwesenheit starker Komplexbildner oder Chelatliganden wie etwa EDTA (LUSTIG ET AL. 1997) oder natürlich auftretenden Komplexbildnern wie Huminstoffen (LUSTIG ET AL. 1996, LUSTIG ET AL. 1998) erhöht sich die Löslichkeit dieser Edelmetalle.

Auch aus natürlichen Systemen gibt es Hinweise für ein spezifisches Löslichkeitsverhalten der Platingruppenelemente, Beispiele hierfür finden sich in JARVIS ET AL. (2001), HILL & MEYER (1977), KÖNIG ET AL. (1992) und ALT ET AL. (1993).

Basierend auf diesen Angaben wurden PGE-haltige Staubproben mit verschiedenen Komplexbildnern (Cl^- , SO_4^{2-} , EDTA, Zitronensäure, Huminstoffreiches Wasser) unterschiedlicher Konzentration (i.d.R. 0,1 und 0.001 mol/l) extrahiert. Um die Änderung der Sorption und Desorption der Metallionen an Sedimentoberflächen durch Änderung des pH-Wertes oder der Salzkonzentration (FÖRSTNER 1983, BODEK ET AL. 1998, STUMM & MORGAN 1981) zu berücksichtigen, wurde zudem eine pH-Abhängigkeit der Löslichkeit bei pH 4 und pH 1 überprüft.

Die Extraktionsversuche wurden mit ansteigenden Extraktionszeiten durchgeführt, um Informationen über lösungskinetische Prozesse zu gewinnen.

Sequenzielle Extraktion

Bei der sequenziellen Extraktion werden aus der jeweiligen Matrix die zu untersuchenden Elemente in Abhängigkeit ihrer Bindung in aufeinanderfolgenden Schritten mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert. Die Freisetzung der Metallionen kann dabei entweder durch Verdrängungsreaktionen passieren (vorhandene Austauschplätze werden durch das Lösungsmittel besetzt, im Zuge der Ladungsneutralität der Lösung werden die bisher adsorbierten Ionen frei ($M^+_{ads} + H^+_{aq} \rightarrow M^+_{aq} + H^+_{ads}$)) oder die Mineralphasen, an denen die Ionen gebunden sind, werden durch das Extraktionsmittel aufgelöst (z.B. $CaCO_3 + H_3O^+ \rightarrow CO_2 + Ca^{2+} + H_2O$).

Ein anerkanntes Verfahren zur Bestimmung der Schwermetallmobilität wurde von ZEIEN & BRÜMMER (1989, 1991) entwickelt. Ein ähnliches Verfahren wurde von WEI & MORRISON (1994) aufgestellt, um die Mobilität von Platin in Straßen- und Gullyproben zu beurteilen. Der Vergleich in Tabelle 3 zeigt die Übereinstimmungen der beiden Verfahren.

Tabelle 3: Vergleich der sequenziellen Extraktionsverfahren nach ZEIEN & BRÜMMER (1989, 1991) und WEI & MORRISON (1994)

Fraktion	Elutionsmittel nach ZEIEN & BRÜMMER (1989, 1991)	Elutionsmittel nach WEI & MORRISON (1994)
„Mobil“	NH ₄ NO ₃ (1 mol/l), 24h	Naac (1 mol/l), 1h
„carbonatisch“	n.v.	NaAc (1 mol/l) pH 5, 1 min Mikrowelle
„Leicht nachlieferbar“	NH ₄ ac (1 mol/l) pH 6, 24h	n.v.
„An Mn-Oxide Gebunden“	(NH ₂ OH*HCl {0,1 mol}+NH ₄ Oac 1M mit HCL auf pH 6,0, 30 min	(NH ₂ OH*HCl {0,1 mol}+NH ₄ Oac 1M mit HCL auf pH 6,0, 30 min
„Organisch gebunden“	NH ₄ EDTA (0,025 mol/l pH 4,6), 90 min	30% H ₂ O ₂ pH 2, 5 h bei 86°C
„An wenig kristalline Fe-Oxide gebunden“	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (0,2 mol/l), pH 3,25 4 h	n.v.
„An kristalline Fe-Oxide gebunden“	Ascorbinsäure (0,1 mol/l) + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (0,2 mol/l), pH 3,25 – 30 min	n.v.
Residualfraktion	Königswasseraufschluss oder Vollaufschluss (je nach Fragestellung)	Königswasseraufschluss

Für diese Arbeit wurde basierend auf den obigen Verfahren eine neue Prozedur entwickelt, die eine Kombination der beiden Verfahren darstellt. Aus dem umfangreicheren Verfahren nach ZEIEN & BRÜMMER (1989, 1991) wurden die Extraktionsmittel und die Schüttelzeiten übernommen. Da sich jedoch die Analytik der gewonnen Extraktionslösungen als problematisch herausgestellt hat (Matrix-Effekte), wurden in Anlehnung an WEI & MORRISON (1994) die Rückstände statt des Filtrats aus den einzelnen Extraktionsschritten analysiert (Abb. 13). Diese Vorgehensweise zeigt eine gute Reproduzierbarkeit.

Für die Analytik des Rückstands mittels HR-ICP-MS wurde ein spezielles Aufschlussverfahren entwickelt. Normalerweise werden geologische Proben mittels NiS-Dokimasie (VOGT 2000, JARVIS ET AL. 1995) oder mittels Hochdruck-Aufschluss (MÜLLER 2001) aufbereitet. Beides ist mit erheblichen Kosten und Arbeitszeiten verbunden. Des weiteren benötigt man zum Teil bis zu 30 g Einwaage, die Umweltproben oft nicht zur Verfügung steht. Daher sollte ein schnelles, kostengünstiges Aufschlussverfahren für Mikroeinwaagen bei guter Reproduzierbarkeit entwickelt werden. Dies konnte durch Tests verschiedener Mikrowellen-Aufschlussverfahren erreicht werden (Abb. 11 und Abb. 12).

Ein weiteres großes analytisches Problem bei der Detektion von Pt, Pd und Rh mittels ICP-MS stellen die spektralen Interferenzen dar, die für eine reproduzierbare Analytik oft eine aufwändige Probenpräparation verlangen. Die Probenpräparation sollte vereinfacht werden ohne dabei die Qualität der Analytik zu beeinträchtigen. Für Pt konnten auch hier vielversprechende Ergebnisse erzielt werden. Das Mikrowellen-aufschlussverfahren in Kombination mit einer Standardaddition ermöglichte eine Bestimmung von Pt mit ausreichender Genauigkeit ohne die vorhergehende aufwändige Matrixabtrennung der Probe.

Kurze Darstellung ausgewählter Ergebnisse

QUALITÄT DES ENTWICKELTEN AUFSCHLUSSVERFAHRENS:

Hierfür wurde ein modifizierter Königswasseraufschluss für Einwaagen von 100-1000 mg Trockensubstanz eingesetzt. Die Methode wurde an einem Referenz-Tunnelstaub RD CW 7 (MÜLLER 2001) validiert. Dieses Material wurde inzwischen unter der Bezeichnung BCR-723 zertifiziert. Die Darstellung der ICP-MS-Messwerte der am Ringversuch beteiligten Labors zeigt eine relativ große Streuung. (Abb 14).

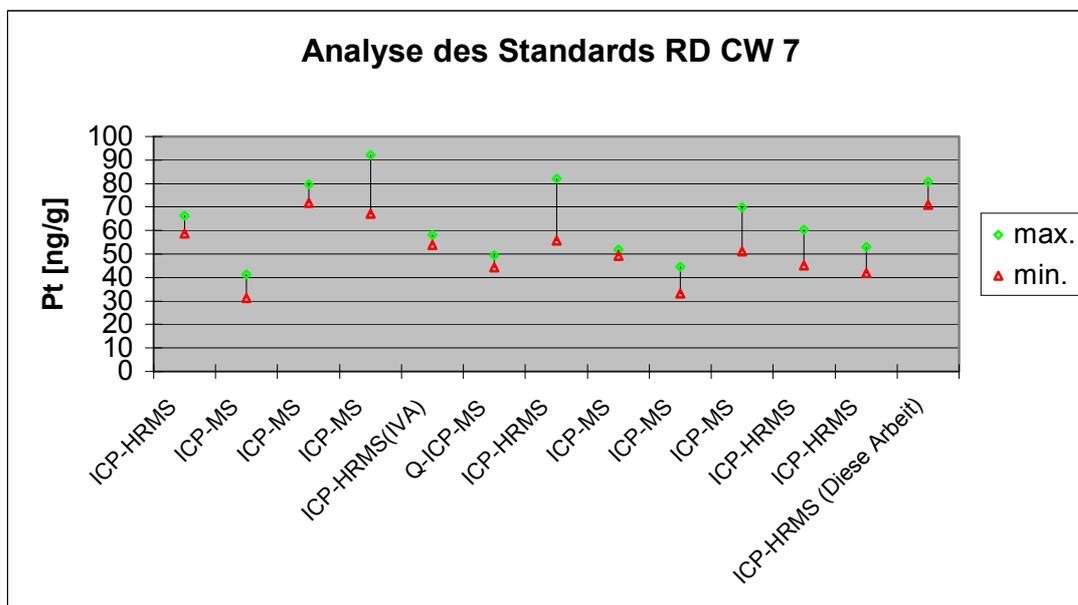


Abb. 14: Validierung des angewandten Aufschlussverfahrens in der Mikrowelle. Ausgangsmaterial Straßenstaubstandard RD CW 7. Vergleichswerte aus der Zertifizierung (MÜLLER 2001). Aufgeführt sind nur die Analysenwerte die durch ähnliche Methoden (ICP-MS, Q-ICP-MS oder HR-ICP-MS) ermittelt wurden.

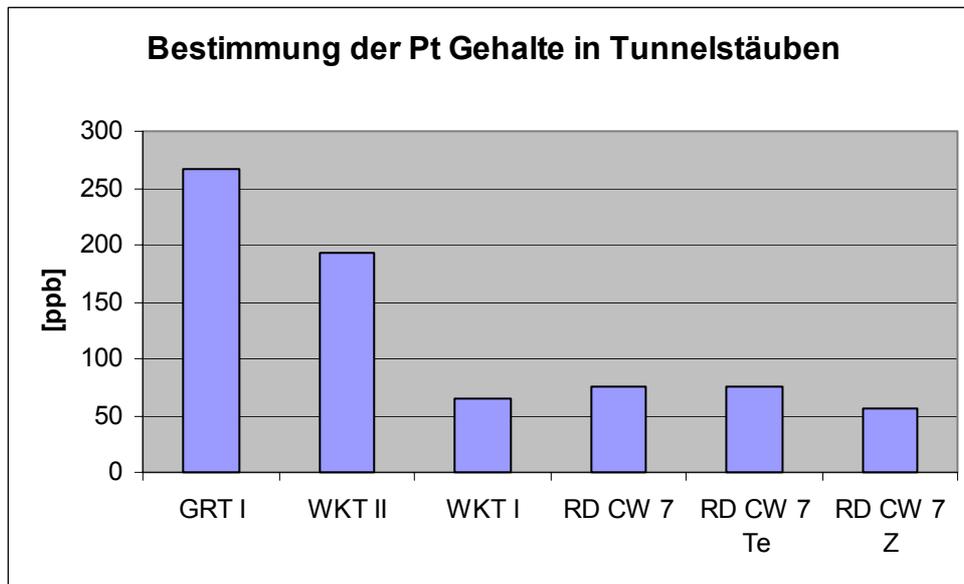
Bestimmung von Pt in Tunnelstaub, ohne Matrixabtrennung

Abb. 15: Pt-Gehalte in Tunnelstäuben. GRT, WKT II, WKT I RD CW 7: ohne Matrixabtrennung; RD CW 7 Te: nach Te-Mitfällung, RD CW 7 Z: Mittelwerte der ICP-MS Daten aus dem Standardisierungsverfahren

Zur Überprüfung des Aufschlussverfahrens wurde das Referenzmaterial RD CW 7 ohne und mit Matrixabtrennung (Te-Mitfällung) aufgeschlossen und analysiert. Die Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung (Abb. 15). Die von uns analysierte Konzentration ist dabei höher als der Vergleichswert der anderen ICP-MS Arbeitsgruppen (MÜLLER 2001), aber nahe am endgültig zertifizierten Wert von 81,3 ppb. Damit konnte gezeigt werden, dass die gewählte Aufschlussmethode für das untersuchte Material geeignet ist.

ERGEBNISSE DER EXTRAKTION MIT VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

Selbst nach dreiwöchiger Extraktionsdauer gingen bezogen auf das Ausgangsmaterial nur sehr geringe Anteile des Platins in Lösung. Die Unterschiede der eluierbaren Pt-Menge zwischen den eingesetzten Lösungsmitteln bewegten sich innerhalb einer Größenordnung. Die eluierten Pt-Konzentrationen lagen zwar oberhalb der Nachweisgrenzen der ICP-MS für dieses Verfahren, es sind aber nur vorsichtige Aussagen möglich, da die Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Elutionsschritten im Rahmen der Messgenauigkeit variieren. Die relative Löslichkeit von Pt aus im destillierten Wasser lag mit 0.3 % deutlich höher als in einer Studie, die bei gleicher Extraktionsdauer für Pt-Pulver eine Löslichkeit von etwa 0.01 % zeigt (FREIESLEBEN ET AL. 1993). Tendenziell nimmt die Löslichkeit von Pt aus dem Straßenstaub mit fallendem pH-Wert, von destilliertem Wasser zu 0.1 mol HCl, ab. Die Pt-Löslichkeit im Huminstoff-reichen Hohlohseewasser ist geringer als aus anderen Versuchen (z.B. ZIMMERMANN 2002) bekannt war und die Untersuchungen zur Bindungsform im Straßenabfluss (s.o.) erwarten ließen.

ERGEBNISSE DER EXTRAKTION NACH ZEIEN & BRÜMMER (1991)

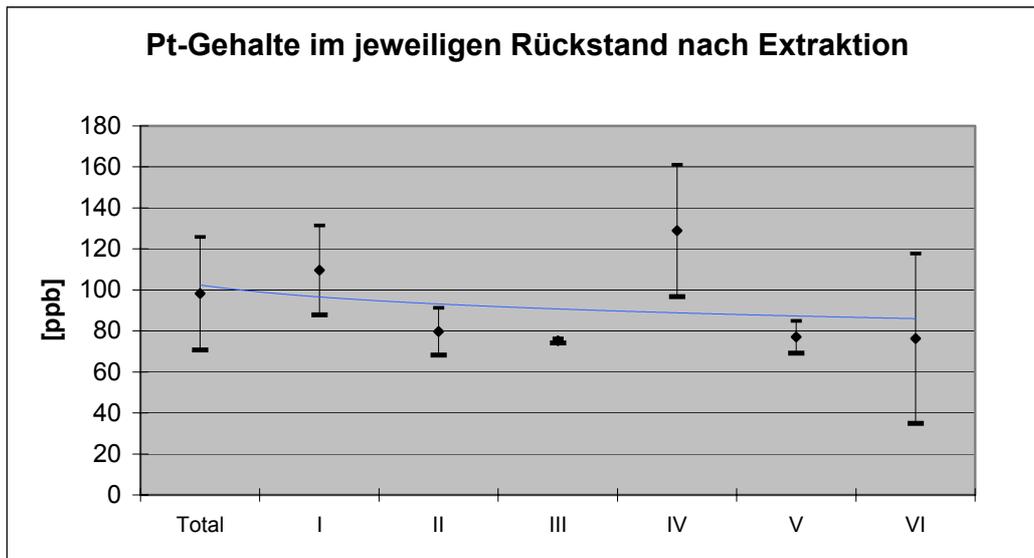


Abb. 16: Pt-Gehalte des Wattkopftunnelstaubes WKT I nach der sequentiellen Extraktion nach ZEIEN & BRÜMMER (1989, 1991), Konzentrationsangaben im Rückstand des jeweiligen Extraktionsschritts. Total: Gesamtgehalt nach Mehrfachbestimmung mit verschiedenen Aufschlussmethoden, I: mobile Fraktion extrahiert, II: leicht nachlieferbare Fraktion extrahiert, III: an Mn-Oxiden gebundene Fraktion extrahiert, IV: organisch-gebunden extrahiert, V: an wenig kristalline Fe-Oxide gebunden extrahiert, VI: an kristalline Fe-Oxide extrahiert. Erläuterungen s. oben. Fehlerbalken = Standardabweichung

Auch bei diesem Verfahren ließ sich in den verschiedenen Schritten nur sehr wenig Pt extrahieren. Abbildung 16 zeigt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit nur in den Schritten II, III, V und (VI) Anteile von Pt aus dem Straßenstaub in Lösung gingen. Tendenziell deutet die Ausgleichskurve auf eine zunehmende Löslichkeit mit stärkerem Lösungsmittel. Aufgrund dieser Experimente hätte die Veränderung der Pt-Spezies im Straßenstaub zu einer Bindung an Mn-Oxide und schlecht kristalline Fe-Oxide geführt.

Ausblick

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Hartwig werden noch zahlreiche HR-ICP-MS-Messungen für die Versuche zur intrazellulären Proteinbindung und Identifikation der DNA-Basen durchgeführt werden. Die Anforderungen an diese Analytik sind sehr hoch und werden weiterhin immer neue Anpassungen der Messroutine verlangen. Für diese speziellen Matrizes ist ebenfalls eine extensive Qualitätssicherung notwendig, insbesondere weil hierfür keine standardisierten Referenzmaterialien zur Verfügung stehen.

Zur Zeit werden wesentliche Arbeiten in der „Speziesanalytik“ durchgeführt, die in weiteren Versuchsreihen münden werden.

Die direkte Untersuchung PGE-haltiger Partikel im Staub hat bisher noch nicht zum gewünschten Erfolg geführt. Es werden jedoch noch weitere Ansätze in Zusammenarbeit mit anderen Instituten durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse ist es dann eventuell möglich, eine Anreicherungsmethode für die Katalysator-Partikel zu entwickeln, mit der es möglich ist, die Häufigkeit der PGE-haltigen Partikel im Präparat zu erhöhen.

An den mit dem „low-volume-sampler“ gesammelten Staubfraktionen sind erneute XPS-Messungen vorgesehen.

Die Untersuchung der Spezies durch Löslichkeitsversuche und Extraktion mit den dargestellten Verfahren wird an den weiteren Proben durchgeführt. Interessante Ergebnisse werden insbesondere vom Gully-Sediment im Vergleich zu den Bindungsformen im Straßenabfluss sowie vom Tunnelstaub GRT I, der die höchsten PGE-Konzentrationen aufweist, erwartet. Auf der Basis der Ergebnisse sollen noch weitere Lösungsmittel zum Einsatz kommen, die eine Relevanz für spezifische Fragestellungen haben (z.B. Lungenflüssigkeit). Die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche werden ebenfalls weitere Ansätze für die Säulenversuche liefern.

Die Säulenversuche, die sich derzeit in der ersten Versuchsreihe befinden, werden sowohl mit anderen Säulenmaterialien (Sand, variabler Ton-Gehalt, Huminstoffgehalt, Boden,...) als auch mit weiteren Kombinationen der PGE-Kontamination (partikulär-elementar, Straßenstaub, unterschiedliche Salze in verschiedenen Kombinationen) und Lösungsmittel (bei verschiedenen pH-Werten, mit Huminstoffen,...) weitergeführt.

Literatur

- Alt, F., Bambauer, A., Hoppstock, K., Mergler, B. & Tölg, G. (1993): *Fresenius J Anal Chem* 346:693-696.
- BODEK, I., LYMAN, W.J., REEHL, W.F. & ROSENBLATT, D.H. (1988): *Environmental inorganic chemistry*, New York.
- COTTON, F.A. & WILKINSON, G. (1985): *Anorganische Chemie*; Weinheim.
- DIN V 19736: Säulenversuche.
- ECKHARDT, J.-D., SCHÄFER, J. PUCHELT, H. & STÜBEN, D. (2000) in: ZEREINI, F. & ALT, F. [eds]: *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions – Their Impact on Man and Environment*; 2.1:47–56, Springer.
- FÖRSTNER, U. (1983): *Fresenius Z Anal Chem* 316:604-611.
- FREIESLEBEN, D., WAGNER, B., HARTL, H. & BECK, W. (1993): *Z NATURFORSCH* 486:847-848.
- GEORGIEVA, M. & PIHLAR, B. (1997): *Fresenius J Anal Chem*, 357:874-880.
- HELMERS, E. & MERGEL, N. (1998): *Fresenius J Anal Chem* 362:522-528.
- HILL, R.F.W. & MAYER, W.J. (1977): *JEEE Trans Nucl Sci* 24:2549.
- JARVIS, K.E., WILLIAMS, J.G., PARRY, S.J. & BERTALAN, E. (1995): *Chem Geol* 124:37-46.
- JARVIS, K.E., PARRY, S.J. & PIPER, J.M. (2001): *Environ Sci Technol* 35:1031-1036.
- KNOBLOCH, S. (1993): *Bestimmung von Platin in katalysiertem Autoabgas mittels ICP-MS.- Dissertation Universität Hannover.*
- KÖNIG, H.P., HERTEI, R.F., KOCH, W. & ROSNER, G. (1992): *Atmosph Environ* 26A:741-745.
- LUSTIG, S., MICHALKE, B. & SCHRAMMEL, P. (1998): *Fresenius J Anal Chem* 360:18-35.
- LUSTIG, S., ZANG, S., MICHALKE, B. & SCHRAMMEL, P., BECK, W. (1996) : *Sci Total Environ* 188 :195-204.
- LUSTIG, S., ZANG, S., SCHRAMMEL, P. & BECK, W. (1997) : *Environ Sci Pollut Res* 4 :141-145.
- MENZEL C. (2002): *Bestimmung und Verteilung aquatischer PGE-Spezies in urbanen Systemen.- Dissertation Universität Karlsruhe.*
- MÜLLER, M. (2001): *Entwicklung eines Verfahrens zur Ultraspurenbestimmung der Platingruppenelemente in Umwelt- und geologischen Proben mit einem ICP-QMS unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse sowie geeigneter Separationstechniken.- Dissertation Universität Mainz*
- SCHÄFER, J., ECKHARDT, J.-D. BERNER, Z. & STÜBEN, D. (1999): *Environ Sci & Technol* 33(18):3166-3170.
- STUMM W. & MORGAN, J.J. (1981): *Aquatic chemistry*, New York.
- VOGT, M. (2000): *Etablierung der Isotopenverdünnungsanalyse zur Bestimmung von Platingruppenelementen in marinen Basalten mittels ICP-MS.- Diplomarbeit Universität Karlsruhe*
- WEI, C. & MORRISON, G.M. (1994): *Anal Chim Acta* 284:587-592.
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G.W. (1989): *Mittlg Dtsch Bodenkundl Gesellsch Sonderh* 59/I, Kongreßbd. Münster 505-510.
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G.W. (1991): *Ber Ökolog Forsch* 6:62-91.
- ZIMMERMANN, S. (2002): *Untersuchungen zur Analytik und biologischen Verfügbarkeit der Platingruppenelemente Platin, Palladium und Rhodium.- Dissertation Universität Karlsruhe.*

Bisherige Ergebnisse dieses Projekts sind in folgende Veröffentlichungen eingeflossen:

MENZEL C.M., BERNER Z. & STÜBEN D. (2001): Coupling Size-Exclusion Chromatography and ICP-MS to Investigate the Speciation of Platinum-Group Elements in Environmental Samples. *Geostandards Newsletter*, 25(2-3): 239-251.

MENZEL, C.M. BERNER Z. & STÜBEN D. (2001): Untersuchungen zu Löslichkeit und Speziation von Kfz-emittierten Platingruppenelementen. *Terra Nostra* 5: 43-45.

SURES, B., ZIMMERMANN, S., SONNTAG, C., STÜBEN, D., TARASCHEWSKI, H. (2003) The acanthocephalan *Paratenuisentis ambiguus* as a sensitive indicator of the precious metals Pt and Rh emitted from automobile catalytic converters. *Environmental Pollution* 122:401-405

ZIMMERMANN, S., MENZEL, C.M., BERNER, Z., ECKHARDT, J.-D., STÜBEN, D., ALT, F., MESSERSCHMIDT, J., TARASCHEWSKI, H. & SURES, B. (2001): Trace analysis of platinum in biological samples: a comparison between high resolution ICP-MS and adsorptiv cathodic stripping voltammetry following different digestion procedures. - *Anal. Chim. Acta*, 439:203-209.

ZIMMERMANN, S., MENZEL, C.M., STÜBEN, D., TARASCHEWSKI, H., SURES, B. (2003) Lipid solubility of the platinum group metals Pt, Pd and Rh in dependence on the presence of complexing agents. *Environmental Pollution* 124:1-5

Präsentationen auf nationalen und internationalen Fachtagungen:

ECKHARDT J.-D. ET AL. (2002): Katalysator-emittierte PGE in der Umwelt – ein Status quo nach 10 Jahren Forschung in Karlsruhe.- 8. Edelmetallforum 7. - 8. Oktober 2002, Karlsruhe.

MENZEL, C.M., BERNER, Z. & STÜBEN, D. (2000): Developing a method for the determination of PGE-species in environmental samples.- *Geoanalysis 2000*, 30.08.-01.09.2000, Lorraine (Frankreich).

Eine gemeinsame Publikation mit dem Institut für Lebensmittelchemie und Toxikologie in einer internationalen Fachzeitschrift ist in Vorbereitung