

# **Diplomarbeit**

## **Anthropogener Eintrag von Platingruppenelementen in straßennahe Böden**

**Eine Bestandsaufnahme in Österreich unter Anwendung  
der ID-ICP-MS als Analysemethode**

erstellt am

**Institut für Allgemeine und Analytische Chemie**

**Montanuniversität Leoben**

**in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt Wien**

**Vorgelegt von:**

Johannes Fritsche, 9556719  
St. Martinsweg 28  
6713 Ludesch

**Betreuer:**

Mag.rer.nat.Dr.mont. Thomas Meisel

Leoben, 31. Januar 2003

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Unterschrift des Diplomanden

## Danksagung

Für das Gelingen dieses Projektes und für die professionelle Betreuung während der gesamten Arbeit bedanke ich mich insbesondere bei Mag. Dr. Thomas Meisel. Wann immer erforderlich stand mir Herr Meisel mit Rat und Tat zur Seite, sowohl bei der täglichen Laborarbeit, als auch bei der Korrektur der Niederschrift.

Folgenden MitarbeiterInnen des Umweltbundesamtes danke ich herzlich für ihre unbürokratische Zusammenarbeit: Mag. Alarich Riss für das Zustandekommen dieses interessanten Projektes, Dr. Andrea Hanus-IlInar für ihre Organisation meiner Arbeiten am UBA, Dr. Robert Sattelberger für seine Unterstützung bei der Festlegung des Projektumfanges sowie Andreas Knieschek und Dr. Eduard Frank für ihre freundliche Hilfestellung bei der Vorbereitung und Analytik der Bodenproben.

Marco Ortner, der die Fahrten zu mehreren Probenahmestandorten übernahm und mich auch bei der Probenahme tatkräftig unterstützt hat, bin ich für seine Mithilfe sehr verbunden. Ebenso danke ich Liebgard Jelinek, Gertrud Burtscher und Dr. Johann Eder für ihre Assistenz bei der Probenahme in Wien, Rankweil und Graz.

Johann Moser und Norbert Fellner stellten mir die Programme für die Auswertung der Messungen zur Verfügung. Jürgen Messerschmidt vom ISAS in Dortmund nahm an mehreren Proben Vergleichsmessungen vor. Schließlich habe ich hilfreiche Informationen von Mitarbeitern des UBA, des BMVIT, der Alpen Straßen AG und der Straßenmeisterei Inzersdorf erhalten. Ich danke allen genannten Personen für ihren Beitrag zu diesem Projekt.

## Zusammenfassung

Die Einführung der Katalysatorpflicht im Jahre 1987 hat dazu beigetragen, Kraftfahrzeugemissionen erheblich zu reduzieren, führte aber gleichzeitig zur Freisetzung einer neuen Gruppe von Schadstoffen, den Platingruppenelementen (PGE). Die PGE, zu denen Pt, Pd, Rh, Ru, Ir und Os gehören, zeichnen sich durch ihre besonderen katalytischen Eigenschaften aus, wodurch sie in der Lage sind, Schadstoffe wie CO, NO<sub>x</sub> und HC in unschädliche Verbindungen umzusetzen. Am weitesten verbreitet ist heute der monolithische 3-Wege-Katalysator, der je nach Leistung des Ottomotors 1-3 g PGE mit einem Pt/Rh-Verhältnis von etwa 5:1 enthält. Durch thermische und chemische Vorgänge werden Pt, Pd und Rh, an Aluminiumoxidteilchen gebunden, aus den Automobilkatalysatoren emittiert und auf sowie neben der Fahrbahn deponiert. Auf diese Art und Weise setzt ein Kfz etwa 0,5 µg Platin pro Kilometer frei. Die PGE erreichen so in straßennahen Böden Gehalte bis in den unteren ng/g-Bereich, was nach heutigem Kenntnisstand keine Gesundheitsgefährdung darstellt.

Das Ziel dieser Untersuchung war es, die Verteilung der PGE in straßennahen Böden festzustellen, wozu an acht Standorten zwischen Vorarlberg und Wien insgesamt 31 Bodenproben entnommen und analysiert wurden. Zudem sollte eine spezielle Analyseverfahren angewendet werden, die dann auch in routinemäßigen Untersuchungen eingesetzt werden könnte.

Für die Gehaltsbestimmungen wurden die aufbereiteten Proben in einem Hochdruckversucher aufgeschlossen und mittels ICP-MS mit der Methode der Isotopenverdünnung analysiert. Osmium wurde gemessen, indem flüchtiges Osmiumtetroxid aus den Aufschlußlösungen ausgegast wurde; die Gehalte der restlichen PGE wurden durch die Online-Kopplung einer Kationentauschersäule an das ICP-MS ermittelt. Diese Kopplung ermöglicht es, interferierende Matrixelemente abzutrennen.

Die Resultate ergaben, dass Pt, Pd und Rh an allen straßennahen Standorten gegenüber den geogenen Hintergrundkonzentrationen angereichert sind. Die höchsten Konzentrationen wurden an der A14 bei Rankweil mit 134 ng/g, 25 ng/g respektive 13 ng/g festgestellt. Iridium lag mit bis zu 1,1 ng/g ebenfalls in erhöhten Gehalten vor. Sowohl das charakteristische Verteilungsmuster – die Konzentrationen nehmen mit Abstand und Tiefe deutlich ab – als auch die positiven Korrelationen zwischen Pt, Pd und Rh bestätigen den verkehrsbedingten Eintrag dieser Elemente. Die ebenfalls errechneten PGE-Verhältnisse variieren sehr stark und differieren von jenen im Katalysator, was auf unterschiedliche Mobilität der einzelnen PGE schließen läßt. Die Konzentrationen an Pt, Pd und Rh in den untersuchten städtischen Böden sind nur geringfügig erhöht, womit eine weiterreichende Verfrachtung der emittierten Partikel auszuschließen ist.

## Abstract

The implementation of automobile catalytic converters in Austria (1987) has significantly reduced the emission of major pollutants such as carbon monoxide, hydrocarbons and nitric oxides. However, this asset has also led to an increasing emission of platinum group elements (PGE: Ru, Rh, Pd, Os, Ir and Pt) which convert undesirable engine exhaust gases into innocuous compounds. For gasoline engines monolithic three-way catalytic converters are widely used today and contain one to three grams of PGEs with a Pt/Rh ratio of 5:1. Through thermal and chemical processes Pt, Pd and Rh bound to aluminum oxide particles are eroded from the converter surface, whereby platinum is released into the environment by an approximate rate of 0.5  $\mu\text{g}/\text{km}$ . In this way PGEs have accumulated in roadside soils and may pose a future health risk.

The objective of this joint study with the Federal Environment Agency of Austria was to determine the distribution of PGEs in soils along major motorways. This study represents the basis for a future monitoring of PGEs in the environment and should provide a routine procedure for their analysis. Altogether 31 samples were analysed from eight sites across Austria.

For the determination of the PGE abundance the sieved and dried soil samples were digested in a high pressure asher and analysed by isotope dilution ICP-MS. Upon digestion osmium was measured by sparging volatile osmium tetroxide directly into the ICP-MS. All other PGEs were analysed through online-coupling of a chromatographic column which separated the PGEs from interfering matrix constituents.

At all sampled sites Pt, Pd and Rh significantly exceed natural background values and show decreasing concentrations with increasing distance from the edge of the road. The highest concentrations were measured in the immediate vicinity of the A14 near Rankweil with up to 134 ng/g Pt, 25 ng/g Pd and 13 ng/g Rh. Both, the characteristic distribution pattern and the good correlation of these elements confirm the PGEs origin of the catalytic converter. Calculated PGE-ratios vary considerably, which may indicate different mobility of Pt, Pd and Rh but could also be attributed to the various types of catalytic converters used nowadays. PGE concentrations in soils of public parks show little accumulation as catalyst borne particles seem to be deposited within a few meters off the traffic lane.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>4</b>
1.1 Problemstellung .....	4
1.2 Zielsetzung .....	4
1.3 Struktur der Diplomarbeit .....	5
<b>2 ALLGEMEINES</b> .....	<b>6</b>
2.1 Vorkommen der PGE.....	6
2.2 Eigenschaften der PGE .....	6
2.3 Bedeutung der PGE.....	7
2.3.1 Verwendung der PGE.....	7
2.3.2 PGE in Kraftfahrzeugkatalysatoren .....	8
2.4 Anthropogener Eintrag in die Umwelt.....	12
2.5 Verhalten der PGE in der Umwelt .....	14
2.5.1 Löslichkeit und Mobilität.....	14
2.5.2 Biologische Verfügbarkeit .....	14
2.6 Gefährdungspotential .....	17
<b>3 GRUNDLAGEN ZUR ANALYTIK</b> .....	<b>19</b>
3.1 Abtrennung der PGE .....	19
3.1.1 Probenaufschluß .....	19
3.1.2 Anreicherung .....	20
3.2 Analytische Bestimmung der PGE .....	23
3.3 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie .....	24
3.3.1 Ionenquelle und Ionenextraktion .....	24
3.3.2 Probenzuführung .....	25
3.3.3 Massenanalysator.....	26
3.3.4 Detektor .....	27
3.3.5 Störungen am ICP-MS durch Interferenzen .....	27
3.4 Methode der Isotopenverdünnung .....	28
3.4.1 Ermittlung der Elementkonzentrationen .....	28
3.4.2 Optimale Spikemenge .....	31
3.4.3 Massendiskriminierung .....	32
<b>4 UNTERSUCHUNGSRAHMEN</b> .....	<b>33</b>
<b>5 PROBENAHME</b> .....	<b>34</b>
5.1 Probenahmestrategie .....	34
5.1.1 Rankweil A14.....	35

---

---

5.1.2 Brennersee A13.....	36
5.1.3 Liesingtal A9.....	36
5.1.4 Knittelfeld S36 .....	37
5.1.5 Südost-Tangente A23.....	37
5.1.6 Stadtpark Wien .....	37
5.1.7 Stadtpark Graz .....	38
5.1.8 Lungau .....	38
<b>6 PROBENAUFBEREITUNG UND ANALYTIK .....</b>	<b>39</b>
6.1 Probenaufbereitung .....	39
6.2 Ermittlung der Bodenkennwerte.....	39
6.3 Referenzmaterialien und Reagenzien .....	40
6.3.1 Referenzmaterialien.....	40
6.3.2 Chemikalien.....	40
6.3.3 Spikelösung .....	40
6.3.4 Standards .....	41
6.4 Probenaufschluß und -vorbereitung .....	42
6.4.1 Platingruppenelemente.....	42
6.4.2 Begleitende Schermetalle .....	42
6.5 Chromatographische Trennung der PGE.....	42
6.6 Messung der PGE .....	43
6.6.1 ICP-MS-Konfiguration.....	43
6.6.2 Osmium .....	43
6.6.3 Ruthenium, Palladium, Rhenium, Iridium und Platin .....	45
6.7 Auswertung der PGE Messungen.....	46
6.7.1 Osmium.....	46
6.7.2 Ruthenium, Palladium, Rhenium, Iridium und Platin .....	47
6.7.3 Rhodium .....	48
6.8 Bestimmung der begleitenden Schwermetalle .....	49
6.9 Bestimmung von Cer (Lanthaniden) .....	49
<b>7 ERGEBNISSE .....</b>	<b>50</b>
7.1 Platingruppenelemente.....	50
7.1.1 Verfahrensblindwerte.....	50
7.1.2 Referenzmaterialien.....	50
7.1.3 Lungau .....	52
7.1.4 Stadtparks Wien und Graz.....	52
7.1.5 Straßennahe Böden.....	52
7.1.6 Rankweil A14.....	52
7.1.7 Brennersee A13.....	53

---

---

7.1.8	Liesingtal A9.....	53
7.1.9	Knittelfeld S36 .....	54
7.1.10	Südost-Tangente A23.....	56
7.2	Bodenkennwerte.....	59
7.3	Begleitende Schwermetalle .....	60
7.4	Cer (Lanthaniden).....	61
7.5	Vergleich mit früheren Studien.....	62
7.6	Analytik.....	62
7.6.1	Interferenzen bei der PGE-Analyse .....	62
7.6.2	Vergleich der Aufschlußmethoden .....	65
<b>8</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN.....</b>	<b>67</b>
<b>9</b>	<b>AUSBLICK.....</b>	<b>68</b>
<b>10</b>	<b>VERZEICHNISSE.....</b>	<b>69</b>
10.1	Literatur .....	69
10.2	Verwendete Abkürzungen/Begriffe .....	74
10.3	Tabellen .....	75
10.4	Abbildungen .....	76
<b>11</b>	<b>ANHÄNGE .....</b>	<b>77</b>
A.1	Probenahmestandorte .....	78
A.2	Daten zu den Standorten.....	86
A.3	Daten zu den Proben.....	88
A.4	Platingruppenelemente.....	89
A.5	Bodenkennwerte.....	92
A.6	Begleitende Schwermetalle .....	95
A.7	Lanthaniden.....	100
A.8	Korrelationen .....	101
A.9	Einflüsse von Standortwahl, Probenwerbung und -aufbereitung .....	102

---

# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

Seit dem Jahr 1987 sind alle neu zuzulassenden Personenkraftwagen mit Abgaskatalysatoren auszustatten. Mit dieser Verpflichtung wurde beabsichtigt, die zunehmenden Emissionen von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen, die bei der Verbrennung von Treibstoff freigesetzt werden, drastisch zu reduzieren. Die eingesetzten Abgaskatalysatoren erfüllen, zumindest in benzinbetriebenen Pkw, diese Forderung, haben jedoch den Nachteil, dass sie jene Elemente emittieren, die die Schadstoffminderung herbeiführen. Diese sogenannten Platingruppenelemente (PGE) – dazu zählen Pt, Pd, Rh, Ru, Ir und Os – gelangen mit anderen Schwermetallen in straßennahe Böden, wo sie mehr oder minder angereichert werden.

Die im Katalysator wirksamen Edelmetalle Pt, Pd und Rh haben in jüngster Zeit einige Besorgnis erregt. Zwar kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt die Gefährdung, die von diesen Elementen ausgeht nicht umfassend beurteilt werden, doch sind einzelnen PGE gesundheits- und pflanzenschädigende Potentiale zuzuschreiben. Mit der stark zunehmenden Verbreitung in der Umwelt besteht die Gefahr, dass die PGE in Gewässer gelangen, von Pflanzen resorbiert und in weiterer Folge vom menschlichen Körper vermehrt aufgenommen werden.

Die PGE erfordern aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften (schwere Lösbarkeit), ihrer geringen Gehalte (<100 ng/g), komplexer Matrix (Boden) und schwierigen Konzentrationsbestimmung spezielle Analyseverfahren (Schramel et al., 2000). Zwar sind zahlreiche analytische Verfahren entwickelt worden, jedoch ist die exakte Bestimmung der PGE, besonders im Konzentrationsbereich unter 10 ng, noch mit erheblichen Problemen verbunden.

## 1.2 Zielsetzung

Bis heute waren in Österreich keine Daten über die Verbreitung der PGE in den verschiedenen Umweltkompartimenten vorhanden. Im Rahmen eines umfassenden Projekts soll daher mit dieser Diplomarbeit die Verteilung der PGE in straßennahen Böden festgestellt werden. Die Ergebnisse der Untersuchung bilden die Grundlage sowohl für eine weitere Bestandsaufnahme dieser Elemente in Gewässern und Pflanzen als auch für ein künftiges Monitoring. Mit den Informationen weiterer Studien sollte letztlich das Risiko für Mensch und Umwelt abschätzbar sein.

Die PGE-Gehalte werden nach der Methode der Isotopenverdünnung mittels ICP-MS bestimmt. Dieses Verfahren soll an den in dieser Arbeit untersuchten Bodenproben angewendet werden und eventuell als Verfahren für künftige Routineuntersuchungen dienen.

---

### **1.3 Struktur der Diplomarbeit**

Nach der in diesem Abschnitt dargelegten Ausgangssituation beschreibt das 2. Kapitel die Eigenschaften und die Bedeutung der Platingruppenelemente, deren Funktion in Abgaskatalysatoren sowie ihr Verhalten in der Umwelt. Das 3. Kapitel gibt dann einen Überblick über die wichtigsten Verfahren zur Analyse der PGE, wobei auf die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) und die Methode der Isotopenverdünnung näher eingegangen werden soll. Die eigentliche Arbeit dieser Studie wird in den Kapiteln vier bis sechs anhand des Untersuchungsrahmens, der Probenahme und der angewendeten Analysemethoden beschrieben. Die im 7. Abschnitt diskutierten Untersuchungsergebnisse führen dann zu den Schlußfolgerungen des 8. Kapitels. Künftige Entwicklungen sollen schließlich in Kapitel neun angesprochen werden.

---

## 2 Allgemeines

Zu den Platingruppenelementen (PGE) zählen Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Gemeinsam mit Silber und Gold werden sie auch als Edelmetalle bezeichnet.

### 2.1 Vorkommen der PGE

Die Platingruppenelemente gehören zu den seltensten natürlichen, chemischen Elementen und kommen in der Natur meist in Verbindungen wie Sulfiden (z.B.  $(\text{Ru}, \text{Os})\text{S}_2$ ), Arseniden, Seleniden u.a., seltener auch gediegen und in Legierungen (z.B. Osmiridium) vor (Römpp, 1997). Ihre natürlichen Konzentrationen in der obersten Erdkruste liegen in den in Tabelle 2.1 angegebenen Bereichen (Cinti et al., 2002; de Vos et al., 2002; Müller and Heumann, 2000; Zereini et al., 1997a).

Die bedeutendsten primären PGE-Lagerstätten sind die Kupfer-Nickel-Kiese in Südafrika und Sibirien (z.B. das südafrikanische Merensky Reef, der größten Pt-Lagerstätte), ferner die Kupfer-Nickel-Magnetkiese in Sudbury, Ontario (Crowson, 2001; Müller, 2001). Mit 85% der Weltproduktion und 82% der weltweiten Ressourcen ist Südafrika der führende Lieferant von Platingruppenelementen (Rao and Reddi, 2000).

### 2.2 Eigenschaften der PGE

Die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten der PGE leiten sich aus ihren einzigartigen Eigenschaften ab. Gemeinsam sind den Platingruppenelementen die für Übergangsmetalle typischen Eigenschaften wie Vielfalt der Oxidationsstufen, Neigung zur Komplexbildung, Farbigkeit der Verbindungen und katalytische Aktivität. Die PGE sind chemisch äußerst widerstandsfähig: Ruthenium widersteht bei Abwesenheit von Luftsauerstoff sämtlichen Säuren. Rhodium ist neben Iridium das chemisch resistensteste Platinmetall. Massives Rhodium ist in allen Säuren unlöslich, nur in feinstverteilter Form wird es von Königswasser angegriffen. Palladium löst sich in Königswasser oder heißer Salpetersäure. Pulverförmiges Osmium ist mittels Salpetersäure oder Königswasser nur sehr schwer zu lösen, aus Lösungen hingegen ist es leicht oxidierbar, wobei das flüchtige, hochtoxische Osmiumtetroxid gebildet wird. Hingegen wird Iridium durch Salzsäure-Salpetersäure-Gemische kaum angegriffen. Platin schließlich wird von Königswasser, oder anderen Säuregemischen, unter Bildung von Chlorokomplexen gelöst (Römpp, 1997). Alle PGE lösen sich in Schmelzen von Natrium, Blei u.a. (Rao and Reddi, 2000).

An feinverteiltem Pt chemisorbierter Wasserstoff und Sauerstoff sind aktiviert, d.h. sie werden in einen reaktionsfähigeren Zustand versetzt. Ebenso werden ungesättigte organische Verbindungen leicht an die Pt-Oberfläche gebunden, worauf die hervorragenden katalytischen Eigenschaften dieses Edelmetalls beruhen (Römpp, 1997).

In Verbindungen nimmt Ruthenium die Oxidationsstufen 0-8 an, wobei 3-wertige Verbindungen am häufigsten sind. Die weitaus wichtigste Oxidationsstufe des Rhodiums ist +3, außer-

dem kommen alle Stufen von -1 bis +6 vor. Palladium kommt in Verbindungen mit den Oxidationszahlen 0, +2, +3, +4 und +5 vor, wobei die 2-wertigen Verbindungen am beständigsten und häufigsten sind. Osmium hat die Oxidationsstufen 0 und +2 bis +8, die Stufen +4 und +6 sind am beständigsten. Iridium tritt hauptsächlich in den Oxidationsstufen +3, +4 und 0, seltener in -3, -1, +1, +2, +5 und +6 auf. Platin ist in Verbindungen in den 2- und 4-wertigen Formen am häufigsten, daneben tritt es in den Oxidationsstufen 0, +4, +5 und +6 auf (Römpp, 1997).

Tabelle 2.1: Kenndaten und natürliche Gehalte der PGE

Element	Ordnungs- zahl	Atomgewicht [g/mol]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Schmelzpunkt [°C]	Gehalte <sup>a</sup> [ng/g]
Ruthenium	44	101,07	21,45	2310	0,1
Rhodium	45	102,91	12,41	1966	0,06
Palladium	46	106,42	12,00	1552	0,4
Osmium	76	190,23	22,59	3045	0,05
Iridium	77	192,22	22,56	2410	0,05
Platin	78	195,08	21,45	1772	0,4

Quelle: (Römpp, 1997), <sup>a</sup>Durchschnittliche Gehalte in der kontinentalen Erdkruste nach (Wedepohl, 1995)

## 2.3 Bedeutung der PGE

### 2.3.1 Verwendung der PGE

Den Platingruppenelementen kommt weltweit große Bedeutung zu, da sie einerseits als wertvolle Edelmetalle sehr attraktiv und andererseits in industriellen Anwendungen weit verbreitet sind. Am weitaus häufigsten eingesetzt werden die Platingruppenelemente in Automobilkatalysatoren; 56 % des in Westeuropa verarbeiteten Platins wurden 1999 dafür verwendet (siehe Abbildung 2.1). Zudem wird die katalytische Aktivität von Platin, oft in Verbindung mit Palladium und Rhodium, in Prozessen der Öl- und pharmazeutischen Industrie genutzt. Beispiele solcher Prozesse sind die Oxidation von Ammoniak zu Salpetersäure, die Polymerisation von Olefinen, die Raffinierung von Petroleum und nicht zuletzt die katalytische Reinigung industrieller Abluft. Platin hat aber auch ästhetische Qualitäten, weswegen es zu Schmuckstücken verarbeitet und neben Gold auch als Münzmetall eingesetzt wird. Des weiteren werden die PGE auch in der elektrischen und elektronischen, sowie der Glas- und Textilindustrie verwendet: Iridium z.B. für Elektroden, Injektionsnadeln und Zündkerzen; Osmium für elektrische Kontakte; Palladium für Elektroden in Brennstoffzellen; Platin für medizinische Geräte und Thermoelemente; Rhodium und Ruthenium schließlich für galvanotechnische Beschichtungen. Platin und Palladium werden überdies mit anderen Edelmetallen in vielen zahntechnischen Legierungen eingesetzt. Abbildung 2.1 zeigt die Verbräuche an Pt, Pd und Rh in den wichtigsten Industriebereichen (Alt et al., 1997; Hees et al., 1998; Kümmerer et al., 1999; Rao and Reddi, 2000; Römpp, 1997).

Im medizinischen Sektor sind Platin und Palladium auch Ingredienz in Medikamenten zur Tumorbehandlung. Im besonderen sind dies cis- und Carbo-Platin ( $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ;  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}$ ). Daneben wird cis-Platin auch in der Chemotherapie gegen Krebs eingesetzt (Hees et al., 1998; Kümmerer et al., 1999).

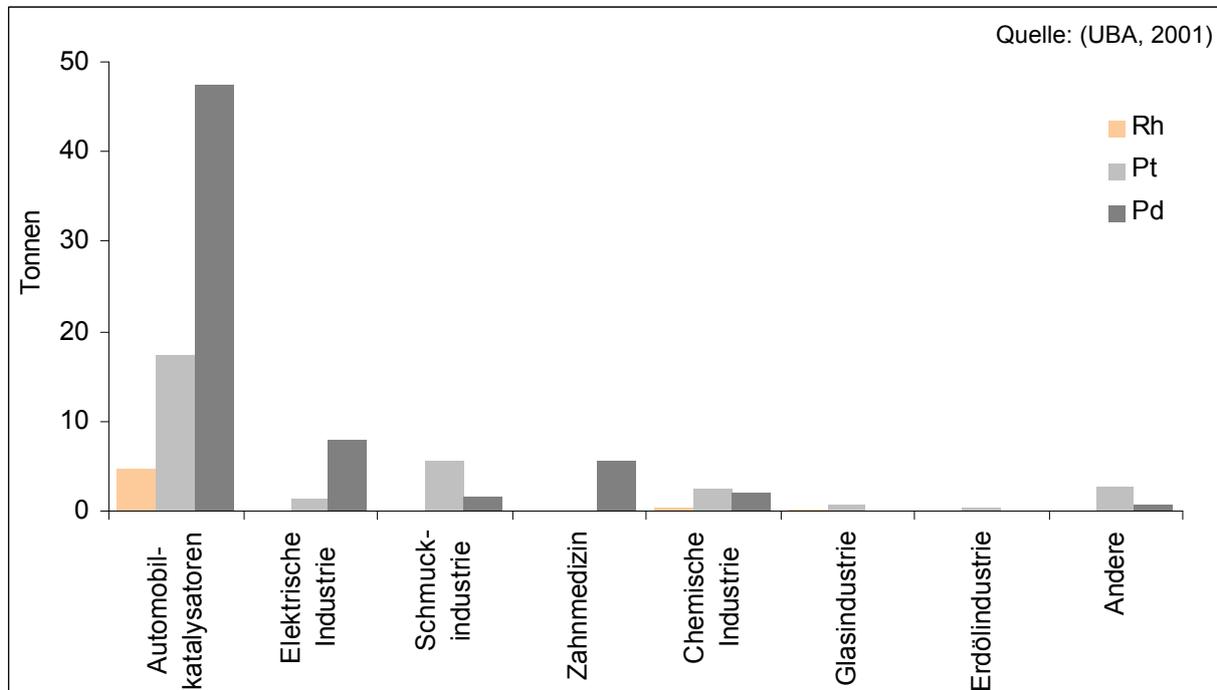


Abbildung 2.1: Endverbrauch nach Sektor in Westeuropa, 1999

### 2.3.2 PGE in Kraftfahrzeugkatalysatoren

#### Katalysatortechnik

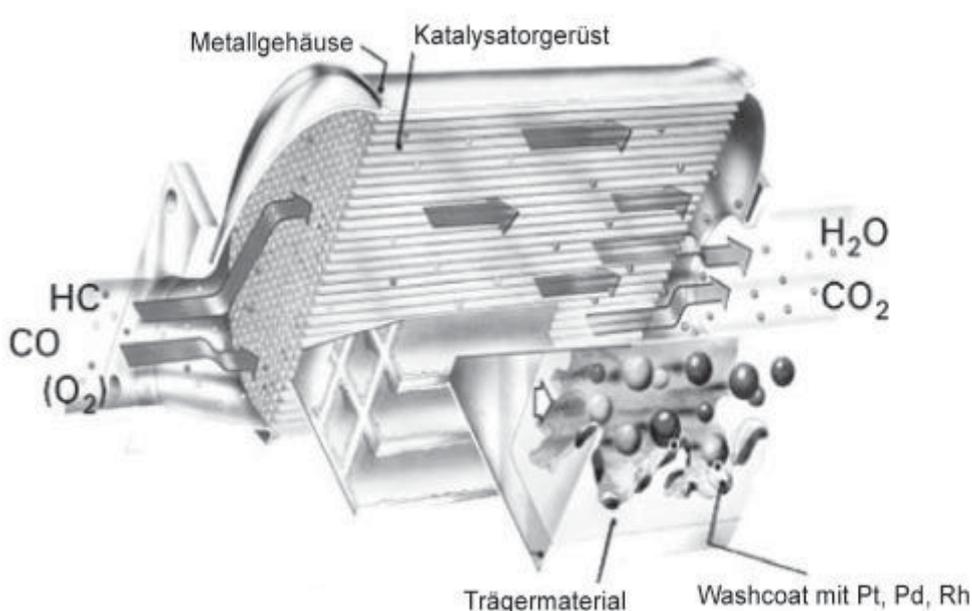
Seit nun mehr als 25 Jahren trägt der Katalysator – heute das Herzstück eines umfassenden Abgaskontrollsystems – in benzinbetriebenen Pkw's wesentlich zur Minderung der Emissionen von Kohlenwasserstoffen (HC), Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) bei (Farrauto and Heck, 1999).

Das unbehandelte Abgas eines Verbrennungsmotors besteht aus  $\text{H}_2\text{O}$  (10%v/v),  $\text{CO}_2$  (10%v/v),  $\text{O}_2$  (0,5%v/v), CO (0,5%v/v),  $\text{H}_2$  (0,17%v/v),  $\text{NO}_x$  (900 ppm) und HC (350 ppm), wobei HC, CO und  $\text{NO}_x$  aufgrund ihrer umwelt- und gesundheitsschädigenden Wirkungen die bedeutendsten Schadstoffe darstellen. Kohlenwasserstoffe und CO gelangen durch unvollständige Verbrennung der zugeführten Verbrennungsgase ins Abgas, während  $\text{NO}_x$  bei den sehr hohen Temperaturen ( $>1500^\circ\text{C}$ ) des Verbrennungsprozesses aus  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  gebildet wird (Heck and Farrauto, 2001).

In den späten 70er Jahren wurde entdeckt, dass gewisse Edelmetallkombinationen, vor allem von Pt und Rh, durch ihre katalytischen Eigenschaften CO und HC oxidieren und gleichzeitig  $\text{NO}_x$  reduzieren können (wobei Pt für die Oxidation von CO und HC und Rh für die Reduktion von  $\text{NO}_x$  verantwortlich sind). Die Katalysatortechnik entwickelte sich dann von den Pt-basierten Oxidationskatalysatoren, die nur HC- und CO-Emissionen erfassten, über

die heute verbreiteten 3-Wege-Katalysatoren mit Edelmetallkombinationen aus Pt, Rh und Pd (vereinzelt auch Iridium (Rao and Reddi, 2000) ) hin zu Technologien für „ultra low emission vehicles“ die mit höheren PGE-Gehalten bei Temperaturen bis zu 1050°C arbeiten (Farrauto and Heck, 1999).

Die heute dominierenden 3-Wege-Katalysatoren für benzinbetriebene Pkw sind im wesentlichen aus drei Teilen gefertigt: Ein aus rostfreiem Stahl gefertigtes Gehäuse ist innen mit einem Drahtgeflecht ausgekleidet welches den eigentlichen Katalysatorblock trägt. Dieser Monolith besteht aus einem feinen, wabenförmigen Gerüst mit 70 bis 270 parallelen Kanälen pro cm<sup>2</sup> in denen die durchströmenden Schadstoffe des Abgases umgesetzt werden (siehe Abbildung 2.2). Als Gerüstmaterial wird vorzugsweise technische Keramik eingesetzt, die eine ähnliche Zusammensetzung wie das Mineral Cordierit ( $[\text{Mg,Fe}]_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) aufweist und den hohen Anforderungen an Temperaturfestigkeit und geringer Wärmeausdehnung am Besten gerecht wird. Dieses Gerüst ist weiters mit dem sogenannten Washcoat überzogen, einer dünnen Schicht aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$ , die auch die katalytisch wirksamen Edelmetalle Platin und Rhodium in feinst verteilten Partikeln enthält. Typischerweise ist eine solche Beschichtung aus 70%  $\text{ZrO}_2$ , 20%  $\text{CeO}_2$  und 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zusammengesetzt (Moldovan et al., ; Müller, 2001; Rosner and Merget, 1999; Zereini et al., 1993). Je nach Hubraum enthält ein 3-Wege-Katalysator 1-3 g PGE, wobei das Pt/Rh-Verhältnis üblicherweise 5:1 beträgt.



Quelle: (*The Clean Future of the Diesel Engine*, 2003)

Abbildung 2.2: Aufbau und Funktion eines 3-Wege-Katalysators

Die Funktion des 3-Wege-Katalysators ist nur durch eine exakte Regelung des Sauerstoff-Kraftstoff-Verhältnisses durch einen O<sub>2</sub>-Sensor (Lambdasonde) gewährleistet. Durch die Regelung oszilliert das Sauerstoff-Kraftstoff-Verhältnis im Abgas leicht zwischen sauerstoffreichen und sauerstoffarmen Phasen. In den sauerstoffarmen Phasen wird O<sub>2</sub> zur Oxidation von CO und HC benötigt. Die Rolle des O<sub>2</sub>-Donators übernimmt hier CeO<sub>2</sub>, das die Eigenschaft hat, je nach Angebot Sauerstoff zu binden oder wieder abzugeben. Daneben hat

CeO<sub>2</sub> im Katalysator auch den Zweck, Pt gegen Versinterung zu stabilisieren und durch seine eigene katalytische Aktivität H<sub>2</sub> zu bilden, das seinerseits einen Teil des NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> reduziert. Das ebenfalls im Washcoat vorhandene ZrO<sub>2</sub> steigert den O<sub>2</sub>-Austausch, beschleunigt die CO-Oxidation und verleiht dem CeO<sub>2</sub> thermische Stabilität. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilisiert mit Gehalten von 1-2% wiederum das  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Farrauto and Heck, 1999).

Seit Mitte der 90er Jahre werden in Pkw vermehrt leistungsfähigere Hochtemperatur-3-Wege-Katalysatoren eingebaut. In diesen Katalysatorarten wird Pt durch Pt/Rh-, Pd/Rh-, Pt/Pd/Rh-Kombinationen oder gar vollständig durch Pd substituiert. Typische PGE-Verhältnisse liegen bei Pd/Rh-Katalysatoren bei etwa 5:1 und bei Pt/Pd/Rh-Katalysatoren bei etwa 1:14:1 (Amatayakul and Ramnas, 2001; Claus et al., 1999; Heck and Farrauto, 2001). Palladium ist preiswerter als Platin und Rhodium und kann durch die verbesserte Katalysatortechnik, gesteigerte Kraftstoffqualität und bessere Motorenkontrolle strengere Emissionsvorschriften bei höheren Arbeitstemperaturen erfüllen (Farrauto and Heck, 1999). Die folgende Abbildung 2.3 spiegelt den zunehmenden Verbrauch an Palladium durch die Neuerungen in der Katalysatortechnik wider.

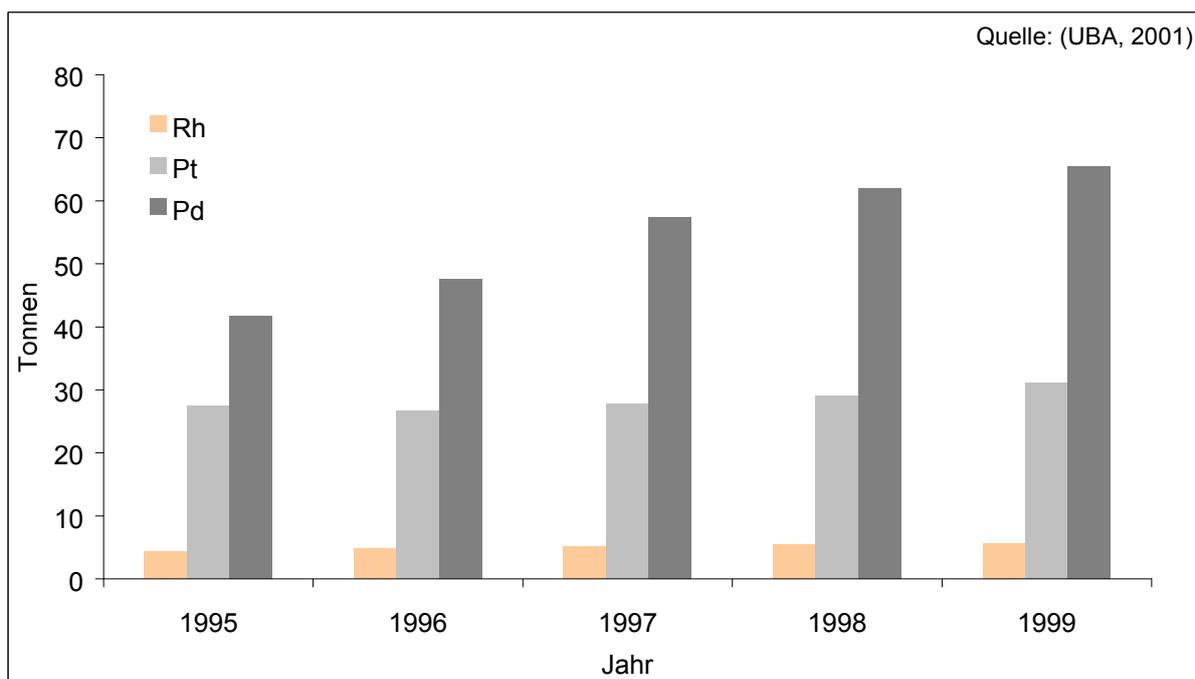


Abbildung 2.3: Verbrauch an Pt, Pd und Rh von 1995-1999

In den jüngsten Entwicklungen wird von japanischen Automobilherstellern auch Iridium in sogenannten DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren zur Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Emissionen im Abgas von „lean-burn“ Motoren eingesetzt (Merget and Rosner, 2001).

Durch die Erfolge mit Abgaskatalysatoren in benzinbetriebenen Kfz wurden in den frühen 90er Jahren auch monolithische Katalysatoren für Dieselfahrzeuge entwickelt. Allerdings werden hier an die Katalysatortechnik besondere Anforderungen gestellt: Das Abgas eines Dieselmotors enthält Rußpartikel, Kraftstoff- und Ölrreste in flüssiger Form sowie bedeutende Mengen an SO<sub>2</sub>. Der Katalysator muss die flüssigen Rückstände, gasförmiges HC und CO

oxidieren ohne  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  umzuwandeln, denn  $\text{SO}_3$  bildet mit Wasser Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Ein Pt-basierter Katalysator, bestehend aus einem monolithischen Gerüst aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Zusätzen von  $\text{CeO}_2$  und Zeolith (ein Gerüstsilikat), erfüllt diese Forderungen am besten (Farrauto and Heck, 1999). Mittlerweile werden zahlreiche Modelle dieselbetriebene Pkw von den Automobilherstellern mit solchen Oxidationskatalysatoren ausgestattet (Lichtblau, 2003; Rabl, 2002). Dennoch stellt die Reduktion von  $\text{NO}_x$  – trotz der im Vergleich zu Benzinmotoren geringeren Bildungsraten – immer noch eine Herausforderung für Forschung und Entwicklung dar. Katalysatoren auf Pt-Basis, die  $\text{NO}_x$  mit Kohlenwasserstoffen aus dem Abgas des Motors reduzieren, sind die heute vielversprechendsten Technologien, diese Emissionen zu verringern (Farrauto and Heck, 1999). Derzeit werden diese sogenannten „ $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren“ neben Technologien wie dem CRT-Rußfilter („Continuously Regenerating Technology“, eine Kombination aus Oxidationskatalysator mit nachgeschaltetem Partikelfilter), der SCR- sowie der SCRT-Technik („Selective Catalytic Reduction“ ohne, respektive mit CRT-Rußfilter) zur  $\text{NO}_x$ -Minderung in Nutzfahrzeugen erprobt. Allerdings erfordern alle diese Katalysatoren schwefelfreien Dieseldieselkraftstoff (Rabl, 2002).

### Auswirkungen der Katalysatorpflicht

Seit 1987 müssen alle in Österreich neu zugelassenen, benzinbetriebenen Pkw mit Abgaskatalysatoren ausgerüstet sein; in Deutschland war der Einbau bereits 1984 obligatorisch. Mit der Richtlinie 94/12/EG wurde auf EU-Ebene die Euro 2-Abgasnorm gültig, deren vorgeschriebene Grenzwerte bei Benzinfahrzeugen nur mit Katalysatoren unterschritten werden konnten. Bei Fahrzeugen mit Dieselmotor ist es möglich, auch die derzeit geltende Euro 3-Norm durch innermotorische Maßnahmen, wie z. B. verbesserter Kraftstoffeinspritzung und optimierter Brennraumgestaltung, zu erfüllen (Lang, 2003).

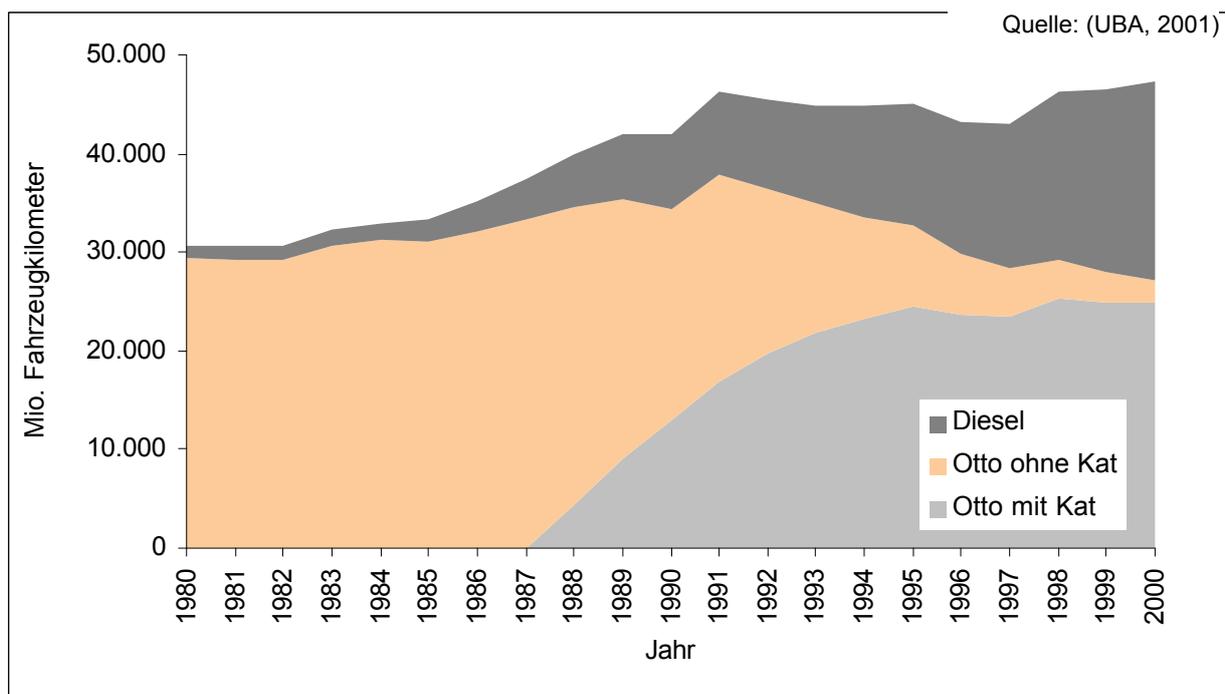


Abbildung 2.4: Entwicklung der Fahrleistung der Pkw in Österreich 1980-2000

Der Bestand an Pkw in Österreich nahm in den letzten Jahren kontinuierlich zu und erreichte im Jahr 2000 fast 4,1 Millionen Fahrzeuge. Abbildung 2.4 veranschaulicht die Entwicklung des Pkw-Verkehrs anhand der zurückgelegten Fahrzeugkilometer. Deutlich ersichtlich ist der Rückgang der Fahrleistungen katalysatorloser, benzinbetriebener Fahrzeuge seit der Einführung der Katalysatorpflicht sowie der starke Anstieg der Fahrleistungen dieselbetriebener Automobile (UBA, 2001).

Der Einsatz von Abgaskatalysatoren hat dazu beigetragen, die Schadstoffemissionen aus benzinbetriebenen Pkw deutlich zu senken. So sind, wie Abbildung 2.5 zeigt, die  $\text{NO}_x$ - und HC-Emissionen durch die katalytische Abgasbehandlung auf weniger als ein Drittel des Ausstoßes von 1987 reduziert worden. Neben diesen Verbesserungen hat der Katalysator allerdings zur Zunahme anderer Luftschadstoffe, wie beispielsweise Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Distickstoffoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) beigetragen – Emissionen, die als Nebenprodukte bei der katalytischen Reaktion im 3-Wege-Katalysator entstehen. Nicht zuletzt wird die erfolgreiche Reduktion der  $\text{NO}_x$ -Emissionen durch die stetig wachsende Verkehrsdichte und den steigenden Anteil an Dieselfahrzeugen gebremst.

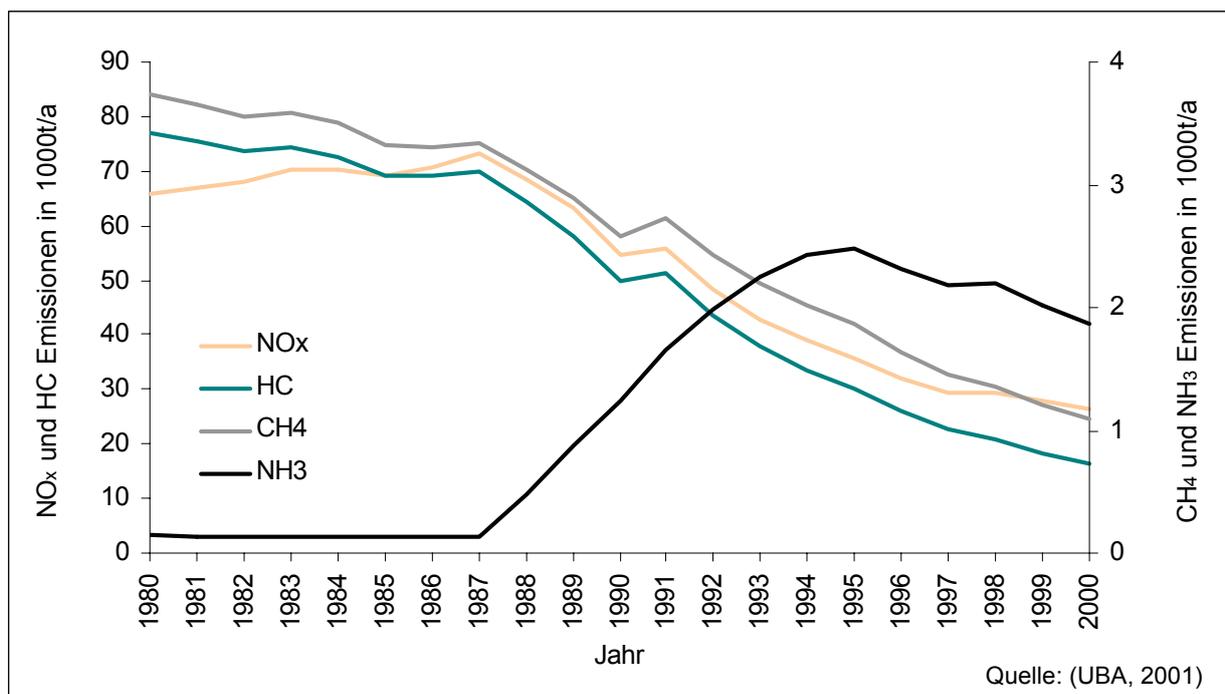


Abbildung 2.5: Entwicklung verkehrsbedingter Emissionen in Österreich 1980-2000

## 2.4 Anthropogener Eintrag in die Umwelt

Untersuchungen in Europa zeigen, dass seit der Einführung der Katalysatorpflicht die Konzentrationen von Pt, Pd und Rh in Straßenstaub, straßennahen Böden und in exponierter Vegetation merklich angestiegen sind. (Moldovan et al., ; Schafer and Puchelt, 1998; Zereini et al., 1997a; Zereini et al., 1993)

Durch thermische und chemische Vorgänge werden Platin, Palladium und Rhodium als Metalle und Oxide, gebunden an  $\mu\text{m}$ -große Aluminiumoxidteilchen aus den Kfz-

Katalysatoren freigesetzt (Merget and Rosner, 2001). Der Anteil an löslichen PGE-Verbindungen beträgt dabei weniger als 10%, wobei Artelt et al. (1999) bei Teststandversuchen mit monolithischen Katalysatoren etwa 1% lösliches Pt festgestellt hat. Nach neuesten Erkenntnissen wird auch die Emission von Pd in Form von Nitraten, die durch Hydrolyse in lösliche Verbindungen ( $\text{Pd}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) umgewandelt werden, nicht ausgeschlossen (Amossé and Delbos, 2002).

Die Rate mit der die PGE aus den Katalysatoren emittiert werden hängt neben der Fahrtstrecke auch von der Fahrgeschwindigkeit und dem Fahrverhalten des Lenkers ab (Claus et al., 1999; Zereini et al., 1993). Die PGE-Emissionen sind im städtischen Stop-and-go-Verkehr mit den unzähligen Beschleunigungsphasen zwei bis drei mal höher, als auf Strecken, die mit konstanter Geschwindigkeit befahren werden können (Hees et al., 1998; Helmers, 1997; Morton et al., 2001; Zereini et al., 1997a).

In Teststandversuchen wurden Emissionsraten von 6-812 ng/km für Platin, respektive 9-264 ng/km für Palladium und 3-184 ng/km für Rhodium gemessen (Die großen Streuungen resultieren aus Versuchen mit mehreren Katalysatortypen unterschiedlichen Alters.). Konträr dazu liegen die Emissionsraten die aus PGE-Konzentrationen in Böden, Straßenstaub und Vegetation berechnet wurden um etwa zwei Größenordnungen höher (Artelt et al., 1999; Moldovan et al., ; Palacios et al., 2000). Die Ergebnisse beider Bestimmungsmethoden überlappen sich für Pt im Bereich von 0,5-0,8  $\mu\text{g}/\text{km}$ . Diese Emissionsrate könnte als Basis für die Berechnung von Stoffflüssen herangezogen werden (Helmers, 1997). Wird eine Emissionsrate von 0,5  $\mu\text{gPt}/\text{km}$  zugrundegelegt, so wurden in Österreich im Jahre 1996 insgesamt über 11 kg Platin aus Abgaskatalysatoren freigesetzt (Kümmerer et al., 1999).

Ergänzend sei noch erwähnt, dass zusätzlich zum Katalysator auch Treibstoffe, Motorenöle, Reifenmaterial und Bremsbeläge Quellen für PGE-Emissionen darstellen können. Diese sind jedoch um 1-6 Größenordnungen niedriger, als die der Kfz-Katalysatoren (Helmers, 1997; Palacios et al., 2000).

Als bedeutende Emissionsquelle für Platin sind auch Krankenhäuser anzusehen. cis-Platin beispielsweise wird zur Tumorbehandlung in täglichen Dosen von mehreren Milligramm verabreicht (Alt et al., 1997). Im Jahr 1996 wurden so geschätzte 4,6 kg Platin aus Österreichs Krankenhäusern emittiert (Hees et al., 1998; Kümmerer et al., 1999). Diese Emissionen sind allerdings nicht diffus, sondern werden über die Kanalisation in die Kläranlage abgeführt. Andere Sektoren betreffend, scheint die metallurgische Industrie der bedeutendste PGE-Emittent zu sein. (Zereini et al., 1998)

Aus Kfz-Katalysatoren freigesetzte PGE werden auf bzw. neben der Fahrbahn deponiert. Ergebnisse von Studien belegten bereits in den 90er Jahren abnormal hohe PGE-Gehalte in den obersten Schichten straßennaher Böden. Mehrere Autoren bestätigten eine direkte Korrelation der Konzentrationen mit der Verkehrsdichte (Helmers, 1997; Schafer and Puchelt, 1998). Die höchsten Konzentrationen wurden an Strecken mit hoher Geschwindigkeit oder starker Beschleunigung festgestellt (Zereini et al., 1998). Der Grad der Belastung durch

---

Platin, Palladium und Rhodium wird daher stark von den Verkehrsbedingungen beeinflusst. Mit zunehmendem Abstand vom Straßenrand und zunehmender Tiefe nehmen die PGE-Konzentrationen rasch ab (Müller and Heumann, 2000; Zereini et al., 1993). Natürliche PGE-Gehalte (siehe Tabelle 2.1) werden etwa nach 20 m Abstand und ab 20 cm Bodentiefe erreicht. Die ermittelten Pt/Rh-Verhältnisse liegen im Bereich 5:1 bis 6:1 (Claus et al., 1999; Schafer and Puchelt, 1998; Zereini et al., 1998), was das Verhältnis gebräuchlicher Kfz-Katalysatoren widerspiegelt (siehe Abschnitt 2.3.2). Der vermehrte Einsatz von Abgaskatalysatoren, die auf Palladium und Rhodium basieren, läßt sich durch erhöhte Pd-Gehalte in Fahrbahnnähe nachweisen (Schafer et al., 1995). Da Pd und Rh aber erst in jüngerer Zeit vermehrt eingesetzt werden, sind deren Gehalte bis zu zwei Größenordnungen niedriger als von Platin. Auffallend ist die größere Variabilität der Pt/Pd-Verhältnisse gegenüber den Pt/Rh-Verhältnissen, die auf ein unterschiedliches chemisches Verhalten von Pd schließen läßt (Jarvis et al., 2001). Die analytische Bestimmung von Palladium ist jedoch schwieriger und könnte daher ebenfalls die großen Variabilitäten begründen (siehe dazu Abschnitt 7.6.1). In Tabelle 2.2 sind die Ergebnisse einiger Untersuchungen von straßennahen Böden zusammengefaßt.

## **2.5 Verhalten der PGE in der Umwelt**

### **2.5.1 Löslichkeit und Mobilität**

Das Ausmaß der Löslichkeit der PGE in Böden ist im Hinblick auf ihre biologische Verfügbarkeit für eine Beurteilung des Gefährdungspotentials von großer Bedeutung. Allgemein wird angenommen, dass weniger als 10% der Kfz-emittierten PGE unter den verschiedenen Umweltbedingungen gelöst werden können. Vergleicht man die Löslichkeiten der PGE untereinander, so sind jene von Pd und Rh höher als die von Pt (Moldovan et al.). Experimente mit regenwasserähnlichen Lösungen ergaben für Pd Löslichkeiten bis etwa 35% – ein Vielfaches von Pt und auch Rh (Jarvis et al., 2001).

Die Mobilität der Platingruppenelemente in der Umwelt ist abhängig von der Spezies in der das Element vorliegt und wird bestimmt durch pH-Wert sowie Chlorid- und Sulfidkonzentrationen im Boden (Zereini et al., 1997b). Die Korrelation zwischen Platin-Konzentration und Boden-pH wurde in früheren Untersuchungen festgestellt und steht im Einklang mit der Tatsache, dass Metalle in saurem Milieu generell mobiler sind (Cinti et al., 2002). In Löslichkeitsexperimenten mit zermahlenem Katalysatormaterial wurde die höchste Mobilität von Pt und Rh bei einem pH-Wert von etwa eins beobachtet; in neutralen Lösungen war sie viel kleiner; NaCl erhöhte, wahrscheinlich durch die Bildung stabiler Pt- und Rh-Chlorokomplexe, die Mobilität (Zereini et al., 1997b). Bisherige Erkenntnisse schreiben den PGE aber generell inertes Verhalten und geringe Mobilität zu.

### **2.5.2 Biologische Verfügbarkeit**

Der Boden, auf dem die mit den Abgasen freigesetzten PGE deponiert werden, hat maßgeblichen Einfluß auf deren Bioverfügbarkeit. Nach den bisherigen Untersuchungen scheint fest-

Tabelle 2.2: PGE-Gehalte in straßennahen Böden früherer Studien

Autor	(Müller and Heumann, 2000)	Tiefe	[cm]	0-5	0-5	0-5	
Jahr	1999/2000	Abstand	[m]	0,6	1,8	3,0	
Ort	Mainz (D)	<b>Pt</b>	[ng/g]	87,0	8,7	2,5	
Verkehr [Kfz/d]	keine Angabe	<b>Pd</b>	[ng/g]	7,2	1,2	1,1	
Methode	HPA-S, ID-ICP-QMS	<b>Ru</b>	[ng/g]	3,6	2,3	1,6	
<hr/>							
Autor	(Zereini et al., 1998)	Tiefe	[cm]	0-2			
Jahr	1995	Abstand	[m]	0,2			
Ort	Hanau, A3 (D)	<b>Pt</b>	[ng/g]	61,0			
Verkehr [Kfz/d]	70,000-72,000	<b>Pd</b>	[ng/g]	4,0			
Methode	NiS-Dokimasie, GF-AAS	<b>Rh</b>	[ng/g]	11,0			
		<b>Ru</b>	[ng/g]	< 0,9			
		<b>Ir</b>	[ng/g]	< 0,8			
<hr/>							
Autor	(Zereini et al., 1998)	Tiefe	[cm]	0-2			
Jahr	1995	Abstand	[m]	0,2			
Ort	Hanau, A45 (D)	<b>Pt</b>	[ng/g]	39,0			
Verkehr [Kfz/d]	25,500-42,500	<b>Pd</b>	[ng/g]	9,0			
Methode	NiS-Dokimasie, GF-AAS	<b>Rh</b>	[ng/g]	7,0			
		<b>Ru</b>	[ng/g]	< 0,9			
		<b>Ir</b>	[ng/g]	< 0,8			
<hr/>							
Autor	(Ely et al., 2001)	Tiefe	[cm]	0-1	0-1	0-1	0-1
Jahr	2001	Abstand	[m]	0	2,0	4,0	10
Ort	Indiana (USA)	<b>Pt</b>	[ng/g]	64,4	66,1	35,5	12,3
Verkehr [Kfz/d]	keine Angabe	<b>Pd</b>	[ng/g]	18,5	18,2	9,8	2,1
Methode	parr bombs, ICP-QMS	<b>Rh</b>	[ng/g]	3,4	3,9	1,5	0,2
		<b>Ru</b>	[ng/g]	0,6	0,6	0,4	0,6
		<b>Ir</b>	[ng/g]	0,4	0,3	0,1	0,2
<hr/>							
Autor	(Schafer et al., 1995)	Tiefe	[cm]	0-2	0-2	0-2	0-2
Jahr	1995	Abstand	[m]	0,1	1,0	2,0	6,0
Ort	A8 (D)	<b>Pt</b>	[ng/g]	~ 45,0	~13,0	~ 0,3	~ 0,2
Verkehr [Kfz/d]	~50,000	<b>Pd</b>	[ng/g]	~ 6,0	~1,0	< 1,0	< 1,0
Methode	NiS-Dokimasie, ICP-MS	<b>Rh</b>	[ng/g]	~ 6,0	~2,0	< 1,0	< 1,0
<hr/>							
Autor	(Schafer and Puchelt, 1998)	Tiefe	[cm]	0-2	0-2	0-2	0-2
Jahr	1998	Abstand	[m]	0,0	2,0	5,0	10,0
Ort	Stuttg., Heidelb. (D)	<b>Pt</b>	[ng/g]	~ 200,0	~ 11,0	~ 9,0	~ 8,0
Verkehr [Kfz/d]	100,000-120,000	<b>Pd</b>	[ng/g]	~ 10,0	~ 1,0	~ 0,9	~ 1,1
Methode	NiS-Dokimasie, ICP-MS	<b>Rh</b>	[ng/g]	~ 35,0	~ 1,1	~ 1,0	~ 0,9
<hr/>							
Autor	(Heinrich et al., 1996)	Tiefe	[cm]	0-5	0-5	0-5	
Jahr	1995	Abstand	[m]	0,5	2,0	6,0	
Ort	A3 (D)	<b>Pt</b>	[ng/g]	330,0			
Verkehr [Kfz/d]	keine Angabe	<b>Pd</b>	[ng/g]	6,6	~ 4,0	~ 1,5	
Methode	NiS-Dokimasie, INAA	<b>Rh</b>	[ng/g]	7,5	~ 1,3	< 1,0	
<hr/>							

zustehen, dass Kfz-emittiertes, metallisches Platin zunächst durch verschiedene natürliche Komplexbildner in Gegenwart von Luftsauerstoff gelöst und schließlich – je nach Bodentyp – als schwerlösliche Huminstoffkomplexe oder adsorbiert an Tonmineralien und Ferrite immobilisiert wird. Diese zunächst wasserunlöslichen Komplexe lassen sich jedoch von platinophilen Komplexbildnern wie EDTA oder Thioharnstoff remobilisieren (Hees et al., 1998; Lustig and Schramel, 1999). Die durch diese Transformationsreaktionen gebildeten Platinverbindungen sind, im Gegensatz zu metallischem Platin, biologisch verfügbar, was eine Übertragung des Platins über die Nahrungskette auf den Menschen ermöglicht (Barefoot, 1999; Lustig and Schramel, 2000).

Mittels sogenannten Transferkoeffizienten können Schwermetalle nach ihrer biologischen Verfügbarkeit klassifiziert werden. Diese Koeffizienten geben das Verhältnis der Schwermetallkonzentration im Boden zum entsprechenden Gehalt im Pflanzenmaterial an. Die Klassierung nach der Verfügbarkeit der Elemente erfolgt in I) äußerst immobile Elemente wie Pb, Cr und Hg, II) moderat mobile Elemente wie Cu und Ni und III) mobile, pflanzenverfügbare Elemente wie Zn und Cd. Lustig hat in verschiedenen Versuchsreihen mit kontaminierten Nährlösungen und mit Tunnelstaub vermischten Böden die Aufnahme von Pt durch Pflanzen im Labor nachweisen können (Lustig and Schramel, 2000). Eckhardt stellte in naturnahen Gewächshausversuchen mit Böden von kontaminierten Straßenrändern unerwartet hohe Transferraten in die Pflanzen fest. Pd lag dabei sogar im Bereich der moderat mobilen Elemente wie Zn (Eckhardt and Schafer, 1999). Auch Pt und Rh werden in deutlichem Masse aufgenommen, in der gleichen Größenordnung wie das essentielle Spurenelement Kupfer und deutlich stärker als Blei. Nach den Ergebnissen bisheriger Untersuchungen sind die Transferraten von Palladium am höchsten, gefolgt von Platin und Rhodium:  $Pd > Pt \geq Rh$  (Schafer et al., 1998).

Wasserlösliches  $Pt^{4+}$  kann durch seine hohe Affinität zu Wurzeln Wasserstress in Pflanzen verursachen. Dieses Phänomen ist in einer Störung des Wasserhaushalts begründet und mit weitreichenden Folgen für den Stoffwechsel von Pflanzen verbunden. Nach Ballach trägt lösliches Platin aufgrund der geringen Konzentrationen zur Zeit aber kaum zum Auftreten von Wasserstress bei Pflanzen in direkter Straßennähe bei (Ballach, 1999).

Rhodium wird in weit geringeren Mengen in Katalysatoren eingesetzt als Platin; dessen Konzentration liegt daher in exponierten Böden auch um ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger als die von Platin (Lustig and Schramel, 2000). Ob und in welchem Ausmaß Rhodium pflanzenschädigend wirkt, kann heute aufgrund mangelnder Untersuchungen nicht beurteilt werden.

Mit zunehmendem Ersatz des Platins durch Palladium in Katalysatoren benzinbetriebener Kfz– in Dieselfahrzeugen sind Platinkatalysatoren nach wie vor Stand der Technik (Lustig and Schramel, 1999) – wird dagegen mit stark zunehmender Freisetzung dieses Substituts gerechnet. Palladium ist viel mobiler als Platin, allerdings ist dessen phytotoxische Potenz nach heutigem Wissensstand noch unzureichend erforscht. (Ballach, 1999; Lustig and Schramel, 2000).

---

## 2.6 Gefährdungspotential

Mit der Einführung der Kfz-Katalysatoren in Europa hat sich auch die Befürchtung etabliert, dass damit verbundene PGE-Emissionen als neuartige Umweltallergene unsere Gesundheit beeinträchtigen könnten. Seit einigen Jahren werden daher die PGE verstärkt auf Ihr Verhalten in der Umwelt untersucht, mit dem Ziel, eventuelle Gesundheitsrisiken abschätzen zu können.

Eine umweltbedingte Exposition mit Platin, Palladium und Rhodium findet sich im Bereich sehr niedriger, chronischer Dosen. Zur Bewertung des toxikologischen Gefährdungspotentials dieser Elemente stehen daher, bezogen auf die Normalbevölkerung, mögliche kanzerogene und sensibilisierende Wirkungen im Vordergrund (Gebel, 1999).

Grundsätzlich ist das gesundheitsschädigende Potential von Platin und seinen Verbindungen – Platin ist das bis heute am intensivsten untersuchte PGE – abhängig von dessen Wasserlöslichkeit. Lösliche Platinsalze beispielsweise sind im Tierexperiment weit stärker toxisch als Verbindungen mit geringer Löslichkeit wie PtO, PtO<sub>2</sub> und PtCl<sub>2</sub> (Merget and Rosner, 2001). Bezüglich der Wirkung muß eindeutig zwischen metallischem Platin und Platinsalzen unterschieden werden. Platinmetall gilt als mehr oder weniger inert, während bestimmte lösliche Platinsalze ein hohes Sensibilisierungspotential aufweisen (Palacios et al., 2000; Rosner and Merget, 1999).

Für den nicht am Arbeitsplatz besonders exponierten Menschen stellt die Ingestion von Staub, der PGE-Spuren enthält, den Hauptaufnahmepfad dar. Daneben kann auch die Inhalation von Staubpartikeln eine gewisse Rolle spielen (Gebel, 1999).

Nach derzeitigen Kenntnissen stellt das sensibilisierende und allergene Potential einiger löslicher Platinsalze den empfindlichsten Endpunkt dar. Im speziellen gilt dies für die atemwegssensibilisierende Wirkung halogener Platin Komplexe. In betriebsepidemiologischen Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass die Exposition gegenüber Platin-Halogen-Komplexsalzen zur Sensibilisierung führen kann. Die wichtigsten Vertreter dieser Komplexsalze sind Hexachloroplatinsäure und deren Alkalisalze, die Hexachloroplatinate. Das aus Kfz-Katalysatoren emittierte Platin liegt nicht als Chloroplatinat vor, daher dürfte kein nennenswertes Sensibilisierungspotential gegeben sein. Ebenso konnte eine eindeutige Sensibilisierungspotenz von partikulärem Platin oder solidem Platinmetall weder am Arbeitsplatz noch im Dental- oder Schmuckbereich nachgewiesen werden. Demgegenüber kann metallisches Palladium Kontaktdermatitis hervorrufen. Die in der Umwelt vorliegenden Mengen an PGE reichen aber nachzeitigem Wissen nicht aus, um Sensibilisierungen zu induzieren (Gebel, 1999; Merget and Rosner, 2001; Rosner and Merget, 1999).

Kanzerogene Wirkungen bestehen für einige Platinverbindungen, wie beispielsweise Cis-Platin das in der Krebstherapie eingesetzt wird. Palladium- und Rhodiumverbindungen verfügen nach heutigem Wissensstand über kein karzinogenes Potential. PGE aus Kfz-Katalysatoren werden vornehmlich als Elementarstaub und als Oxide emittiert; für diese Formen kann ebenfalls keine Kanzerogenität belegt werden (Gebel, 1999).

---

Cytotoxische und mutagene Effekte von Pt-, Pd- und Rh-Koordinationskomplexen wurden von Bünger et al. in In Vitro Versuchen untersucht. Die Ergebnisse lassen für Palladium- und Rhodiumkomplexe weit geringere cytotoxische Potentiale erkennen als für Platinkomplexe. Ebenso kann für die wasserlöslichen, komplexen Rhodiumsalze auf eine weit geringere Mutagenität als für die analogen Platinverbindungen geschlossen werden; Palladium zeigte keine mutagenen Eigenschaften (Bünger et al., 1996).

Sowohl die Gehalte der PGE in verschiedenen Umweltmedien, als auch die Belastungen der Normalbevölkerung bewegen sich im pg/g- bis ng/g-Bereich und liegen damit generell sehr niedrig. Die Belastung der Normalbevölkerung mit vielen anderen Stoffen, unter diesen auch Kanzerogene wie Arsen oder Benzol, liegt um Größenordnungen höher (Gebel, 1999; Gomez et al., ; Helmers et al., 1998). Trotzdem wäre empfehlenswert, den Ausstoß von Substanzen, die sich in der Umwelt akkumulieren können, zu minimieren. So würden technische Verbesserungen, die auf eine effizientere Schadstoffumwandlung abzielen, auch in geringeren PGE-Emissionen resultieren.

---

## 3 Grundlagen zur Analytik

Die Platingruppenelemente sind in der Umwelt in sehr geringen Konzentrationen, meist weit unter 100 ng/g vorhanden. Deshalb ist bei der Probenvorbereitung und der nachfolgenden Analytik sehr sorgfältig vorzugehen, um die Auswirkungen von Kontaminationen zu minimieren. Geringe Mengen an Reagenzien, die in nur wenigen Vorbereitungsschritten eingesetzt werden sichern die erforderlichen niedrigen Blindwerte und damit eine Verbesserung der Bestimmungsgrenze.

### 3.1 Abtrennung der PGE

Die geringe Reaktivität der PGE gegenüber einzelnen chemischen Reagenzien, ihre chemischen Ähnlichkeiten und zahlreichen Oxidationsstufen, ihre Fähigkeit Verbindungen mit ähnlicher Zusammensetzung und gleichartigen Eigenschaften zu bilden, und nicht zuletzt ihre Neigung zur Bildung polynuklearer Komplexe macht ihre Bestimmung besonders bei geringen Konzentrationen sehr schwierig. Vollständige Lösung der PGE, quantitative Umwandlung in geeignete Komplexe, sowie ihre Isolierung und Anreicherung sind entscheidende Schritte in fast allen analytischen Verfahren (Rao and Reddi, 2000).

#### 3.1.1 Probenaufschluß

Zweck des ersten Analyseschritts ist der vollständige Aufschluß der Probe, d.h. die PGE in lösliche Verbindungen umzuwandeln und aus der Matrix herauszulösen. Da hier hochkonzentrierte Reagenzien verwendet werden, bestimmt dieser Schritt in großem Ausmaß die Qualität des Analyseergebnisses. Edelmetalle sind gegenüber Säuren äußerst resistent, wodurch Verfahren angewendet werden müssen, die bei höheren Temperaturen und/oder Drücken arbeiten, um die PGE in lösliche Spezies umzusetzen. Die gebräuchlichsten Verfahren sollen hier kurz vorgestellt werden.

Eine klassische Technik zum Aufschluß vorwiegend geologischer Proben mit gleichzeitiger Anreicherung der PGE ist die Dokimasie (engl. fire assay). Dabei wird die Probe mit einem Kollektormetall, meist Blei oder Nickelsulfid, vermischt, ein Flußmittel (z.B.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) zugesetzt und bei etwa 1000°C aufgeschmolzen. Beim Schmelzvorgang reichern sich die PGE in einer schwereren Phase, der sogenannten Kollektorperle, stark an, die für die weitere Analyse von der darüberliegenden Schlacke abgetrennt werden muß. Die Methode hat zwar den Vorteil Heterogenitäten (sogenannte „nugget effects“) durch große Probenmengen mit bis zu 50 g auszugleichen, führt aber durch den großen Chemikalieneinsatz zu erhöhten Blindwerten (Potts, 1992; Rao and Reddi, 2000; Zischka, 1998). Bei einem alternativen Aufschmelzverfahren mit zugesetztem Natriumperoxid und/oder Natriumhydroxid (engl. fusion) werden aus dem Probenmaterial lösliche Salze gebildet. Diese Variante erlaubt es, schwierige Matrices aufzuschließen, bringt aber auch die Gefahr mit sich, die Probenlösung durch die verwendeten Aufschlußreagenzien zu kontaminieren. Zudem sind die Probenmengen, die mit diesem Verfahren behandelt werden können, geringer als bei der Dokimasie. (Rao and Reddi, 2000). PGE in metallischer Form oder in sulfidischen Mineralen können zu wasserlöslichen Natriumsalzen umgewandelt werden, indem die Proben zusammen mit

---

Natriumchlorid bei 580°C einer Chlorströmung ausgesetzt werden (engl. chlorination) (Rao and Reddi, 2000). Am häufigsten werden heute Proben zur PGE-Bestimmung mit Säuremischungen aus HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF, HBr u.a. in offenen oder geschlossenen Gefäßen aufgeschlossen (engl. acid dissolution). Diese Aufschlußverfahren zeichnen sich insbesondere durch niedrige Blindwerte und hohe Flexibilität aus. Eine Variante, die auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde, ist der Probenaufschluß mit dem Hochdruckverascher (HPA). Mit dem HPA können die meisten organischen und viele anorganische Proben – darunter auch metallisches Rh – in verschlossenen Quarzgefäßen vollständig, naßchemisch aufgeschlossen werden. Dazu wird das Probenmaterial mit den Aufschlußreagenzien in die Quarzgefäße eingewogen, mit Quarzdeckeln und Teflon-Dichtfilm verschlossen und in den Druckbehälter des HPA gestellt. Nachdem die Probenkammer druckfest verriegelt wurde, wird sie mit Stickstoff unter einen Druck von mind. 100 bar gesetzt und nach einem probenspezifischen Temperaturprofil (bis 320°C) aufgeheizt (Paar, 1996). Durch den hohen Druck in der Probenkammer können Dampf und Reaktionsgase, die bei den äußerst aggressiven Bedingungen entstehen nicht aus den Probengefäßen entweichen. Während des Aufschlusses wird organisches Material fast vollständig zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgesetzt und die Platingruppenelemente aus den Bodenbestandteilen herausgelöst (Meisel et al., 2001; Müller, 2001; Potts, 1992; Rao and Reddi, 2000). Aufschlüsse mittels Mikrowellentechnik und Heizplatten sind verbreitete Alternativen zum HPA, erreichen aber nicht dessen günstige Reaktionsbedingungen.

### 3.1.2 Anreicherung

Vor der Bestimmung der PGE sind oft Anreicherungsschritte notwendig, ohne die die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen würden. In diesen Verfahren werden die PGE aus den verdünnten Lösungen angereichert und von der Matrix mit ihren Haupt- und Spurenelementen abgetrennt, denn diese würden sich bei der nachfolgenden Messung durch Interferenzerscheinungen nachteilig auf die Ergebnisse auswirken. Lösungsmittlextraktion, NiS-Dokimasie, Mitfällung mit Tellur und Abtrennung durch Ionenaustausch gehören zu den gebräuchlichsten Anreicherungsmethoden (Müller, 2001; Potts, 1992; Rao and Reddi, 2000).

Durch Lösungsmittlextraktion (engl. solvent extraction) – eine flüssig-flüssig Extraktion mit beispielsweise Methylisobutylketon in Gegenwart von Kaliumjodid – können einige PGE in Lösungen isoliert und aufkonzentriert werden. In anderen Verfahren, besonders zur Analyse geologischer Materialien, werden die PGE nach Zugabe von Tellur- oder Selensalzen mitgefällt (engl. co-precipitation). Dazu wird der Probenlösung eine verdünnte Salzlösung des Trägers zugegeben. Durch Reduktion fällt Tellur bzw. Selen aus, die PGE haften an sich bildenden Niederschlag und können dann von der restlichen Lösung abgetrennt werden. Alternativ dazu besteht die Möglichkeit die PGE durch Ionenaustausch (engl. ion exchange) mit Hilfe verschiedenster Sorbentien wie Kunstharzen, Aktivkohle, Polyurethanschaum u.a. von Matrixkomponenten abzutrennen und anzureichern; diese Methode soll hier näher beschrieben werden (Müller, 2001; Potts, 1992; Rao and Reddi, 2000).

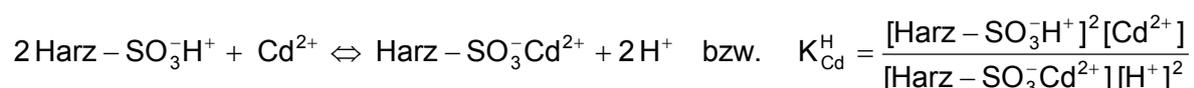
## Ionenaustausch-Chromatographie

Nach den nasschemischen Aufschlussverfahren liegen die PGE in anionischen Chlorokomplexen der höchsten Oxidationsstufe vor ( $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , ...). Aufgrund dieser Eigenschaft eignet sich das Verfahren der Ionenaustausch-Chromatographie sehr gut, um die PGE von interferierenden Matrixelementen wie Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Hf u.a. zu isolieren (Meisel et al., 2001). Dabei kommen sowohl anionische als auch kationische Austauschermaterialien zum Einsatz. Besonders vorteilhaft ist die Ionenaustausch-Chromatographie in Verbindung mit der Isotopenverdünnungstechnik, da ein teilweiser Verlust an Probenlösung kaum Einfluß auf die Meßergebnisse hat.

Das Prinzip eines Ionenaustauschers beruht auf dem reversiblen Austausch von Ionen zwischen einer stationären Phase, einem Kunstharz, und einer mobilen Phase, der Probenlösung. Indem die Probe die Säule mit der festen Phase durchwandert, werden die Ionen der Probenlösung durch ihre unterschiedliche Affinität zum Ionenaustauscherharz voneinander getrennt.

Die stationäre Phase eines Ionenaustauschers besteht aus einem Kunstharz auf Styrol-, Ethylvinylbenzol- oder Methylacrylat-Basis, das mit Divinylbenzol copolymerisiert ist. Diese feste, hochmolekulare Struktur enthält zahlreiche funktionelle Gruppen, die den verschiedenen Trägermaterialien ihre spezifischen Eigenschaften verleihen. Prinzipiell wird zwischen kationischen und anionischen Ionenaustauschern unterschieden, wobei deren spezifischer Charakter durch die funktionellen Gruppen bestimmt wird. Zur Trennung von Kationen werden beispielsweise Materialien mit Sulfo- oder Carboxylgruppen ( $-\text{SO}_3\text{H}^+$  bzw.  $\text{COO}^-\text{H}^+$ ) eingesetzt (Potts, 1992).

An jede funktionelle Gruppe ist ein „Gegenion“ gebunden (beispielsweise  $\text{H}^+$  in der Sulfogruppe), welches bei Kontakt mit Wasser mobil wird und in die Lösung diffundieren kann. In der Folge stellt sich zwischen den Ionen, die aus dem Harz heraus und in das Harz hinein diffundieren, ein dynamisches Gleichgewicht ein. Durch dieses Gleichgewicht besteht auch für andere Ionen, die in der Lösung vorhanden sind, die Möglichkeit, in das Harz zu diffundieren und sich an die funktionellen Gruppen anzulagern. Der Anteil der Ionen, die an diesem Prozess teilnehmen, hängt von deren Affinität zu den funktionellen Gruppen ab. Das Gleichgewicht der Konzentration einer Ionenspezies zwischen Lösungsmittel und Harz wird durch den Selektivitätskoeffizient  $K$  beschrieben (Potts, 1992). Soll zum Beispiel Cadmium durch einen Kationenaustauscher abgetrennt werden, so lautet das Gleichgewicht



Ist  $K < 1$  so hält das Austauscherharz bevorzugt  $\text{H}^+$ -Ionen zurück, während ein Faktor  $K > 1$  auf einen bevorzugten Austausch mit  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen hindeutet. Die Größe des Selektivitätskoeffizienten hängt vom Vernetzungsgrad des Harzes, von der Ionenstärke der Lösung, der Temperatur und anderen Faktoren ab. Eine weitere Größe die den Ionenaustausch charakte-

riert, ist das Verteilungsverhältnis  $D$  einer Ionenspezies zwischen dem Ionenaustauscherharz und der Lösung (Potts, 1992). Am Beispiel Cadmium ist

$$D_{\text{Cd}} = \frac{[\text{Cd}_{\text{Harz}}^{2+}]}{[\text{Cd}_{\text{Lösung}}^{2+}]}$$

Wie bereits erwähnt ist die chromatographische Trennung eine wirksame Methode, um die PGE von Matrixelementen abzutrennen (Meisel et al., eingereicht 2003). In der vorliegenden Arbeit wurde dazu ein Kationenaustauscher online an das ICP-MS gekoppelt, was gegenüber anderen Verfahren entscheidende Vorteile bietet:

Da die PGE äußerst stabile, anionische Chlorokomplexe bilden, werden sie am schnellsten durch die kationische Trennsäule transportiert. Durch die zeitliche Differenz zwischen der Elution der PGE und den Spezies, die ebenfalls Anionen bilden, sind Interferenzen vor allem in der ersten Hälfte der PGE-Peaks minimal.

- Abbildung 3.1 zeigt, dass die Scheitel der PGE-Peaks bereits erreicht sind, während die Intensitäten der anderen Elemente noch ansteigen.
- Durch die Online-Kopplung der Säule können die gemessenen Intensitäten laufend überwacht und nur interferenzfreie Isotopenverhältnisse für die Auswertungen ausgewählt werden.
- Als Elutionsmittel wird lediglich verdünnte HCl verwendet. Der Chemikalieneinsatz ist damit insgesamt sehr gering, wodurch niedrigste Blindwerte erreicht werden können.

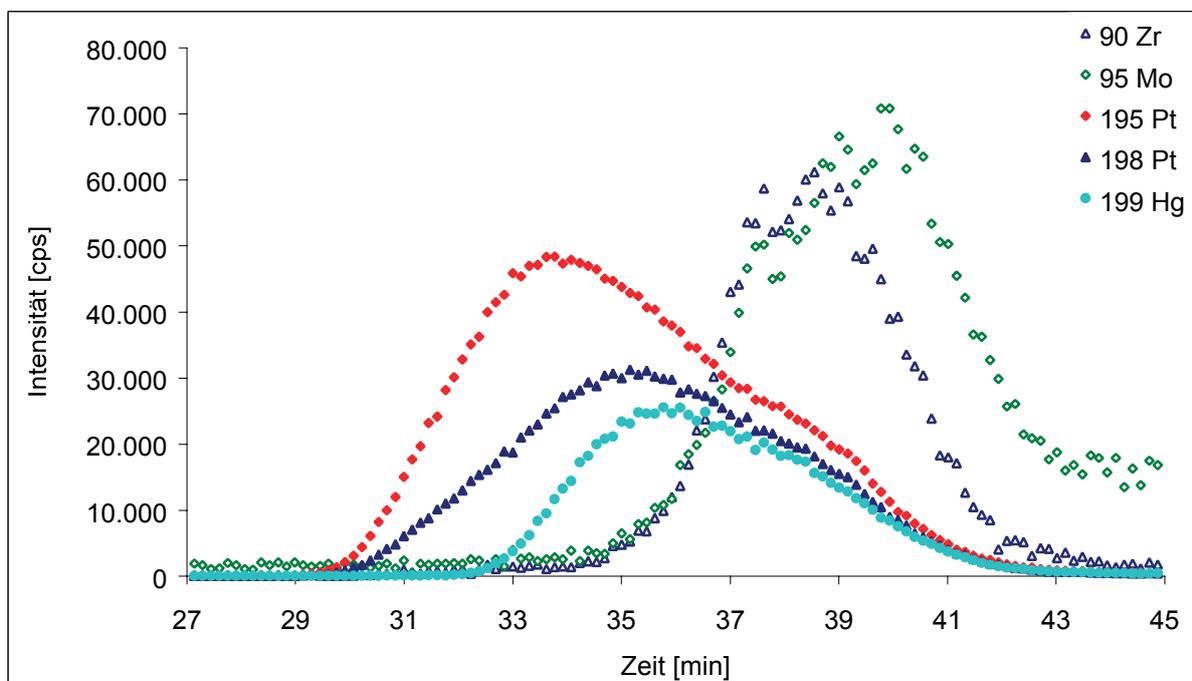


Abbildung 3.1: Vergleich PGE/Matrixelemente nach chromatographischer Trennung

### 3.2 Analytische Bestimmung der PGE

Aufgrund ihrer geringen Gehalte in der Umwelt sind zur exakten Bestimmung der PGE hochsensible und selektive Analysemethoden erforderlich. Eine Vielzahl unterschiedlicher instrumenteller Verfahren wurden entwickelt, von denen sich heute die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) gegenüber elektrochemischen und nuklearen Verfahren, sowie der Atomabsorptions- und optischen Emissionsspektrometrie weitestgehend durchgesetzt hat (Müller and Heumann, 2000; Rao and Reddi, 2000; Schramel et al., 2000).

Die Voltammetrie (engl. voltammetry) als verbreitete Technik nutzt die elektrochemischen Eigenschaften der PGE, was besonders in der Speziesanalytik genutzt wird. Die Akkumulation von PGE-Komplexen an der Oberfläche einer Quecksilberelektrode erzeugt einen Strom, der dem PGE-Gehalt in der Probe entspricht. Mit einer Nachweisgrenze für Platin von 2 pg/g wird diese Methode zur Gehaltsbestimmung in Straßenstaub, luftgetragenen Partikeln und Körperflüssigkeiten eingesetzt (Rao and Reddi, 2000).

Bei den nuklearen Methoden, die vor allem bei geologischen Materialien von Bedeutung sind, werden die stabilen Isotope einer Probe durch ein Neutronenbombardement aktiviert. Atome der gesuchten Elemente, welche die Neutronen absorbieren, verlieren vorübergehend ihre Stabilität, die sie nach Abstrahlung von  $\gamma$ -Strahlen wiedererlangen. Diese Strahlung wird zur Gehaltsbestimmung relativ zu einem Standard gemessen. Die beiden Varianten der Neutronenaktivierungsanalyse (engl. radiochemical neutron activation analysis, RNAA; instrumental neutron activation analysis, INAA) zeichnen sich gegenüber anderen Techniken durch besondere Empfindlichkeit und Genauigkeit aus. Durch den Einzug der vielseitigeren und günstigeren ICP-MS Instrumente tritt diese Methode jedoch eher in den Hintergrund (Rao and Reddi, 2000).

Zur PGE-Bestimmung eignet sich auch die Flammenabsorptionsspektrometrie (F-AAS), ist allerdings durch ihre niedrige Empfindlichkeit auf PGE-reiche Proben beschränkt. Mit der Graphitrohrabsorptionsspektrometrie (GF-AAS) können durch die direkte Erhitzung der Probe im Instrument Nachweisgrenzen erzielt werden, die um mindestens ein bis zwei Größenordnungen niedriger sind als bei der Bestimmung mittels F-AAS. Dessen Nachteil wiederum sind die stärkeren Interferenzen durch das Probenmaterial. Auch diese Analyseverfahren werden zunehmend durch die sehr sensitiven Plasmatechniken ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie) und ICP-MS abgelöst. Im Plasma werden Atome und Ionen zur Emission von Strahlung angeregt, deren charakteristisches Spektrum im ICP-OES durch einen optischen Spektrometer gemessen wird. Die ICP-MS Technik, die sich vor allem durch ihre Multielementkapazität, die exzellente Nachweisgrenze (im Bereich von 1-100 pg/g) und die Fähigkeit zur Messung von Isotopenverhältnissen auszeichnet (Rao and Reddi, 2000), wird im folgenden Abschnitt umfassender beschrieben.

### 3.3 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie

Das induktiv gekoppelte Plasma diente schon als Anregungsquelle in der optischen Emissionsspektrometrie bevor es auch als Ionenquelle für die Massenspektrometrie genutzt wurde. Unter einem Plasma versteht man ein heißes Gas, das freie Ionen und Elektronen aufweist und dessen Gesamtladung nach außen gleich Null ist. Durch induktiv eingekoppelte Hochfrequenzenergie wird die Ionisierung der Gasteilchen aufrecht erhalten. Ein Teil der bei Normaldruck im Plasma erzeugten Ionen werden über geeignete Apparaturen in ein Hochvakuum extrahiert, wo sie über elektrostatische Linsen zu einem Ionenstrahl fokussiert und anschließend in einem Massenanalysator entsprechend ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis getrennt und detektiert werden (Jarvis et al., 1996; Matter, 1997; Montaser, 1998; Müller, 2001; Potts, 1992; Zischka, 1998). Ein Massenspektrometer besteht prinzipiell aus drei Teilen:

- Ionenquelle, wo die Ionen erzeugt werden
- Massenanalysator zur Trennung der Ionen
- Detektor, der die Ionen registriert

Die Messungen der PGE erfolgte in dieser Arbeit mit einem ICP-MS vom Typ HP4500 (Agilent Technologies), dessen Aufbau in Abbildung 3.2 dargestellt ist.

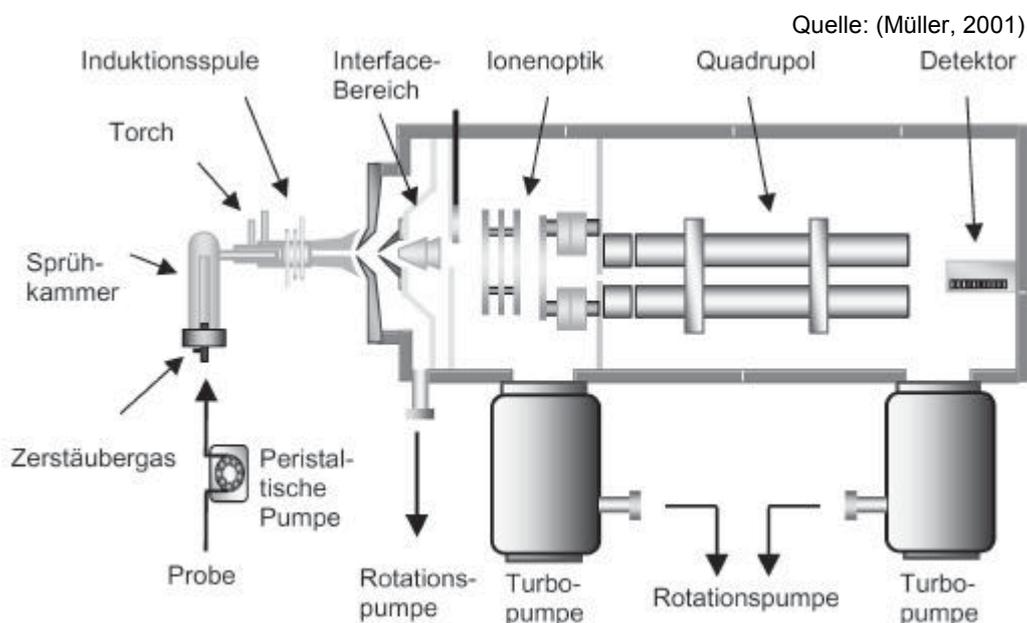


Abbildung 3.2: Aufbau des ICP-MS HP4500

#### 3.3.1 Ionenquelle und Ionenextraktion

Um ein ICP zu betreiben, benötigt man einen Plasmabrenner, der aus drei konzentrisch angeordneten Quarzrohren besteht. In das äußere Brennerrohr wird das Argongas tangential eingeführt, was zu einer Stabilisierung des Plasmas bei gleichzeitiger Kühlung des äußeren Quarzrohres führt. In das zweite Rohr bringt man das sogenannte Hilfgas ein, mit dem es

möglich ist, das Plasma in gewissen Grenzen in seiner horizontalen Lage zu positionieren. Durch das innere dünne Rohr transportiert das Aerosolgas die Probe in das Plasma (Matter, 1997).

Um den Kopf des Plasmabrenners ist eine wassergekühlte Induktionsspule gewickelt, die durch hochfrequenten Wechselstrom (meist mit 27,12 MHz) im einströmenden Argon oszillierende, magnetische Felder induziert. Durch die besondere Konstruktion von Plasmabrenner und Spule wird bewirkt, dass die hohe Energie auf einen kleinen Raum von ca. 2 cm<sup>3</sup> konzentriert bleibt und so zu einer hohen Temperatur (bis zu 10.000 K) und damit zu einem guten Ionisierungs- und Anregungsgrad führt.

Die Ionisierung im Plasma erfolgt unter Atmosphärendruck, die Massentrennung jedoch im Hochvakuum. Die Überführung der Ionen ins Hochvakuum erfolgt stufenweise durch ein Interface mittels zwei hintereinander angeordneten, konisch geformten Lochblenden; Abbildung 3.3 veranschaulicht diesen Teil eines ICP-MS. Im ersten Schritt führt man die Plasmagase durch den sogenannten Sampler, eine gekühlte Lochblende von ca. 1 mm Durchmesser, aus thermisch gut leitendem Material. In der Zwischenkammer wird durch eine Rotationsvakuumpumpe ein Unterdruck von ca. 2-5 MPa erzeugt. Die Teilchen werden darin stark beschleunigt und treffen auf die zweite Lochblende, den sogenannten Skimmer mit einem Durchmesser von ca. 0,8 mm. Diese Lochblende dient als „Schneidewerkzeug“, um einen Teil der Ionen aus dem Teilchenstrahl zu selektieren. Hinter dem Skimmer wird mit Rotations- und Turbomolekularpumpen der Druck auf ca. 10<sup>-6</sup> MPa reduziert (Jarvis et al., 1996; Matter, 1997; Montaser, 1998).

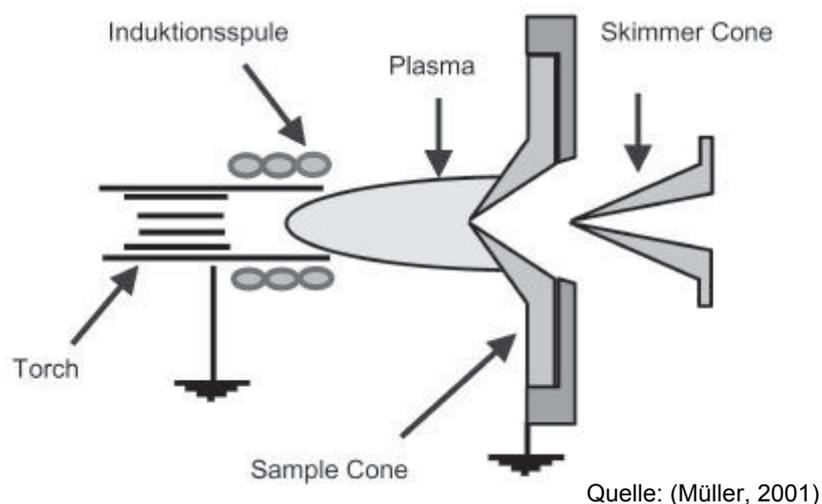


Abbildung 3.3: Interfacebereich eines ICP-MS

### 3.3.2 Probenzuführung

Für die Zuführung der Probe muß, mit Ausnahme der Laserablationstechnik, aus der Probenlösung ein Aerosol erzeugt werden. Dies geschieht mit Hilfe von pneumatischen Zerstäubungssystemen, in denen ein Gasstrom von hoher Geschwindigkeit einen Flüssigkeitsstrom in feine Tröpfchen zerreißt. Die in unterschiedlicher Größe vorliegenden

Flüssigkeitströpfchen müssen in ihrer Größe getrennt werden, damit nur Partikel von max. 10  $\mu\text{m}$  in das Plasma gelangen. Teilchen bis zu dieser Größe werden am effektivsten desolvatisiert und ionisiert. Hierzu dienen Sprühkammern, in denen sich die großen Tropfen abscheiden und nur die kleinen Partikel in das Plasma gelangen.

Im Plasma erfolgt zuerst eine Desolvatisierung des Aerosols, dann eine Verdampfung der Teilchen und deren Atomisierung. Die Anregung und Ionisierung der Analytotope geschieht durch Stöße mit hochenergetischen Argonionen und Elektronen (Matter, 1997).

Wie zuvor erwähnt, kann die Probe auch mittels Laserablation dem Plasma zugeführt werden. Diese Alternative benötigt keine Chemikalien für die Probenvorbereitung und reduziert Interferenzen von Molekülonen, da auf wässrige Probenlösungen verzichtet werden kann (Barefoot and Van Loon, 1999).

### 3.3.3 Massenanalysator

Nach der Fokussierung des Ionenstrahls mit einer Ionenoptik erfolgt die Trennung im Quadrupol-Massenanalysator. Dieser ist, wie Abbildung 3.4 zeigt, aus vier konzentrisch und zueinander parallel angeordneten, runden Stabelektroden aufgebaut. An die einander gegenüberliegenden Elektrodenpaare wird eine Gleichspannung angelegt, die von einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert wird. Durch das so erzeugte elektrodynamische Feld werden die Ionen auf Spiralbahnen gezwungen. Bei fest eingestellten Spannungswerten können nur Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladungs-Verhältnis das System passieren und in den Detektor gelangen; alle anderen Ionen treffen auf die Stabelektroden, wo sie entladen werden. Indem die Gleich- und Wechselspannung verändert werden kann das gewünschte Massenspektrum durchfahren werden (Jarvis et al., 1996; Montaser, 1998).

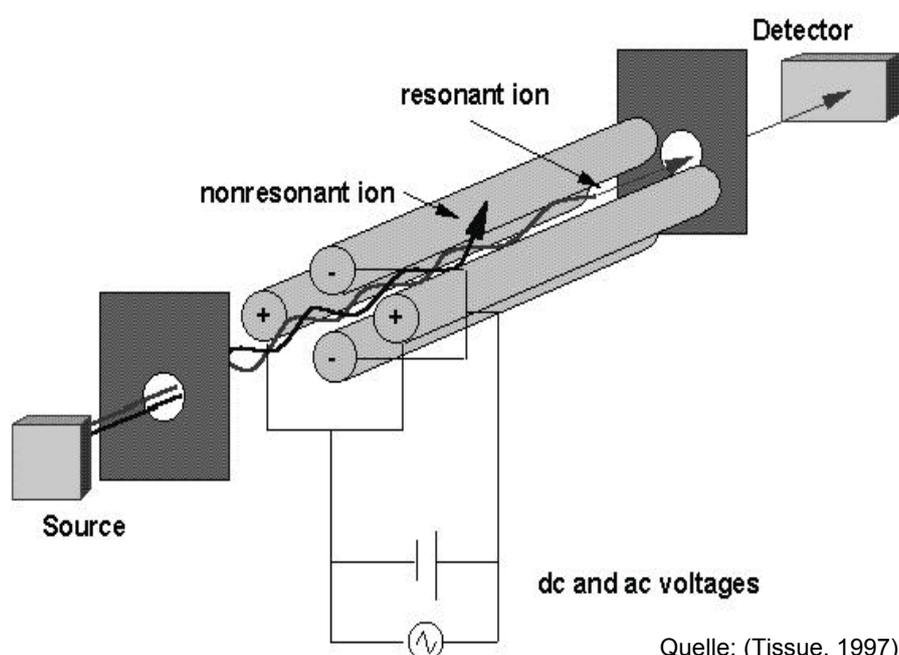


Abbildung 3.4: Aufbau eines Quadrupol-Massenseparators

### 3.3.4 Detektor

Die Ionen, die den Massenanalysator passiert haben werden zum Detektor hin beschleunigt, wo sie auf eine Dynode aufschlagen. Beim Aufprall werden mehrere Elektronen emittiert und zu einer weiteren Dynode hin beschleunigt. In der Folge wird ein diskreter Impuls von ca.  $10^8$  Elektronen pro auftreffendem Ion erzeugt, der dann über einen Computer ausgelesen werden kann. Moderne Geräte, wie z.B. das in dieser Arbeit eingesetzte HP4500, verwenden Detektoren, die bei geringen Intensitäten jedes einzelne Ion detektieren, bei hohen Intensitäten die auftreffenden Ionen jedoch als Analogsignale auswerten (Jarvis et al., 1996; Montaser, 1998).

### 3.3.5 Störungen am ICP-MS durch Interferenzen

So wie bei anderen Analyseverfahren können auch bei der ICP-MS verschiedene Effekte die Messungen stören und die Ergebnisse verfälschen. Die Probe bzw. deren Zusammensetzung kann das Probenzuführungssystem, das Interface sowie die Plasmaeigenschaften beeinflussen und Signaländerungen hervorrufen. Die häufigsten Störungen sind allerdings auf Masseninterferenzen zurückzuführen. Durch die bei Quadrupol-Massenspektrometern übliche niedrige Auflösung von einer Masseneinheit ist die Trennung von isobaren Überlappungen nicht möglich (Matter, 1997; Zischka, 1998).

Interferenzen werden am ICP-MS einerseits durch optische Effekte, andererseits durch reale Störmassen verursacht. Erstere können durch Photonen hervorgerufen werden, die den Weg zum Detektor finden und dort Störsignale bewirken. Sie liefern jedoch nur einen kleinen Beitrag für das zu messende Element und können vernachlässigt werden. Wesentlich bedeutendere Probleme verursachen spezifische Interferenzen von

- polyatomaren Molekülonen (engl. polyatomic interferences),
- isobaren Isotopen,
- mehrfach geladenen Ionen und
- intensiven Nachbarmassen (engl. abundance sensitivity).

Polyatomare Molekülonen werden aus dem Plasmagas, den Hauptbestandteilen der Probe und dem Lösungsmittel ( $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) gebildet. Beispiele für solche instabile Atomkombinationen sind Argide ( $Ar_2^+$ ,  $CuAr^+$ ,  $ZnAr^+$ , ...), Argonhydride ( $ArH^+$ ), -nitride ( $ArN^+$ ) und -oxide ( $ArO^+$ ), wobei Oxide und Chloride die häufigste Ursache von Interferenzen sind. Auch bei der Bestimmung der PGE sind zahlreiche Störungen aufgrund polyatomarer Molekülonen bekannt; Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht. Die Auswirkungen dieser Interferenzen werden durch das Konzentrationsverhältnis von Analyt und interferierender Spezies bestimmt. Bei Ultraspurenbestimmungen fallen also auch Molekülonen ins Gewicht, die durch Matrixbestandteile mit Konzentrationen im  $\mu g/g$ -Bereich gebildet wurden (Zischka, 1998).

Isobare Interferenzen treten durch Überlappung von Isotopen mit gleicher Massenzahl auf. Außer Ir sind sämtliche Platingruppenelemente von isobaren Interferenzen betroffen. Alle PGE, abgesehen von Rh, verfügen aber über mindestens zwei Isotope, die frei von isobaren

Interferenzen sind. Indem die Intensitäten auf den Massen der ungestörten Isotope gemessen werden, können diese Interferenzen berücksichtigt werden. Die Palladiumisotope  $^{106}\text{Pd}$  und  $^{108}\text{Pd}$  beispielsweise werden bei Gegenwart von Cadmium in der Probenlösung gestört. Da Cd in der Natur in vielfach höheren Gehalten vorkommen kann als Pd, sind die Störungen durch  $^{106}\text{Cd}$  und  $^{108}\text{Cd}$  auf jeden Fall zu berücksichtigen (Zischka, 1998). Gleiches gilt für isobare Interferenzen von  $^{198}\text{Hg}$  auf das Platinisotop  $^{198}\text{Pt}$ ,  $^{102}\text{Pd}$  auf das Rutheniumisotop  $^{102}\text{Ru}$  und von  $^{187}\text{Os}$  auf das Rheniumisotop  $^{187}\text{Re}$  (vgl. Tabelle 6.3).

In einem Massenspektrometer wird immer das Verhältnis Masse/Ladung ( $m/z$ ) gemessen, womit Störungen durch mehrfach geladene Ionen möglich sind. So kann das zweifach positiv geladene Bleiion ( $^{206}\text{Pb}^{2+}$ ) mit  $^{103}\text{Rh}$  interferieren. Für die anderen PGE sind Interferenzen aufgrund mehrfach geladener Ionen nicht zu berücksichtigen (Zischka, 1998).

Liegt ein Nachbarion des zu analysierenden Isotops in großem Überschuß vor, so kann dieses durch die Peakverbreiterung am Fuß des Signals das Analyseergebnis erheblich beeinflussen. Aufgrund des beschränkten Auflösungsvermögens tritt dieser Effekt besonders bei Quadrupolgeräten auf, ist aber auch bei hochauflösenden Sektorfeld-ICP-MS zu beobachten (Zischka, 1998).

### 3.4 Methode der Isotopenverdünnung

Die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse wird allgemein als eine der zuverlässigsten und genauesten Methoden der Elementspurenanalyse angesehen (Müller, 2001). Diese Technik ist sehr vorteilhaft, da ein teilweiser Verlust an Probe nach dem Schritt der Isotopenverdünnung keinen Effekt auf das analytische Ergebnis hat (Hees et al., 1998; Müller and Heumann, 2000). Andererseits hat sie den Nachteil, dass nur Elemente mit mindestens zwei stabilen Isotopen analysiert werden können. Die Elemente Ru, Pd, Os, Ir und Pt besitzen alle zwei oder mehr stabile Isotope, wohingegen Rh monoisotopisch und daher mit dieser Methode nicht erfassbar ist.

#### 3.4.1 Ermittlung der Elementkonzentrationen

Die Analyse mittels Isotopenverdünnung geht wie folgt vor sich: Eine Probe mit den zu bestimmenden Elementen wird mit einem sogenannten Spike bekannter Konzentration und Zusammensetzung vermischt. Die Isotopenzusammensetzung der gesuchten Elemente ist bekannt und unveränderlich. Hingegen ist der Spike für jeden Analyten an einem Isotop, das in der Natur weniger häufig ist, deutlich angereicht (siehe Abbildung 3.5). Nach vollständiger Isotopenequilibration von Spike und Probe wird das neue Isotopenverhältnis am ICP-MS gemessen. Die Konzentration des zu bestimmenden Elements wird dann aus den Isotopenverhältnissen von Probe, Spike und verdünnter Probe sowie aus den Einwaagen von Probe und Spike berechnet (Heumann, 1988).

Tabelle 3.1: Mögliche Interferenzen bei der PGE-Bestimmung

Isotop	polyatomare Molekülonen	Isotop	polyatomare Molekülonen
<sup>99</sup> Ru	<sup>83</sup> Kr <sup>16</sup> O, <sup>82</sup> Kr <sup>17</sup> O, <sup>82</sup> Se <sup>17</sup> O <sup>59</sup> Co <sup>40</sup> Ar, <sup>61</sup> Ni <sup>38</sup> Ar <sup>64</sup> Ni <sup>35</sup> Cl, <sup>64</sup> Zn <sup>35</sup> Cl <sup>98</sup> Mo <sup>1</sup> H, <sup>98</sup> Ru <sup>1</sup> H <sup>49</sup> Ti <sup>50</sup> Ti	<sup>191</sup> Ir	<sup>175</sup> Lu <sup>16</sup> O, <sup>174</sup> Yb <sup>17</sup> O, <sup>173</sup> Yb <sup>18</sup> O <sup>155</sup> Gd <sup>36</sup> Ar <sup>156</sup> Gd <sup>35</sup> Cl, <sup>154</sup> Gd <sup>37</sup> Cl, <sup>156</sup> Dy <sup>35</sup> Cl, <sup>154</sup> Sm <sup>37</sup> Cl <sup>190</sup> Pt <sup>1</sup> H, <sup>190</sup> Os <sup>1</sup> H <sup>97</sup> Mo <sup>94</sup> Mo
<sup>101</sup> Ru	<sup>83</sup> Kr <sup>18</sup> O, <sup>85</sup> Rb <sup>16</sup> O <sup>61</sup> Ni <sup>40</sup> Ar, <sup>63</sup> Cu <sup>38</sup> Ar <sup>66</sup> Zn <sup>35</sup> Cl, <sup>64</sup> Zn <sup>37</sup> Cl, <sup>64</sup> Ni <sup>37</sup> Cl <sup>100</sup> Mo <sup>1</sup> H, <sup>100</sup> Ru <sup>1</sup> H <sup>50</sup> V <sup>51</sup> V <sup>84</sup> Sr <sup>16</sup> OH	<sup>193</sup> Ir	<sup>177</sup> Hf <sup>16</sup> O, <sup>176</sup> Hf <sup>17</sup> O, <sup>176</sup> Lu <sup>17</sup> O, <sup>175</sup> Lu <sup>18</sup> O, <sup>176</sup> Yb <sup>17</sup> O <sup>155</sup> Gd <sup>38</sup> Ar <sup>156</sup> Gd <sup>37</sup> Cl, <sup>156</sup> Dy <sup>37</sup> Cl, <sup>158</sup> Dy <sup>35</sup> Cl <sup>192</sup> Pt <sup>1</sup> H, <sup>192</sup> Os <sup>1</sup> H <sup>98</sup> Mo <sup>95</sup> Mo, <sup>96</sup> Mo <sup>97</sup> Mo
<sup>102</sup> Ru	<sup>86</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>62</sup> Ni <sup>40</sup> Ar <sup>65</sup> Cu <sup>37</sup> Cl <sup>85</sup> Sr <sup>16</sup> OH	<sup>194</sup> Pt	<sup>178</sup> Hf <sup>16</sup> O, <sup>177</sup> Hf <sup>17</sup> O, <sup>176</sup> Hf <sup>18</sup> O, <sup>176</sup> Yb <sup>18</sup> O, <sup>176</sup> Lu <sup>18</sup> O <sup>154</sup> Sm <sup>40</sup> Ar, <sup>154</sup> Gd <sup>40</sup> Ar, <sup>156</sup> Gd <sup>38</sup> Ar, <sup>158</sup> Gd <sup>36</sup> Ar <sup>157</sup> Gd <sup>37</sup> Cl, <sup>159</sup> Tb <sup>35</sup> Cl <sup>193</sup> Ir <sup>1</sup> H <sup>100</sup> Mo <sup>94</sup> Mo, <sup>98</sup> Mo <sup>96</sup> Mo
<sup>103</sup> Rh	<sup>87</sup> Rb <sup>16</sup> O, <sup>87</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>66</sup> Zn <sup>37</sup> Ar, <sup>67</sup> Zn <sup>36</sup> Ar, <sup>63</sup> Cu <sup>40</sup> Ar, <sup>65</sup> Cu <sup>38</sup> Ar <sup>68</sup> Zn <sup>35</sup> Cl <sup>102</sup> Pd <sup>1</sup> H, <sup>102</sup> Ru <sup>1</sup> H <sup>51</sup> Cr <sup>52</sup> Cr <sup>86</sup> Sr <sup>16</sup> OH	<sup>195</sup> Pt	<sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O, <sup>178</sup> Hf <sup>17</sup> O, <sup>177</sup> Hf <sup>18</sup> O <sup>155</sup> Gd <sup>40</sup> Ar, <sup>157</sup> Gd <sup>38</sup> Ar, <sup>159</sup> Tb <sup>36</sup> Ar <sup>160</sup> Gd <sup>35</sup> Cl, <sup>160</sup> Dy <sup>35</sup> Cl, <sup>158</sup> Dy <sup>37</sup> Cl <sup>194</sup> Pt <sup>1</sup> H <sup>98</sup> Mo <sup>97</sup> Mo
<sup>105</sup> Pd	<sup>87</sup> Rb <sup>18</sup> O, <sup>87</sup> Sr <sup>18</sup> O, <sup>88</sup> Sr <sup>17</sup> O, <sup>89</sup> Y <sup>16</sup> O <sup>65</sup> Cu <sup>40</sup> Ar <sup>70</sup> Zn <sup>35</sup> Cl, <sup>68</sup> Zn <sup>37</sup> Cl <sup>104</sup> Ru <sup>1</sup> H, <sup>104</sup> Pd <sup>1</sup> H <sup>52</sup> Cr <sup>53</sup> Cr <sup>88</sup> Sr <sup>16</sup> OH	<sup>198</sup> Pt	<sup>182</sup> W <sup>16</sup> O
<sup>106</sup> Pd	<sup>90</sup> Zr <sup>16</sup> O, <sup>88</sup> Sr <sup>18</sup> O, <sup>89</sup> Y <sup>17</sup> O <sup>66</sup> Zn <sup>40</sup> Ar		
<sup>108</sup> Pd	<sup>92</sup> Zr <sup>16</sup> O, <sup>90</sup> Zr <sup>18</sup> O, <sup>92</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>68</sup> Zn <sup>40</sup> Ar, <sup>70</sup> Zn <sup>38</sup> Ar <sup>71</sup> Ga <sup>37</sup> Cl, <sup>73</sup> Ge <sup>35</sup> Cl <sup>107</sup> Ag <sup>1</sup> H <sup>54</sup> Cr <sup>54</sup> Cr, <sup>54</sup> Fe <sup>54</sup> Fe		

Am Beispiel von Platin setzt sich das Isotopenverhältnis einer isotopenverdünnten Probe aus den Mengen an  $^{194}\text{Pt}$  und  $^{195}\text{Pt}$  in Probe und Spike folgendermaßen zusammen:

$$\left[ \frac{^{194}\text{Pt}}{^{195}\text{Pt}} \right]_{\text{dilution}} = \frac{^{194}\text{Pt}_{\text{sample}} + ^{194}\text{Pt}_{\text{spike}}}{^{195}\text{Pt}_{\text{sample}} + ^{195}\text{Pt}_{\text{spike}}} = \frac{^{194}a_{\text{sample}} \cdot N_{\text{Pt, sample}} + ^{194}a_{\text{spike}} \cdot N_{\text{Pt, spike}}}{^{195}a_{\text{sample}} \cdot N_{\text{Pt, sample}} + ^{195}a_{\text{spike}} \cdot N_{\text{Pt, spike}}} \quad (1)$$

$^{194}\text{Pt}_{\text{sample}}$  ,  $^{194}\text{Pt}_{\text{spike}}$  : Menge an  $^{194}\text{Pt}$  in der Probe bzw. im Spike [mol]

$^{194}a_{\text{sample}}$  ,  $^{194}a_{\text{spike}}$  : Anteil an  $^{194}\text{Pt}$  in der Probe bzw. im Spike

$N_{\text{Pt, sample}}$  ,  $N_{\text{Pt, spike}}$  : Stoffmenge an Platin in der Probe bzw. im Spike [mol]

Die Menge an Platin in der Probe ergibt sich aus Gleichung 1,

$$N_{\text{Pt, sample}} = N_{\text{Pt, spike}} \cdot \frac{^{194}a_{\text{spike}} - ^{195}a_{\text{spike}} \cdot \left[ \frac{^{194}\text{Pt}}{^{195}\text{Pt}} \right]_{\text{dilution}}}{^{195}a_{\text{sample}} \cdot \left[ \frac{^{194}\text{Pt}}{^{195}\text{Pt}} \right]_{\text{dilution}} - ^{194}a_{\text{sample}}} \quad (2)$$

$$\text{wobei } N_{\text{Pt, spike}} = \frac{m_{\text{spike}}}{AM_{\text{Pt, spike}}} \cdot c_{\text{Pt, spike}} \text{ ist.} \quad (3)$$

$c_{\text{Pt, spike}}$  : Platin-Konzentration im Spike [g/g]

Für die Konzentration von Platin in der ursprünglichen Probe gilt:

$$[\text{Pt}]_{\text{sample}} = \frac{N_{\text{Pt, sample}} \cdot AM_{\text{Pt, sample}}}{m_{\text{sample}}} \quad (4)$$

Wird schließlich Gleichung 4 mit den Gleichungen 2 und 3 kombiniert, so ergibt sich

$$[\text{Pt}]_{\text{sample}} = c_{\text{Pt, spike}} \cdot \frac{AM_{\text{Pt, sample}} \cdot m_{\text{spike}}}{m_{\text{sample}} \cdot AM_{\text{Pt, spike}}} \cdot \frac{^{194}a_{\text{spike}} - ^{195}a_{\text{spike}} \cdot \left[ \frac{^{194}\text{Pt}}{^{195}\text{Pt}} \right]_{\text{dilution}}}{^{195}a_{\text{sample}} \cdot \left[ \frac{^{194}\text{Pt}}{^{195}\text{Pt}} \right]_{\text{dilution}} - ^{194}a_{\text{sample}}} \quad (5)$$

$AM_{\text{Pt, sample}}$  ,  $AM_{\text{Pt, spike}}$  : Atommasse von Platin in der Probe bzw. im Spike [g/mol]

$m_{\text{sample}}$  ,  $m_{\text{spike}}$  : Eingewogene Proben- bzw. Spikemasse [g]

Mit der Isotopenverdünnungstechnik werden also relative Größen bestimmt, was mehrere Vorteile mit sich bringt (Müller, 2001):

- Externe Standards verschiedener Konzentrationen sind nicht erforderlich – die Kalibration erfolgt über eine interne Standardisierung.
- Ein Verlust an Probenlösung hat auf das Meßergebnis kaum Einfluß.
- Ebenso beeinflussen Intensitätsschwankungen am ICP-MS die Messung nicht.
- Die Zugabe des Spike erhöht die Mengen der zu bestimmenden Elemente, wodurch die Empfindlichkeit der massenspektrometrischen Messung gesteigert wird.

### 3.4.2 Optimale Spikemenge

Um Fehler bei der Berechnung der Isotopenverhältnisse zu minimieren und die Empfindlichkeit der Analyse zu optimieren, muss die Menge an zugegebenem Spike auf die entsprechenden Gehalte in der Probe abgestimmt sein. Als Faustregel ist die optimale Spikemenge dann erreicht, wenn das Isotopenverhältnis der isotopenverdünnten Probe in erster Näherung

$$\left[ \frac{{}^{194}\text{Pt}}{{}^{195}\text{Pt}} \right]_{\text{dilution}} = \left( \left[ \frac{{}^{194}\text{Pt}}{{}^{195}\text{Pt}} \right]_{\text{sample}} \cdot \left[ \frac{{}^{194}\text{Pt}}{{}^{195}\text{Pt}} \right]_{\text{spike}} \right)^{1/2} \quad \text{ist (Heumann, 1988).}$$

Abbildung 3.5 verdeutlicht diesen Sachverhalt am Beispiel der Isotopenverdünnung einer Probe mit einem an  ${}^{198}\text{Pt}$  angereicherten Spike. Der Probe wird soviel Spike zugegeben, bis in der isotopenverdünnten Probe die Menge an  ${}^{198}\text{Pt}$  etwa gleich der Menge an  ${}^{194}\text{Pt}$  ist. Für eine bestmögliche Analyse ist es daher notwendig, vor der Spikezugabe die ungefähre Zusammensetzung der Probe zu kennen. Das Isotopenverhältnis  $N_x/N_y$  in der isotopenverdünnten Probe (x und y stehen für Isotope, die zur Verhältnismessung herangezogen werden; N für die Menge an diesen Isotopen) sollte möglichst zwischen 0,1 und 10 liegen – in diesem Bereich ist die Fehlerübertragung am geringsten (Heumann, 1988; Potts, 1992).

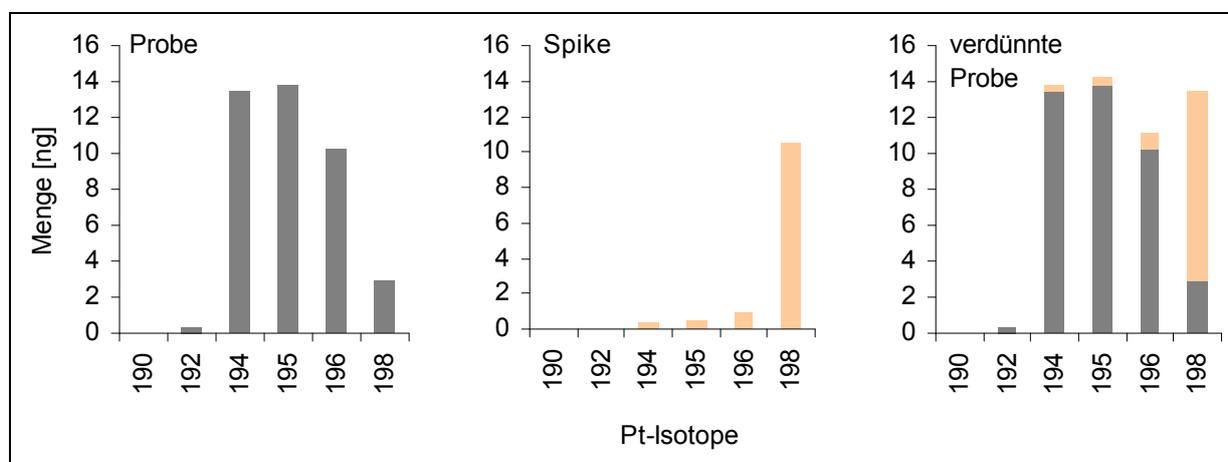


Abbildung 3.5: Beispiel zur Isotopenverdünnung von  ${}^{194}\text{Pt}$  mit  ${}^{198}\text{Pt}$ -Spike

Bei Verwendung eines Multielement-Spike ist zu bedenken, dass stets ein Kompromiss zwischen den einzelnen PGE gefunden werden muss und nicht immer die optimale Spike-menge für alle Elemente gewählt werden kann.

### **3.4.3 Massendiskriminierung**

Bei Isotopenverhältnismessungen am ICP-MS können durch sogenannte Massendiskriminierungseffekte von den wahren Werten abweichende Ergebnisse erhalten werden. Instrumentell bedingte Effekte führen zu einem Verlust an leichteren Isotopen, wobei die Abweichungen mehrere Prozent betragen können. Da mittels der Isotopenverdünnungsanalyse Isotopenverhältnisse bestimmt werden, ist eine Korrektur der Gleichung 5 notwendig. Anhand eines Standards (siehe Abschnitt 6.3.4), dessen Isotopenverhältnisse bei jeder Analyse vor und nach der Probe bestimmt werden, kann ein entsprechender Korrekturfaktor für die jeweiligen Messbedingungen ermittelt werden (Müller, 2001; Potts, 1992).

---

## 4 Untersuchungsrahmen

Der Umfang dieses Projektes wurde nach den Erkenntnissen fachspezifischer Literatur (Cinti et al., 2002; Kasperowski, 1989; Müller and Heumann, 2000; Schafer and Puchelt, 1998; Zereini et al., 1997a; Zereini et al., 1998; Zereini et al., 1993) und gemeinsamen Gesprächen mit den Projektbeteiligten des Umweltbundesamtes abgegrenzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 31 Bodenproben von insgesamt acht Standorten entnommen. Neben fünf Querprofilen an Autobahnen und Schnellstraßen waren dies zwei städtische Standorte und ein von Schadstoffen unbelastetes Gebiet. Die gewählten Standorte repräsentieren unterschiedliches Verkehrsaufkommen und sollen einen Vergleich der PGE-Verbreitung in urbanen und ländlichen Gebieten ermöglichen.

Hauptaugenmerk wurde auf die Untersuchung der Platingruppenelemente Platin, Palladium und Rhodium gelegt – diese Elemente katalysieren die Reaktionen zur Schadstoffumwandlung in Automobilkatalysatoren. Um eventuelle Anreicherungen von Ruthenium, Osmium und Iridium erfassen zu können, wurden diese Elemente ebenfalls in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Ferner wurde Rhenium, das Bestandteil der angewendeten Analyse-methode war, miteinbezogen. Zusätzlich zu den PGE wurde der Gehalt an Cer bestimmt, da Cer, als  $\text{CeO}_2$ , Bestandteil des Trägermaterials von Katalysatoren ist und eine Korrelation zu den PGE-Konzentrationen in den Böden möglich scheint.

Ergänzend wurden auch die Gehalte der verkehrsbedingten Schwermetalle Vanadium, Chrom, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Antimon, Quecksilber und Blei analysiert. Alle diese Elemente werden entweder in Automobilkomponenten eingesetzt oder dienen als Treibstoffzusatz. Die Konzentrationen dieser Elemente in Böden können mit den Verkehrsdichten und PGE-Gehalten in Beziehung gesetzt werden.

Schließlich wurden die Bodenkennwerte Bodenart, pH-Wert, Karbonatgehalt, organischer Kohlenstoff und Leitfähigkeit ermittelt, um den Einfluss der Bodenchemie auf die Akkumulation der PGE zu beurteilen.

Die Analyse der PGE und Lanthaniden erfolgte am Institut für Allgemeine und Analytische Chemie der Universität Leoben, alle restlichen Untersuchungen wurden am Umweltbundesamt Wien durchgeführt.

## 5 Probenahme

Für die Untersuchung der PGE-Belastung wurden insgesamt 31 Bodenproben an acht Standorten entnommen. Fünf dieser Standorte befanden sich an Autobahnen bzw. Schnellstraßen, zwei in städtischen Parks und ein Standort diente als unbelasteter Referenzpunkt. An die ausgewählten Autobahnen bzw. Schnellstraßen wurde jeweils ein Querprofil gelegt.

Die Auswahl der Standorte erfolgte anhand folgender Kriterien: Verkehrsdichte, Art des Verkehrsweges (Autobahn, Schnellstraße oder städtisches Straßennetz), Höhenlage und lokale industrielle Emittenten. Mit den gewählten Standorten sollten einerseits die Belastung urbaner und ländlicher Gebiete verglichen, andererseits eventuell zusätzlich vorhandene industrielle Belastungen berücksichtigt werden können. Letztlich wurde Bedacht darauf gelegt, einen möglichst großen Anteil des Bundesgebietes zu erfassen.

### 5.1 Probenahmestrategie

Aufgrund der starken Heterogenität der Böden sind möglichst große Probenmengen mit einer geeigneten Strategie zu entnehmen. Die Probenwerbung erfolgte anhand der ÖNORM L1056 und den Richtlinien zur Bodenzustandsinventur (Blum et al., 1996; ÖNORM, 1993).

Alle Proben wurden mit einem Stechzylinder ( $\varnothing$  5,7 cm, Abbildung 5.1) in zwei fixen Tiefenstufen geworben. Mit der ersten Stufe wurden Proben von 0-5 cm Tiefe, mit der Zweiten Proben von 5-10 cm Tiefe entnommen. Durch das definierte Entnahmenvolumen des Stechzylinders sollte in weiterer Folge eine Flächenbelastung ermittelt werden können. Um eine repräsentative Probenahme zu gewährleisten, wurden an jeder zu beprobenden Stelle 20 Einzelproben entnommen und unmittelbar nach Entnahme zu einer Probe vereinigt. Die Proben wurden in Polyethylen-Beuteln gesammelt und anschließend an der Luft getrocknet.



Abbildung 5.1: Stechzylinder

Bei der Beprobung der straßennahen Böden wurden offene Flächen gewählt, die weder durch höheren Bewuchs noch durch andere Hindernisse begrenzt waren. Vermieden wurde auch, Proben direkt unter den Leitplanken zu entnehmen, da diese die Staubdeposition beeinflussen. Jedes der fünf Querprofile besteht aus drei Punkten die in 0 m, 2 m und 10 m Abstand zur Fahrbahn liegen. Als Nulllinie wurde der Beginn der „normalen Vegetation“ festgelegt, d.h. wo der Bodenbewuchs ähnlich der straßenferneren Vegetation war. Die 20 Einzelproben wurden je nach Standort auf eine Fahrbahnlänge von 10-100 m verteilt. Abbildung 5.2 verdeutlicht die angewendete Probenahmestrategie. Mit den beiden Tiefenstufen ergaben sich letztlich sechs Proben je Querprofil.

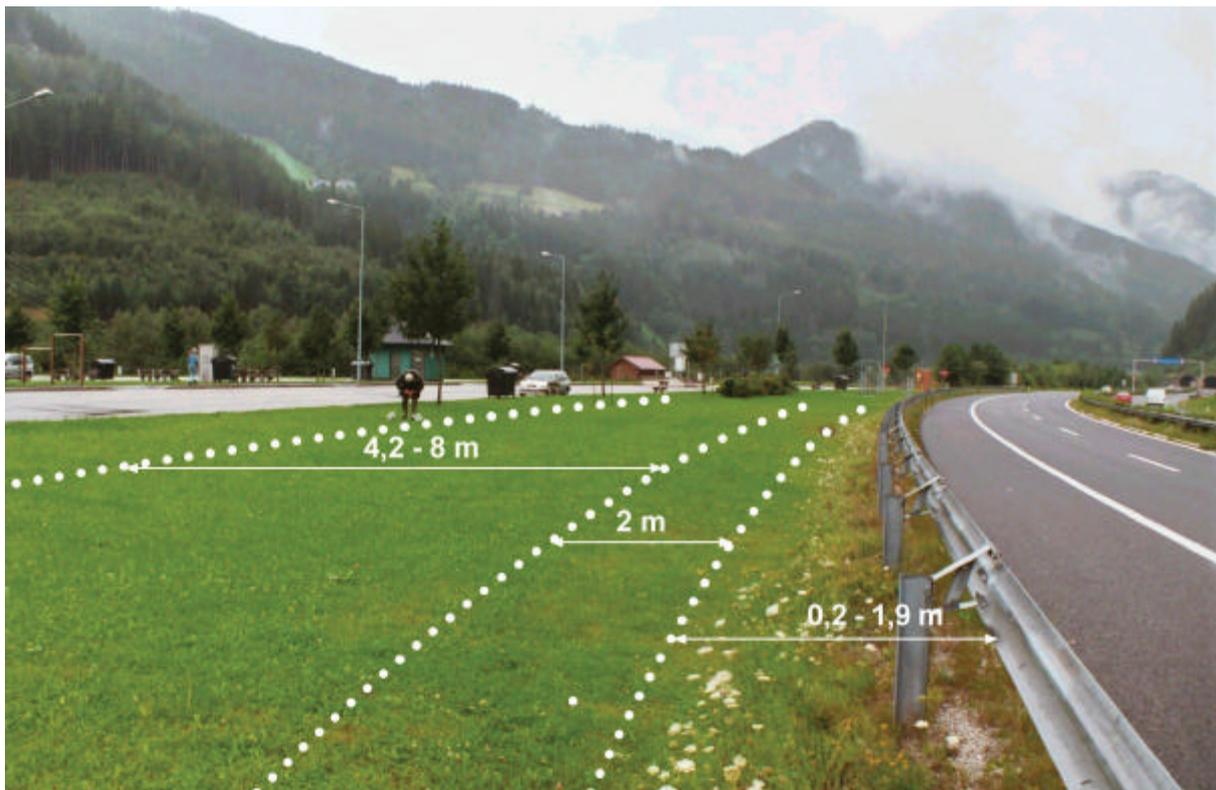


Abbildung 5.2: Schema der Probenahme an der A9 im Liesingtal

Zur Werbung der Referenzprobe und der Proben aus den städtischen Gebieten wurden freie Flächen von  $> 100 \text{ m}^2$  gewählt. Die entsprechenden Einzelproben wurden auf diese Fläche verteilt, wobei ausreichender Abstand zu Hindernissen, wie z.B. Bäumen, eingehalten werden mußte.

Abbildung 5.3 zeigt die Probenahmestandorte im Überblick. Alle Daten der beschriebenen Standorte sind in Anhang A.2 zusammengefaßt; entsprechende Bilder und Karten mit den Probenahmestandorten sind in Anhang A.1 ersichtlich.

### 5.1.1 Rankweil A14

Als Standort entlang der Rheintalautobahn wurde ein Rastplatz bei Rankweil, nördlich von Feldkirch gewählt. Dieser Autobahnabschnitt wurde 1972 für den Verkehr freigegeben. Die in der Nähe gelegene Verkehrszählstelle am Ambergtunnel registrierte in den letzten vier Jahren durchschnittlich etwa 22.000 Fahrzeuge pro Tag (Nader and Steierwald, 2002). Die

zwischen Autobahn und Rastplatz hat eine Ausdehnung von etwa 150 m Länge und 15 m Breite, wobei parkplatzseitig mehrere Bäume stehen. Da der Straßenrand leicht zugänglich war, konnten die ersten Proben des Querschnittes unmittelbar neben der Fahrbahn (ca. 0,2 m) geworben werden. Teilweise lag hier jedoch ein sehr steiniger Untergrund vor, wodurch die Einzelproben der 2.Tiefenstufe nicht immer vollständig waren. Die restlichen Proben in 2 m und 10 m Entfernung konnten problemlos entnommen werden.

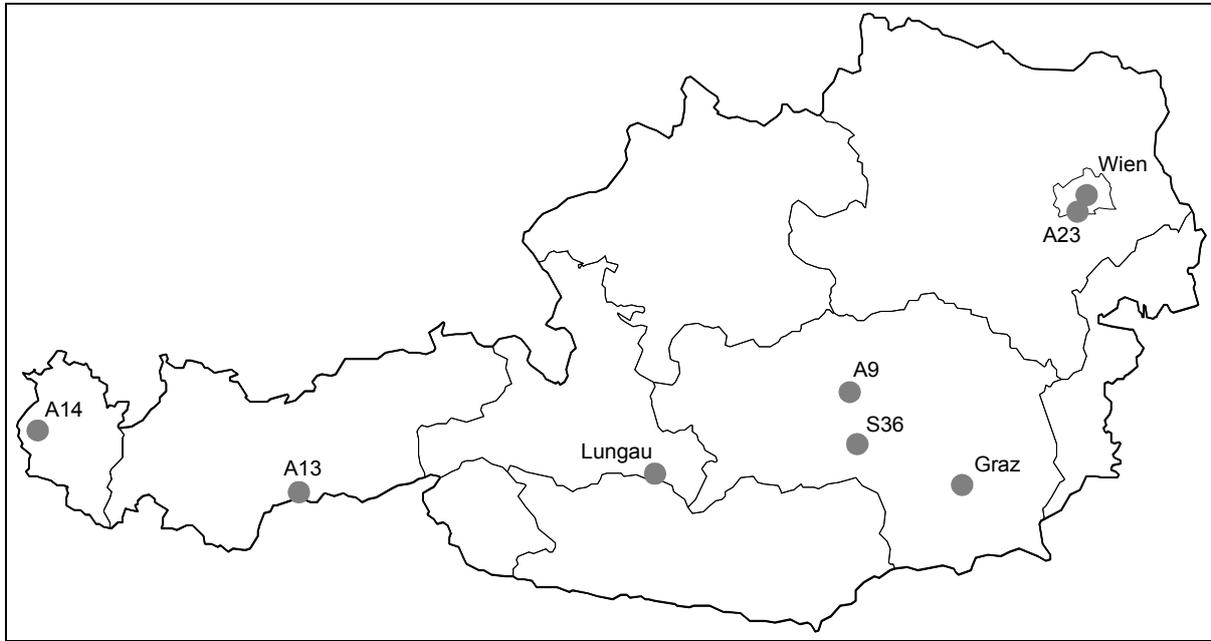


Abbildung 5.3: Probenahmestandorte

### 5.1.2 Brennersee A13

Die Brennerautobahn verläuft vorwiegend entlang der Berghänge des Wipptales mit entsprechend wenig geeigneten Standorten für eine Probenahme. Letztlich wurde eine Böschung in der Nähe des Brennersees gewählt, da hier die A13 auf einer Seehöhe von etwa 1300 m verläuft und die Fahrbahn Richtung Italien leicht ansteigend ist. Die Autobahn, die in diesem Bereich bereits 1971 fertiggestellt wurde, verzeichnete in den letzten Jahren ein durchschnittliches Verkehrsaufkommen von über 22.000 Kraftfahrzeugen täglich (Nader and Steierwald, 2002). Wie sich jedoch bei der Analyse der Proben herausstellen sollte, wurde die erwähnte Böschung bei Bauarbeiten im Jahr 1998 erneuert (Pollak, 2002). Die etwa 40° steile Böschung fällt über etwa 10 m zum Waldrand hin ab. Die ersten Proben konnten auch hier sehr nahe der Fahrbahn (ca. 0,5 m) entnommen werden. Aufgrund des angrenzenden Waldes wurden jedoch die 10 m-Proben bereits in einem Abstand von 8-9 m geworben. Die Probenahme erwies sich insgesamt als sehr heikel, da einerseits der Untergrund sehr steinig und trocken, andererseits der Großteil der Böschung mit Stroh und hohem Bewuchs bedeckt war.

### 5.1.3 Liesingtal A9

Die A9 mit einem täglichen Verkehrsaufkommen von etwa 15.000 Fahrzeugen (Nader and Steierwald, 2002) durchzieht das Liesingtal, einem Gebiet ohne nennenswerte Industriebe-

triebe. Südöstlich des Schoberpasses bei km 107 befindet sich in Fahrtrichtung St. Michael ein Autobahnrastplatz. Die Verkehrsfreigabe in diesem Autobahnabschnitt erfolgte erst 1993, also einige Jahre nach der Einführung der Katalysatorpflicht. Zwischen Autobahn und Rastplatz erstreckt sich eine horizontale Grünfläche von etwa 100 m Länge und 15 m Breite. In diesem Bereich wurden auf einer Distanz von ca. 50 m die Einzelproben entnommen. Wie auf dem Bild in Anhang A.1 ersichtlich, war der Bereich in unmittelbarer Nähe der Fahrbahn überwiegend steinig; die Proben konnten daher erst in einem Abstand von 1,6-1,9 m zum Straßenrand gewonnen werden. Durch den hier noch anhaltend steinigen Boden gestaltete sich die Probenahme schwierig, wodurch nicht immer eine volumsgerechte Entnahme möglich war. Hingegen konnte der Boden in 3,6-3,9 m bzw. 11-12 m Abstand zur Fahrbahn sehr leicht beprobt werden.

#### **5.1.4 Knittelfeld S36**

Die S36 führt von St. Michael über Knittelfeld nach Judenburg und zählt im Schnitt an die 20.000 Fahrzeuge täglich (Nader and Steierwald, 2002). Als Probenahmestandort wurde eine offene Fläche bei der Raststation St. Marein bei Knittelfeld in Fahrtrichtung St. Michael gewählt. Der Schnellstraßenabschnitt, an dem die Raststätte liegt, wurde 1985 für den Verkehr freigegeben. Das Gelände fällt hier unmittelbar neben der Schnellstraße bis zu einem Abstand von 3 m mit etwa 40° ab, und verläuft anschließend horizontal. Die Proben konnten allesamt in den geplanten Abständen leicht entnommen werden. Zu vermerken ist einzig, dass der Boden im horizontalen Bereich, der landwirtschaftlich genutzt wird, sehr stark verdichtet war.

#### **5.1.5 Südost-Tangente A23**

Der Standort für die Probenahme befand sich südwestlich des Verteilerkreises Favoriten in Fahrtrichtung Inzersdorf (Verkehrsfreigabe 1970). Das Gelände entlang der Autobahn ist durch einen horizontalen Grünstreifen von ca. 6 m Breite mit einer anschließenden mehrere Meter hohen Böschung begrenzt. Mit insgesamt mehr als 56.000 Fahrzeugen täglich (Nader and Steierwald, 2002) ist die Verkehrsdichte in diesem Abschnitt sehr hoch. Die Vegetation war bis zu etwa 1 m Abstand zur Fahrbahn sehr spärlich; da jedoch die Ausdehnung des Grünstreifens insgesamt beschränkt war, wurden die 0 m-Proben in 0,6-0,7 m Entfernung zur Fahrbahn gewonnen. Die Punkte für die 2 m bzw. 10 m-Proben lagen dann in Abständen von 2,5-2,8 m bzw. 6-7 m. Proben in größerem Abstand konnten aufgrund des intensiveren Bewuchs auf der Böschung nicht entnommen werden. Die Werbung der Einzelproben mit dem Stechzylinder ging sehr leicht von statten – der Boden enthielt keine größeren Gesteinsbrocken.

#### **5.1.6 Stadtpark Wien**

Um die Belastung städtischer Böden beurteilen zu können, wurden im Stadtpark Wien zwei Proben getrennt nach den Tiefenstufen 0-5 cm und 5-10 cm gewonnen. Die Grünfläche an der Probenahmestelle ist allseitig von Bäumen umgeben, dahinter verläuft am nordwestlichen Rand die stark befahrene Ringstraße.

---

### **5.1.7 Stadtpark Graz**

Gleich wie in Wien wurden in Graz zwei Bodenproben von einer Grünfläche am nördlichen Ende des Stadtparks entnommen. Gegen Osten hin ist das Gelände durch eine Baumreihe von der Park- und Glacisstraßen abgegrenzt.

### **5.1.8 Lungau**

Zum Vergleich der straßennahen Böden wurden Referenzproben im oberen Murtal in der Nähe der Fuchsfarm geworden. Dieses Gebiet wird lediglich durch eine gering befahrene Landstraße durchzogen und kann als unbelastet angesehen werden.

---

## 6 Probenaufbereitung und Analytik

Die Platingruppenelemente wurden nach dem Probenaufschluß mit der Methode der Isotopenverdünnung bestimmt. Durch geringen Chemikalieneinsatz und wenigen Manipulationen konnten niedrige Blindwerte sichergestellt und durch Online-Kopplung eines Kationenaustauschers an das ICP-MS spektrale Interferenzen kontrolliert werden. Die von Meisel et al. entwickelte Methode wird ab Abschnitt 6.3 genauer beschrieben (Meisel et al., eingereicht 2003). Zuvor soll hier näher auf die Bestimmung der Bodenkennwerte eingegangen werden.

### 6.1 Probenaufbereitung

Die Bodenproben wurden ein bis drei Wochen bei etwa 25°C luftgetrocknet und anschließend auf die Fraktion < 2 mm gesiebt. Zur Bestimmung des Anteils an Feinboden wurden dabei auch die entsprechenden Massen ermittelt.

### 6.2 Ermittlung der Bodenkennwerte

Um den Einfluß der Bodenchemie auf die Anreicherung der PGE zu beurteilen, wurden nach den Richtlinien zur Bodenzustandsinventur (Blum et al., 1996) neben der Bodenart die Bodenkennwerte pH-Wert, Leitfähigkeit, Gesamtkohlenstoff (TC), organischer und anorganischer Kohlenstoff (TOC und TIC) bestimmt.

Die Bodenart ist durch die Korngrößenzusammensetzung des mineralischen Bodenmaterials gekennzeichnet, wobei die drei Fraktionen Ton, Schluff und Sand maßgebend sind. Zur Bestimmung wird der Feinboden mit der Fingerprobe auf verschiedene Eigenschaften wie Formbarkeit, Rauheit oder Klebrigkeit geprüft und dann einer bestimmten Bodenart zugeordnet.

Der pH-Wert des Bodens wurde bestimmt, indem ein Teil des Feinbodens mit einer 0,01 mol/L  $\text{CaCl}_2$ -Lösung im Verhältnis 1:2,5 versetzt und nach einer längeren Kontaktzeit mit einem pH-Meter gemessen wurde. Ein weiterer Teil des Feinbodens wurde mit Reinstwasser im Verhältnis 1:10 verdünnt, eine Stunde geschüttelt und anschließend filtriert (Filter: Schleicher & Schüll Typ 512 ½). Im Filtrat wurde dann die Leitfähigkeit mit einem entsprechenden Meßgerät bestimmt.

Der TIC-Gehalt wurde nach SCHEIBLER gasvolumetrisch bestimmt. Bei dieser Methode werden die im Feinboden enthaltenen Karbonate durch Salzsäure zersetzt – das sich dabei entwickelnde  $\text{CO}_2$  ist ein Maß für den TIC-Anteil (der Karbonatgehalt, ausgedrückt als  $\text{CaCO}_3$ , ergibt sich aus der Multiplikation des TIC mit dem Faktor 8,33).

Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs (TC) wurde die Probe in einem Verbrennungsofen bei 1300°C unter Sauerstoffüberschuß verbrannt. Sowohl organisch, als auch anorganisch gebundener Kohlenstoff wurden dabei zu  $\text{CO}_2$  oxidiert und anschließend konduktometrisch bestimmt. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) ergab sich aus der Differenz des Gesamtkohlenstoffs und des in den Karbonaten gebundenen Kohlenstoffs.

## 6.3 Referenzmaterialien und Reagenzien

### 6.3.1 Referenzmaterialien

Die Referenzmaterialien BCR-723 (erhältlich bei IRMM, Geel) und WGB-1 (erhältlich bei CCRMP-CANMET, Ottawa) wurden für diese Arbeit ausgewählt, um das angewendete Analyseverfahren zu evaluieren. Beim Referenzmaterial BCR-723 handelt es sich um einen Straßenstaub aus dem Tanzenbergtunnel bei Bruck an der Mur in der Steiermark und wurde gewählt, weil dessen Gehalte an Pt, Pd und Rh im Bereich der zu erwartenden Konzentrationen in den straßennahen Böden liegen und diese ausschließlich verkehrsbedingt sind. Das Referenzmaterial WGB-1 ist ein silikatisches Gesteinsmaterial (Gabbro) dessen Konzentration an Platingruppenelementen den natürlichen Gehalten in der obersten Erdkruste entsprechen. Die PGE-Gehalte dieses Materials, das für Pt und Pd zertifiziert ist, sind sehr gut dokumentiert, weshalb es für die vorliegende Untersuchung ausgewählt wurde. In Tabelle 6.1 sind die zertifizierten Elementgehalte angeführt.

Tabelle 6.1: Zertifizierte PGE-Gehalte der Referenzmaterialien BCR-723 und WGB-1

Element	zertifizierter Wert BCR-723 <sup>a</sup>	Unsicherheit (95% Konfidenz)	zertifizierter Wert WGB-1	Unsicherheit (95% Konfidenz)
Rh	12,8	± 1,2	0,32 <sup>b</sup>	± 0,21 <sup>b</sup>
Pd	6,0	± 1,8	13,9	± 2,1
Pt	81,3	± 3,3	6,1	± 1,6

Werte in [ng/g], a...Werte aus (Zischka et al., 2002), b...provisional values

### 6.3.2 Chemikalien

Sämtliche Lösungen die für die Bestimmung der PGE nötig waren wurden mit hochreinem Wasser (Milli-Q, Millipore Cooperation) angesetzt. Salz- und Salpetersäure (Merck, Darmstadt) für Probenaufschlüsse, Standards und Eluierlösungen für die chromatographischen Säulen wurden vor dem Gebrauch durch „subboiling“ gereinigt.

### 6.3.3 Spikelösung

Zur Bestimmung der PGE-Gehalte mittels Isotopenverdünnung wurde eine Multielement-Spikelösung mit den Elementen Ru, Pd, Re, Os, Ir und Pt verwendet (entsprechende Konzentrationen siehe Tabelle 6.2). Die Isotopenzusammensetzung dieser Elemente ist konträr zu jener, die in der Natur anzutreffen ist, d. h. die Elemente im Spike sind an einem solchen Isotop angereicht, dessen natürliche Häufigkeit gering ist. So ist beispielsweise das Platinisotop <sup>198</sup>Pt, das in der Natur nur zu etwa 7% vorkommt, in der Spikelösung auf nahezu 96% angereichert. Die Isotopenhäufigkeiten der Elemente in der Spikelösung sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Konzentrationen der PGE und von Re in der Spikelösung

	Ru	Pd	Re	Os	Ir	Pt
ab Aufschluß-Nr. H188	11,19	38,84	24,09	5,80	30,12	24,95
ab Aufschluß-Nr. H192	11,32	31,19	24,37	5,87	30,47	25,24
ab Aufschluß-Nr. H202	11,36	31,31	24,46	5,89	30,58	25,33

Werte in [ng/g], alle aufgeführten Spikelösungen sind Verdünnungen aus einer Stammlösung

Tabelle 6.3: Isotopenhäufigkeiten der PGE und von Re in der Spikelösung

Ru			Pt			Pd		
Isotope	Isotopenhäufigkeit		Isotope	Isotopenhäufigkeit		Isotope	Isotopenhäufigkeit	
	Natur	Spike		Natur	Spike		Natur	Spike
96	5,54	0,71	190	0,01	0,01	102	1,02	0,002
98	1,87	0,26	192	0,78	0,00	104	11,14	0,06
99	12,76	95,43	194	32,97	0,82	105	22,33	0,20
100	12,60	1,47	195	33,83	1,21	106	27,33	5,68
101	17,06	0,77	196	25,24	2,21	108	26,46	93,45
102	31,55	0,94	198	7,16	95,75	110	11,72	0,61
104	18,62	0,42						

Os			Re			Ir		
Isotope	Isotopenhäufigkeit		Isotope	Isotopenhäufigkeit		Isotope	Isotopenhäufigkeit	
	Natur	Spike		Natur	Spike		Natur	Spike
184	0,02	0,00	185	37,40	97,40	191	37,30	98,09
186	1,59	0,02	187	62,60	2,60	193	62,70	1,91
187	1,51	0,02						
188	13,29	0,50						
189	16,22	0,95						
190	26,38	96,60						
192	40,98	1,90						

### 6.3.4 Standards

#### PGE-Standard

Der 5,0 ng/g PGE-Standard wurde aus 10,0 µg/mL Standardlösungen (bezogen von High-Purity Standards) von Ru, Rh, Pd, Re, Ir und Pt hergestellt. Dazu wurden von jeder Lösung 500 µL mit 0,1 mol/L HCl auf 1000 mL verdünnt und im verwendeten Glaskolben aufbewahrt.

#### Osmium-Standard

In einem ersten Schritt wurde aus einer 1000 µg/mL Standardlösung (High-Purity Standards) eine 1 ng/g Standardlösung hergestellt. Davon wurden etwa 20 µL mit ca. 5 mL konz. HNO<sub>3</sub> versetzt, die Lösung leicht erwärmt und das enthaltene Osmium zusätzlich mit einer Spatelspitze Kaliumperoxiddisulfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) zu OsO<sub>4</sub> oxidiert.

## 6.4 Probenaufschluß und -vorbereitung

### 6.4.1 Platingruppenelemente

Sämtliche Proben und Referenzmaterialien wurden mit einem Hochdruckverascher (HPA-S der Firma Anton Paar – Perkin Elmer Instruments) aufgeschlossen. Zuvor wurden die Proben bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in einer Achatschale zu einem feinen Pulver vermahlen. Von jeder Probe wurde etwa ein Gramm in die 50 mL Aufschlußgefäße aus Quarzglas eingewogen und dann, je nach PGE-Gehalt der Proben, etwa 100-250 mg der PGE-Spikelösung zugesetzt. Anschließend wurden jedem Gefäß 2 mL HCl 36% und 5 mL HNO<sub>3</sub> 65% zugegeben, mit Quarzdeckeln verschlossen und mit Teflon-Dichtfilm abgedichtet. Die Halterung mit sieben Proben wurde in den HPA eingesetzt und das Probenmaterial bei 300°C und etwa 125 bar Druck während drei Stunden aufgeschlossen. Unmittelbar nachdem das Gerät auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden die Proben entweder direkt in die PFA-Gefäße (Savillex) für die Osmium-Bestimmung überführt und verschlossen oder bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.

Nach der Osmiumbestimmung wurden die Feststoffe (ungelöste Silikate und Ausfällungen) abzentrifugiert und die Probenlösungen auf ca. 60°C erwärmt, um die konzentrierte Säure abzdampfen. Zu den fast eingetrockneten Proben wurden dann 2 mL 0,1 mol/L HCl zugegeben und durch leichtes erwärmen wieder gelöst. Nachdem feste Rückstände mit einem 0,45 µm Spritzenfilter abgetrennt worden waren, war die Probe für die Messung der restlichen PGE bereit. Die Referenzmaterialien BCR-723 und WGB-1 wurden in gleicher Weise vorbereitet, wobei für die Aufschlüsse 0,5 g bzw. 2 g eingewogen wurden. Besonders zu beachten ist bei dieser Prozedur, dass die Probenlösungen zum Ende hin nicht bei zu hoher Temperatur eingedampft werden, da andernfalls der Rückstand nur mehr unvollständig gelöst werden kann.

### 6.4.2 Begleitende Schermetalle

Zur Bestimmung der begleitenden Schwermetalle wurden 0,3 g des Feinbodens in Quarz-Aufschlußgefäße eingewogen und mit 6 mL HCl 30% und 2 ml HNO<sub>3</sub> 65% (jeweils sub-boiled) versetzt. Mittels Mikrowelle (Multiwave der Firma Anton Paar – Perkin Elmer Instruments) wurden die Proben in einem dreistufigen Programm aufgeschlossen: I) 5 min bei 200 W, II) 25 min bei 900 W und III) Kühlung für 15 min. Die abgekühlten Probenlösungen wurden in Meßkolben überführt, mit Milli-Q Wasser auf 50 mL verdünnt und zuletzt mittels Faltenfiltern (Filter: Macherey-Nagel Typ 280 ¼) von ungelösten Rückständen getrennt.

## 6.5 Chromatographische Trennung der PGE

Die Apparatur zur Trennung und Online-Messung der PGE mittels Kationenaustauscher ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die chromatographische Säule besteht aus einem ein Meter langen PFA-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 4,35 mm (Außendurchmesser 6,35 mm). Der Schlauch, der mit den genannten Abmessungen ein Volumen von ca. 11 mL aufweist, ist mit dem Kationenaustauschermaterial Dowex AG50Wx8 (200-400 mesh, Fluka

Schweiz) gefüllt. Die Enden des Schlauches sind mit Luer Niederdruck-Adaptoren verbunden, beide sind als Drei-Wege-Hähne ausgeführt. Das mit der peristaltischen Pumpe des ICP-MS verbundene Ende hat, um ein Auslaufen des Austauschermaterials zu verhindern, vor dem Drei-Wege-Hahn zusätzlich einen  $0,45\ \mu\text{m}$  Spritzenfilter eingebaut.

Am anderen Ende der chromatographischen Säule ist die Probenschlaufe montiert, die ihrerseits über einen weiteren Luer Adapter mit einer 53 mL Glassäule verbunden ist. Diese Säule dient als Reservoir für den Eluent aus  $0,1\ \text{mol/L HCl}$ . Um nun die mobile Phase durch die chromatographische Säule zu drücken, wird die Eluierlösung mit Stickstoff von zwei bar Druck beaufschlagt; dieser Druck ergibt eine Durchflussrate von ca.  $0,5\ \text{mL/min}$ .

Die Säulen wurden nach der Messung an einer separaten Apparatur mit etwa  $50\ \text{mL}$  einer  $6\ \text{mol/L HCl}$  gereinigt und mit  $0,1\ \text{mol/L HCl}$  regeneriert.

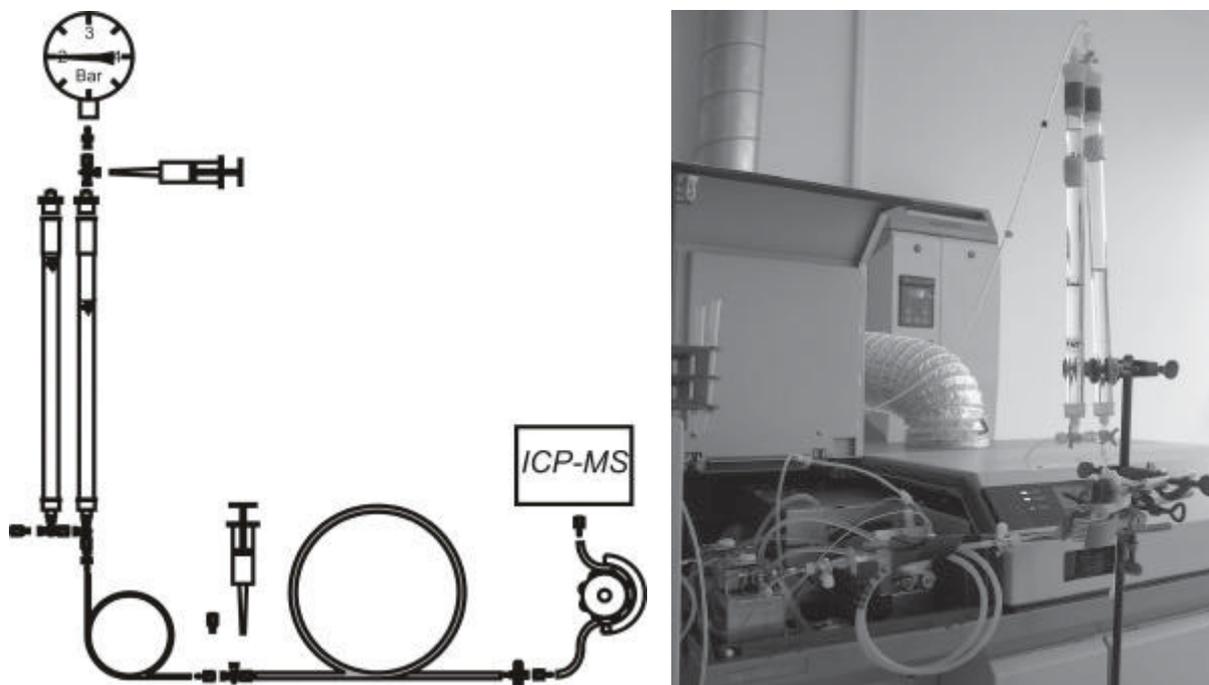


Abbildung 6.1: Apparatur zur PGE-Bestimmung

## 6.6 Messung der PGE

### 6.6.1 ICP-MS-Konfiguration

Für die Messung der PGE wurde ein Quadrupol ICP-MS des Typs HP4500 von Agilent Technologies eingesetzt. Die Geräteparameter für die PGE-Messungen sind in Tabelle 6.4 ersichtlich.

### 6.6.2 Osmium

Nach dem Probenaufschluß im HPA (siehe Abschnitt 3.1.1) liegt Osmium als flüchtiges Osmiumtetroxid ( $\text{OsO}_4$ ) vor. Diese Eigenschaft kann zur Bestimmung des Osmiumgehaltes insofern ausgenutzt werden, als dass mit einer speziellen Apparatur  $\text{OsO}_4$  ausgegast und direkt der Plasmafackel des ICP-MS zugeführt werden kann (siehe Abbildung 6.2).

Tabelle 6.4: ICP-MS-Konfiguration für die PGE-Messungen

	Online-Messung der PGE	OsO <sub>4</sub> -Messung
Plasmaleistung	1300 Watt	1250 Watt
Zerstäuber	Babington	-
Sprühkammer	Scott, double pass, auf 2°C gekühlt	-
Hilfsgas	0,08 L/min	-
Zerstäubergas	1,25 L/min	1,17 L/min
Flussrate der Probe	ca. 0,48 mL/min	-
Messkanäle pro Masse	1	1
Wiederholungen	1	15
Detektionsmodus	pulse (analog für Fe)	pulse
Meßmodus	time resolved	isotope ratio

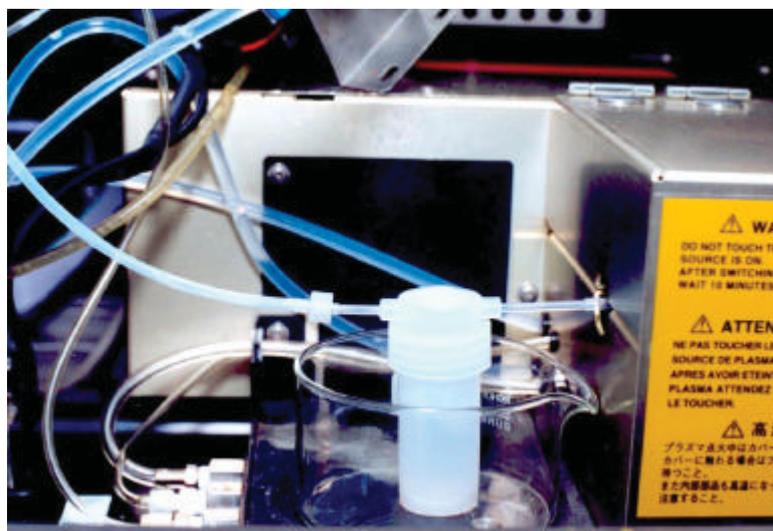


Abbildung 6.2: Apparatur zur Osmiumbestimmung

Das PFA-Gefäß mit der Aufschlußlösung wird mit einem Deckel verschraubt, der mit zwei Leitungsanschlüssen versehen ist. Über eine Leitung, die in die Lösung taucht, wird Argon (vom Anschluß des Zerstäubergases) in das Gefäß geblasen, das dann über den zweiten Anschluß im Deckel zusammen mit dem ausgegasten OsO<sub>4</sub> zur Plasmafackel strömt.

Die gemessene Intensität am Detektor ist während der Ausgasung nicht konstant – auf die gemessenen Isotopenverhältnisse <sup>190</sup>Os/<sup>192</sup>Os und <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os hat dies jedoch keinen Einfluss. Um eine mögliche Drift der Intensitäten zu erfassen, wurde am Beginn und am Ende einer Messerie, sowie nach jeder zweiten bis vierten Probe ein Osmiumstandard (nach Abschnitt 6.3) gemessen. Außerdem wurde nach jeder Probe das ICP-MS System gespült (durch Ausgasung H<sub>2</sub>O-gefüllter Gefäße), bis die Zählraten auf die Hintergrundwerte abgesunken waren. Die Intensitäten jeder Probe, jedes Standards und jeder Hintergrundprobe wurden während 15 aufeinanderfolgenden Wiederholungen mit den in Tabelle 2.1 angegebenen Messzeiten aufgezeichnet.

### 6.6.3 Ruthenium, Palladium, Rhenium, Iridium und Platin

Die Messung der PGE-Isotope in den Probenlösungen erfolgt in mehreren Phasen, die nachfolgend beschrieben und in Abbildung 6.3 dargestellt sind:

1. Mit einer Tunelösung (Lösung mit  $^7\text{Li}$ ,  $^{89}\text{Y}$  und  $^{205}\text{Tl}$ ) werden vor den Messungen die gerätespezifischen Parameter zur Optimierung der Empfindlichkeit, des Hintergrundsignals u.a.m. justiert.
2. Anschließend wird das System mit 0,1 mol/L HCl solange gespült, bis die Intensitäten auf die Hintergrundwerte abgesunken sind.
3. Ohne an die chromatographische Säule gekoppelt zu sein, werden die Intensitäten des PGE-Standards (hergestellt nach Abschnitt 6.4) für ca. 6 Minuten gemessen.
4. Die Probenzuführung wird abermals mit 0,1 mol/L HCl gespült.
5. Anschließend wird die chromatographische Säule vor der peristaltischen Pumpe mit der Probenleitung verbunden und der Hintergrund kontrolliert, indem 0,1 mol/L HCl über die Säule geleitet wird. Die Zählraten sollten dabei idealerweise unter 100 cps (counts per second) liegen. Geprüft wird dabei, ob eventuell vorhandene Verunreinigungen in der Säule oder im Probeneintragssystem das Hintergrundsignal nicht anheben.

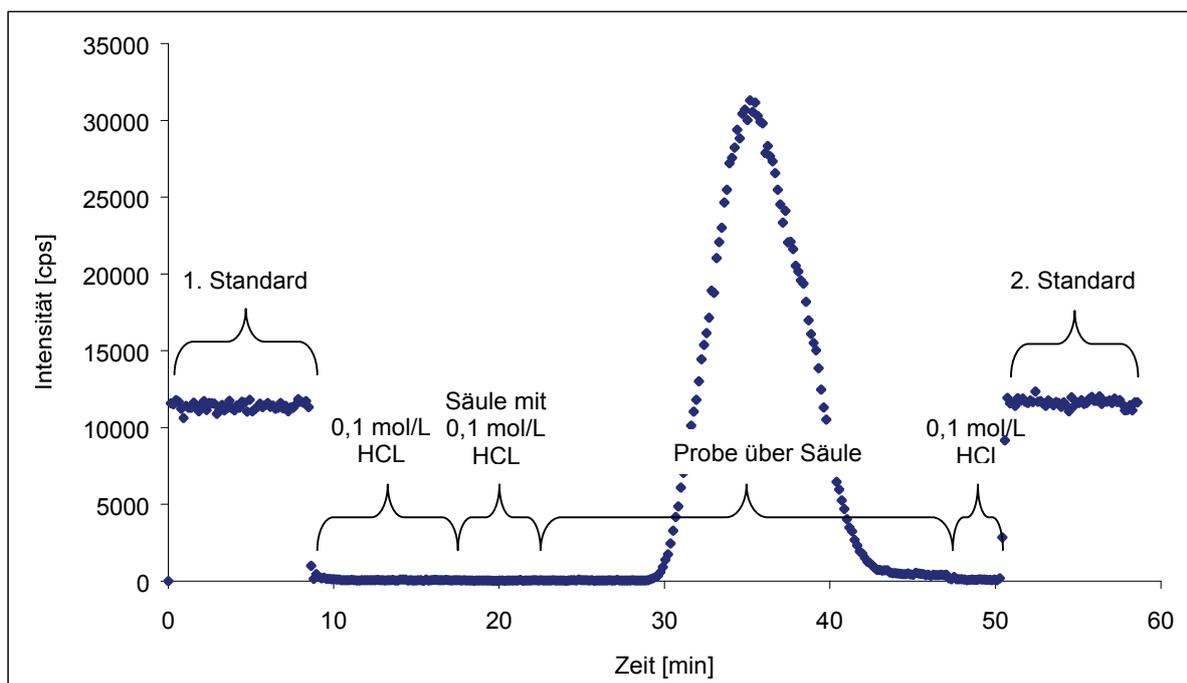


Abbildung 6.3: Chromatogramm einer  $^{198}\text{Pt}$ -Messung

6. Entspricht das Hintergrundsignal den Anforderungen, werden je nach erwarteter Konzentration 1-2 mL der Probenlösung mit einer Einweg-Pipettenspitze in die Probenschleife eingesaugt und diese wiederum an die Säule gekoppelt. Innerhalb von etwa 30 Minuten werden durch die nachströmende 0,1 mol/L HCl die PGE-Chlorokomplexe aus der Säule eluiert (Re liegt als Renat,  $[\text{ReO}_4^-]$  vor). Zusätzlich zu den PGE-Isotopen, werden die Isotope der häufigsten interferierenden Matrixelemente mitgemessen – in Tabelle 6.5 sind alle Isotope mit den entsprechenden Integrationszeiten angeführt.

7. Nach der Messung der Probe wird wieder mit 0,1 mol/L HCl gespült (3-5 Minuten).
8. Am Ende der Messprozedur wird abermals der PGE-Standard wie in Punkt 3 beschrieben gemessen. Mit den beiden Messungen des Standards wird die gerätebedingte Massendiskriminierung (engl. mass bias), die einer zeitlichen Änderung unterliegen kann, kontrolliert (siehe dazu Abschnitt 3.4.3).

Tabelle 6.5: Gemessene Isotope mit Integrationszeiten

Isotop	Integrationszeit [s]	Isotop	Integrationszeit [s]	Isotop <sup>a</sup>	Integrationszeit [s]
<sup>57</sup> Fe	0,0001	<sup>105</sup> Pd	0,8	<sup>185</sup> Re	0,5
<sup>60</sup> Ni	0,01	<sup>106</sup> Pd	0,5	<sup>186</sup> Os	1,0
<sup>63</sup> Cu	0,005	<sup>108</sup> Pd	0,3	<sup>187</sup> Os	4,0
<sup>68</sup> Zn	0,005	<sup>111</sup> Cd	0,5	<sup>188</sup> Os	3,0
<sup>75</sup> As	0,5	<sup>179</sup> Hf	0,01	<sup>190</sup> Os	0,5
<sup>85</sup> Rb	0,01	<sup>182</sup> W	0,01	<sup>192</sup> Os	2,0
<sup>86</sup> Sr	0,005	<sup>185</sup> Re	0,5		
<sup>89</sup> Y	0,005	<sup>191</sup> Ir	0,3		
<sup>90</sup> Zr	0,005	<sup>193</sup> Ir	0,8		
<sup>95</sup> Mo	0,01	<sup>194</sup> Pt	0,5		
<sup>99</sup> Ru	0,3	<sup>195</sup> Pt	0,5		
<sup>101</sup> Ru	0,8	<sup>198</sup> Pt	0,5		
<sup>102</sup> Ru	0,8	<sup>199</sup> Hg	0,5		
<sup>103</sup> Rh	0,5				

<sup>a</sup>gemessene Isotope bei der OsO<sub>4</sub>-Bestimmung

## 6.7 Auswertung der PGE Messungen

### 6.7.1 Osmium

Die Berechnung der Os-Konzentrationen wurde nach den folgenden Schritten in Microsoft® Excel ausgeführt:

1. Die aufgezeichneten Intensitäten (in cps) der in Tabelle 6.5 aufgelisteten Isotope werden, getrennt nach Probe, Standard und Hintergrundprobe, in entsprechende Microsoft® Excel Tabellenblätter exportiert.
2. Alle Intensitätswerte jeder Probe und jedes Standards werden auf ihren Hintergrund korrigiert, indem die Intensitäten der H<sub>2</sub>O-ausgegasten Hintergrundproben abgezogen werden.
3. Aus den korrigierten Werten können dann die Isotopenverhältnisse <sup>190</sup>Os/<sup>192</sup>Os und <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os sowohl für die Proben als auch für die Standards errechnet werden.
4. Um eine eventuelle Drift der Meßwerte zu berücksichtigen, werden die Isotopenverhältnisse der Standards auf die einzelnen Proben interpoliert.
5. Aus den jeder Probe zugeordneten Standardwerten werden durch Division mit den natürlichen Isotopenverhältnissen die K-Faktoren berechnet (siehe auch nächster Abschnitt).
6. Mit den korrigierten Isotopenverhältnissen können dann die Os-Gehalte der Proben nach Gleichung 5 in Abschnitt 3.4.1 berechnet werden.
7. Schließlich sind noch die Os-Gehalte der Blindproben zu berücksichtigen.

## 6.7.2 Ruthenium, Palladium, Rhenium, Iridium und Platin

Die Auswertung der während der Messungen vom Rechner des ICP-MS aufgezeichneten Chromatogramme (Abbildung 6.3 zeigt ein Beispiel) erfolgte in eigens kreierten Microsoft® Excel Tabellenblättern. Folgende Schritte ergaben die gesuchten PGE-Gehalte in den Bodenproben:

1. Die vom ICP-MS aufgezeichneten Intensitäten aller gemessenen Isotope (siehe Tabelle 6.5) werden in ein vorbereitetes Microsoft® Excel Tabellenblatt Export.
2. Im ersten Schritt werden die detektorbedingten Totzeiten korrigiert.
3. Da den Isotopen unterschiedliche Integrationszeiten zugeordnet sind, müssen die gemessenen Intensitäten auf cps normiert werden.
4. Für die Isotope  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$ ,  $^{198}\text{Pt}$  und  $^{102}\text{Ru}$  bestehen isobare Interferenzen von  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{108}\text{Cd}$ ,  $^{198}\text{Hg}$  bzw.  $^{102}\text{Pd}$ . Mit Hilfe der ebenfalls aufgezeichneten Intensitäten von  $^{111}\text{Cd}$  und  $^{199}\text{Hg}$  und deren natürlichen Isotopenhäufigkeiten werden die zuvor genannten PGE-Isotope korrigiert. So ergibt sich die korrigierte  $^{198}\text{Pt}$ -Intensität aus

$$\text{cps}[198] = \text{cps}[198] - \text{cps}[199] \cdot \frac{9,97}{16,87}. \text{ Die Korrektur der Cd-Isotope erfolgt analog.}$$

5. Aus den anschließend generierten Chromatogrammen werden Intervalle von ca. 2 Minuten direkt vor den PGE-Peaks ausgewählt. Die Intensitäten in diesen Intervallen werden gemittelt und als Hintergrundsignal von den Intensitäten innerhalb der PGE-Peaks abgezogen. In gleicher Weise wird der Hintergrund des zweiten PGE-Standards berücksichtigt, wobei hier ein Intervall unmittelbar vor dem Standard gewählt wird. Vom ersten PGE-Standard werden die selben Hintergrundsignale wie von den PGE-Peaks subtrahiert.
6. Aus den korrigierten Intensitäten werden die Isotopenverhältnisse  $^{101}\text{Ru}/^{99}\text{Ru}$ ,  $^{102}\text{Ru}/^{99}\text{Ru}$ ,  $^{108}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}/^{106}\text{Pd}$ ,  $^{106}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$ ,  $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$ ,  $^{193}\text{Ir}/^{191}\text{Ir}$ ,  $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$  und  $^{194}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$  berechnet und gegen die Messzeit aufgetragen. Aus den PGE-Peaks ergeben sich daraus mehr oder weniger ausgeprägte Plateaus, die für die weitere Auswertung herangezogen werden. Abbildung 6.4 veranschaulicht dies Anhand des 194/195-Massenverhältnisses. Die Auswahl der Plateauintervalle erfolgt händisch, da manche PGE durch Interferenzen gestört sind und in der Folge Plateaubereiche verzerrt werden können.
7. Durch die Auswahl entsprechender Meßbereiche vor und nach den PGE-Peaks werden die Isotopenverhältnisse der PGE-Standards ermittelt. Mit den gemittelten PGE-Verhältnissen der beiden Standards werden durch Division mit den entsprechenden natürlichen Isotopenverhältnissen sogenannte K-Faktoren errechnet, die den Massendiskriminierungseffekten Rechnung tragen.
8. Nach Division der Isotopenverhältnisse der Proben mit den K-Faktoren werden die PGE-Gehalte nach Gleichung 5 in Abschnitt 3.4.1 berechnet.
9. Letztendlich sind noch die PGE-Werte der gemessenen Blindproben zu berücksichtigen, welche ebenfalls in der beschriebenen Weise ausgewertet worden sind.

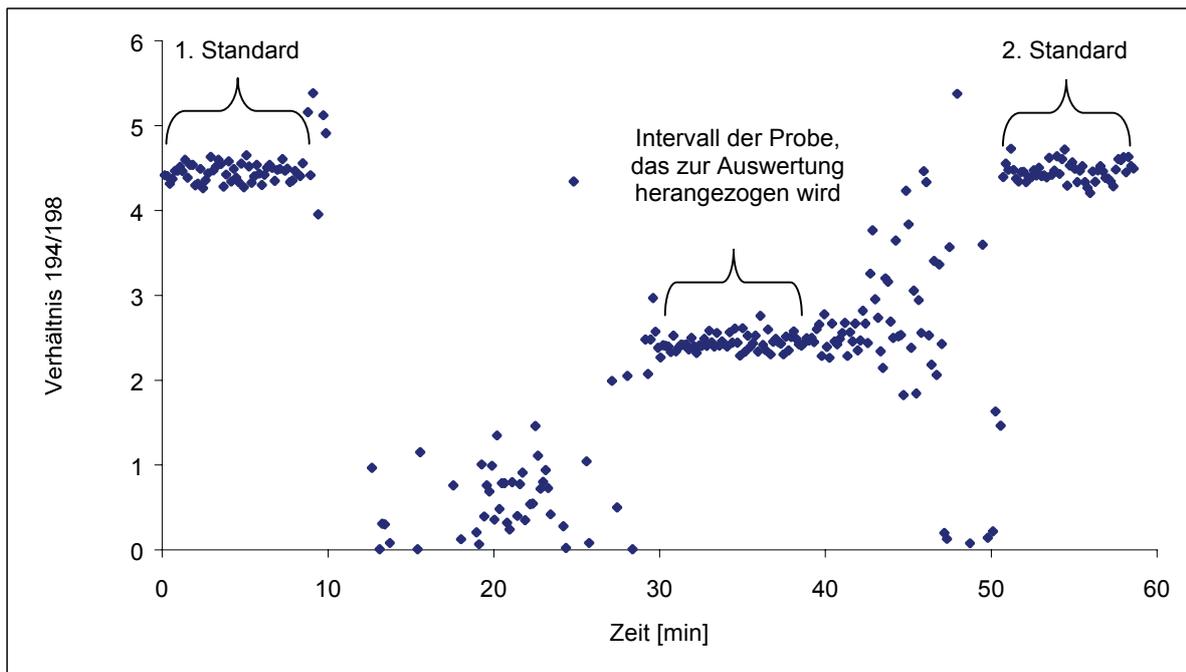


Abbildung 6.4: Berechnetes Isotopenverhältnis  $^{194}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$

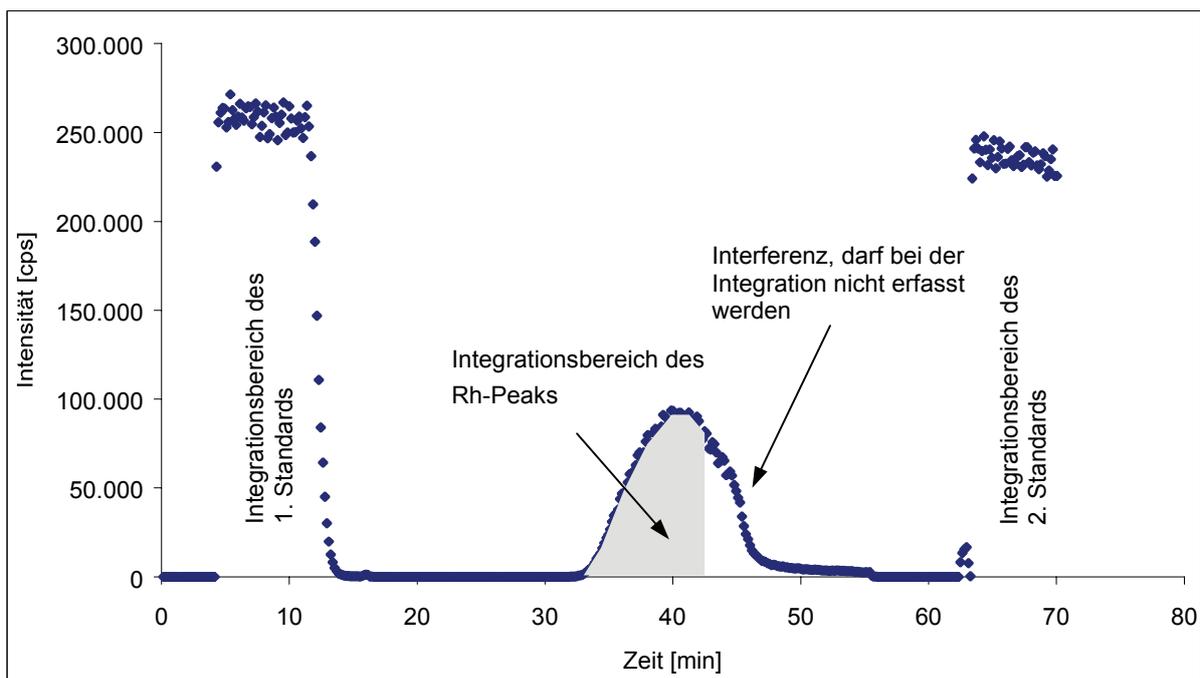


Abbildung 6.5: Auswahl der Integrationsbereiche für die Berechnung der Rh-Gehalte

### 6.7.3 Rhodium

Da Rhodium monoisotopisch und über die Isotopenverdünnungsanalyse nicht bestimmbar ist, wurde die Rh-Konzentration über die Peakfläche ermittelt. Dabei wird angenommen, dass die Wiederfindung von Rh gleich ist, wie für die restlichen PGE. Diese Annahme erlaubt die Bestimmung von Rh, indem dessen Peakfläche zu den Peakflächen der anderen PGE in Beziehung gesetzt wird, die anderen PGE also die Rolle interner Standards übernehmen. Zu bedenken ist noch die unterschiedliche Empfindlichkeit von Rh, die über die Integration der

Zählraten der PGE-Standards, die vor und nach der Probe gemessen werden, berücksichtigt wird (siehe Abbildung 6.5). Bei der Wahl von  $^{105}\text{Pd}$  als internen Standard errechnet sich die Stoffmenge von Rh wie folgt:

$$\text{Rh}_{\text{Stoffmenge}} = \text{Rh}_{\text{Zählereignisse}} \cdot \frac{{}^{105}\text{Pd}_{\text{Stoffmenge}}}{{}^{105}\text{Pd}_{\text{Zählereignisse}}} \cdot \frac{\frac{{}^{105}\text{Pd}_{\text{Zählereignisse,Standard}}}{{}^{105}\text{Pd}_{\text{Stoffmenge,Standard}}}}{\frac{\text{Rh}_{\text{Zählereignisse,Standard}}}{\text{Rh}_{\text{Stoffmenge,Standard}}}}$$

## 6.8 Bestimmung der begleitenden Schwermetalle

Die Konzentrationen der begleitenden Schwermetalle wurden am Umweltbundesamt in Wien nach den folgenden Methoden gemessen:

- Cd mit GF-AAS (SIMAA 6000 von Perkin-Elmer) in Anlehnung an DIN EN ISO 5961
- Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V und Zn mit ICP-OES (Optima 3000 DV von Perkin-Elmer) in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 11885
- Sb mit FI-FU-AAS (AA 800 mit FIMS 400 von Perkin-Elmer) in Anlehnung an die Empfehlungen des Geräteherstellers
- Hg mit HG-AAS (FIMS 400 von Perkin-Elmer) in Anlehnung an ÖN EN 1483

Sämtliche Probenlösungen wurden anhand den am UBA üblichen Standardkalibrationsverfahren gemessen und die Ergebnisse mittels Standardwiederfindungsproben, zertifizierten Referenzmaterialien und kontinuierlichen Qualitätskontrollmessungen von Standardlösungen validiert.

## 6.9 Bestimmung von Cer (Lanthaniden)

Ein möglicher anthropogener Eintrag von Cer –  $\text{CeO}_2$  ist Bestandteil der Katalysatorbeschichtung – wurde über eine Anomalie in der natürlichen Verteilung der Lanthaniden untersucht. Die Vorbereitung und Analyse der Proben erfolgte anhand der von Meisel et al. beschriebenen Methode (Meisel et al., 2002). Dazu wurden in einem ersten Schritt die gemahlten Proben bei  $450^\circ\text{C}$  verascht, um organische Bestandteile, die bei der nachfolgenden Prozedur unerwünscht sind, zu zersetzen. Nach der Methode von Meisel et al. werden die Proben mit Natriumperoxid ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) bei  $480^\circ\text{C}$  gesintert und anschließend mit HCl in Lösung gebracht. Die Lanthaniden werden dann nach einem Standardadditionsverfahren am ICP-MS gemessen.

## 7 Ergebnisse

### 7.1 Platingruppenelemente

#### 7.1.1 Verfahrensblindwerte

Blindwerte hängen in erster Linie von der Reinheit der verwendeten Reagenzien ab. Die PGE-Werte aller Blindproben, die während des Meßzeitraumes analysiert wurden, lagen im Bereich <10 bis 52 pg/g, wobei die höchsten Werte für Platin gemessen wurden. Die aus den Mittelwerten errechneten Bestimmungs- und Nachweisgrenzen, ermittelt nach den Kriterien  $\bar{x} + 10\text{-s}$  bzw.  $\bar{x} + 3\text{-s}$ , sind in Tabelle 7.1 ersichtlich. Mit den in diesem Verfahren eingesetzten Materialien (hochreine Reagenzien, Gefäße und Laborutensilien aus Quarzglas, Teflon und PFA) sind also reproduzierbar niedrige Blindwerte gewährleistet.

Tabelle 7.1: Absolute Gehalte der Blindproben

Analyse	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt
1	-0,002	-	-0,001	0,000	0,001	-0,004	0,052
2	-0,011	-	0,002	-0,004	0,002	-0,010	0,014
3	0,009	-	0,004	0,004	-	0,005	0,023
4	-0,003	-	-0,001	-0,005	-0,001	-0,006	0,001
5	-0,011	-	-0,004	0,002	-0,001	-0,012	0,005
6	-0,006	-	0,002	0,002	0,001	-0,012	0,008
7	-0,006	-	-0,004	-0,003	0,001	-0,014	0,019
8	-0,006	-	0,009	0,002	0,001	-0,009	0,011
Mittelwert	-0,005	-	0,001	0,000	0,001	-0,008	0,017
Stabw.	0,006	-	0,005	0,003	0,001	0,006	0,016
Rel. Stabw. [%]	135	-	450	826	185	75	95
Bestimmungsgrenze	0,058	-	0,046	0,031	0,012	0,050	0,176
Nachweisgrenze	0,014	-	0,015	0,009	0,004	0,010	0,064

Werte in [ng]

#### 7.1.2 Referenzmaterialien

Die zertifizierten Referenzmaterialien BCR-723 und WGB-1 wurden analysiert, um die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen kontrollieren und bestätigen zu können. Beide Materialien wurden in gleicher Weise wie die Bodenproben behandelt und analysiert – die Messergebnisse sind in Tabelle 7.2 und Tabelle 7.3 aufgelistet. Die Messwerte für Pt, Pd und Rh in BCR-723 und WGB-1 stimmen gut mit den entsprechenden zertifizierten Daten überein. Die Auswertung von Rh im BCR-723 war bei mehreren Messungen problematisch, was mit der geeigneten Wahl des internen Standards und dem Verfahren (vor allem das Wiederauflösen des Rückstandes nach dem Eindampfen) in Zusammenhang stand. Dennoch zeigen die geringen Standardabweichungen von Pt und Pd gute Homogenität dieses Referenzmaterials.

Tabelle 7.2: PGE-Konzentrationen im Referenzmaterial BCR-723, HPA-Aufschluß

Analyse	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt
1	0,59	12,5	4,66	6,61	0,48	0,25	81,5
2	1,26	-	4,24	6,57	0,45	1,57	82,2
3	0,64	12,7	4,83	6,65	-	0,33	82,2
4	1,05	-	4,37	6,62	0,46	0,27	82,1
5	0,71	10,3	4,48	6,79	0,46	0,24	84,1
Mittelwert	0,85	11,8	4,52	6,65	0,46	0,53	82,4
Stabw.	0,29	1,4	0,23	0,09	0,01	0,58	1,0
Rel. Stabw. [%]	35	11	5,2	1,3	2,3	109	1,2
Mittelwert lt. Zertifikat	-	12,80	6,00	-	-	-	81,30
Stabw. lt. Zertifikat	-	± 1,20	± 1,80	-	-	-	± 3,30

Werte in [ng/g]

Tabelle 7.3: PGE-Konzentrationen im Referenzmaterial WGB-1, HPA-Aufschluß

Analyse	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt
1	0,16	0,17	13,1	1,14	0,54	0,19	5,50
2	0,15	0,20	10,2	1,20	0,65	0,21	4,01
3	0,12	0,23	13,2	1,21	-	0,22	-
4	0,15	0,30	17,8	1,17	0,61	0,21	5,58
Mittelwert	0,14	0,20	12,2	1,18	0,59	0,20	4,75
Stabw.	0,02	0,03	1,70	0,04	0,08	0,01	1,06
Rel. Stabw. [%]	15	16	14	3,4	13	7,2	22
Mittelwert lt. Zertifikat	0,30	0,32	13,90	-	-	0,33	6,10
Stabw. lt. Zertifikat	-	-	± 2,10	-	-	-	± 1,60

Werte in [ng/g]

Tabelle 7.4: PGE-Konzentrationen im Lungau, Stadtpark Wien und Graz

Probenbezeichnung	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt
Wi-Spa-XX-1	0,08	0,14	1,12	0,86	0,08	0,14	2,56
Wi-Spa-XX-2	0,02	0,03	0,83	1,03	0,08	0,08	1,13
St-Gra-XX-1	0,04	0,15	0,66	0,20	0,03	0,06	0,85
St-Gra-XX-2	0,01	0,05	0,94	0,17	0,03	0,14	0,61
Sa-Lun-XX-1	0,02	0,04	0,36	0,13	0,04	0,04	0,28
Sa-Lun-XX-2	0,03	0,05	0,29	0,24	0,09	0,03	0,16 <sup>a</sup>

Werte in [ng/g], a...unterhalb Bestimmungsgrenze, größer als Nachweisgrenze

### 7.1.3 Lungau

Der Probenahmestandort im Lungau wurde als unbelasteter Referenzstandort gewählt. Die PGE-Gehalte in beiden beprobten Bodenschichten liegen, wie Tabelle 7.4 verdeutlicht, im Bereich der von Wedepohl, 1995 angegebenen durchschnittlichen Hintergrundkonzentrationen in der obersten Erdkruste. Mit den gemessenen Gehalten kann daher das Gebiet im oberen Murtal wie erwartet als unbelastet angesehen werden.

### 7.1.4 Stadtparks Wien und Graz

Die Bodenproben sowohl des Stadtparks Wien als auch des Stadtparks Graz ergaben PGE-Gehalte, die mit jenen des Referenzstandortes Lungau vergleichbar sind – also im Bereich der geogenen Hintergrundkonzentrationen liegen. Während Pt, Pd und Rh Werte bis etwa ein ng/g erreichen, liegen die Gehalte von Ru, Os und Ir im unteren pg/g-Bereich; lediglich der Stadtpark Wien weist in der ersten Tiefenstufe mit 2,6 ng/g bzw. 1,1 ng/g leicht erhöhte Pt- und Pd-Gehalte auf. Diese Ergebnisse schließen also PGE-Einträge in urbane Böden trotz der hohen Verkehrsdichten und den Städte-typischen Fahrmodi aus. Erklärt werden kann dies dadurch, dass katalysatorbürtige Partikel, sofern sie nicht in unmittelbarer Straßennähe deponiert werden, durch Baum- und Strauchgewächse entlang vieler städtischer Grünflächen ausgekämmt und an einer weiteren Ausbreitung gehindert werden.

### 7.1.5 Straßennahe Böden

Die PGE-Konzentrationen in den untersuchten straßennahen Böden zeigen ein sehr differenziertes Bild. Wurden an der A14 bei Rankweil, der S36 bei Knittelfeld und an der Südost-Tangente Pt-, Pd- und Rh-Gehalte bis zu 134 ng/g, 25 ng/g bzw. 13 ng/g gemessen, so lagen die entsprechenden Konzentrationen am Brennersee und an der A9 im Liesingtal nur geringfügig über dem geogenen Hintergrund. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 7.5 aufgelistet und in Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2 in Abhängigkeit vom Abstand zur Fahrbahn graphisch dargestellt (detaillierte Meßergebnisse siehe Anhang A.4).

Einige der Proben, besonders von der A14 und A23, erwiesen sich als sehr inhomogen. Aufgrund dessen wurden je ca. 50 g dieser Proben gemahlen, nochmals intensiv durchmischt und analysiert, wodurch die Inhomogenitäten weitestgehend ausgeglichen werden konnten.

### 7.1.6 Rankweil A14

Die höchsten in dieser Studie gemessenen PGE-Gehalte wurden in den Bodenproben des Standortes Rankweil festgestellt. Die Konzentrationen in der obersten Bodenschicht liegen in unmittelbarer Straßennähe bei 134 ng/g Pt, 25 ng/g Pd bzw. 13 ng/g Rh und sinken innerhalb der ersten 10 m vom Fahrbahnrand in den Bereich des geogenen Hintergrundes ab. Besonders markant sind die fast unverändert hohen Pt-, Pd- und Rh-Gehalte in der 2. Tiefenstufe und die starke Abnahme zur 2 m-Probe in beiden Bodenschichten. Diese Charakteristik dürfte mit dem in diesem Bereich sehr lockeren, sandigen Boden zusammenhängen, der ein rasches Einsickern von Niederschlagswasser bis zur darunterliegenden, festen

Bodenschicht erlaubt. Verglichen mit den untersuchten Standorten an der S36 und der A23 liegen in Rankweil die Gehalte katalysatorbürtiger PGE weit höher, trotz des im Vergleich zur A23 geringeren Verkehrsaufkommens. Zu erklären ist dies einerseits dadurch, dass die Proben sehr nahe der Fahrbahn geworben werden konnten (etwa 0,2 m) und dass andererseits der beprobte Autobahnabschnitt lange vor der Einführung der Katalysatorpflicht errichtet wurde, womit die gesamte Akkumulation der PGE seit 1987 erfasst werden konnte. Neben der Ablagerung luftgetragener Partikel ist wahrscheinlich auch ein erheblicher Anteil des PGE-Eintrags auf einsickernde Straßenabwässer zurückzuführen. Die Niederschläge sind im westlichen Österreich mit etwa 1200 mm jährlich wesentlich höher als im weiter östlich liegenden Bundesgebiet, was natürlich auch den Straßenabfluß entsprechend erhöht. Diese Erklärung scheint einsichtig, da die extrem hohen PGE-Werte nur in unmittelbarer Straßennähe auftreten. Schließlich könnten die zahlreichen, durch den exzessiven Wintertourismus verursachten Verkehrsstaus vor dem Ambergtunnel (auf der entgegengesetzten Richtungsfahrbahn) zu erhöhten PGE-Gehalten im Boden beitragen. Verkehrsstaus bewirken durch ungünstige Betriebsbedingungen der Kfz-Motoren übermäßige Emissionen (Schafer and Puchelt, 1998). Ruthenium, Os und Ir zeigen zwar ebenfalls ein mit Abstand und Tiefe abnehmendes Verteilungsmuster, ihre Gehalte übersteigen jedoch kaum 1 ng/g. Alle drei PGE zeigen gegenüber dem geogenen Hintergrund leicht erhöhte Werte, was auf einen verkehrsbedingten Einfluß schließen läßt – Ir wird seit jüngster Zeit ebenfalls in Katalysatoren japanischer Automobilhersteller eingesetzt (Merget and Rosner, 2001). Schließlich sind die deutlichen Anreicherungen von Re zu erwähnen, die bei keinem anderen Standort anzutreffen waren (natürliche Gehalte von Re liegen bei 0,4 ng/g (Wedepohl, 1995)). Zwar folgt hier Re dem bekannten Verteilungsmuster, ob dessen Ursache jedoch in Emissionen vom Straßenverkehr liegt kann zur Zeit nicht beurteilt werden.

### **7.1.7 Brennersee A13**

Konträr zum Verteilungsmuster der Kfz-emittierten PGE an der A14 liegen die Gehalte im straßennahen Boden der A13 am Brennersee nur minimal über dem geogenen Hintergrund. Die höchsten Gehalte wurden für Pt mit 5,6 ng/g in der 2. Tiefenstufe direkt neben der Fahrbahn gemessen – das einzige PGE, für das auch ein lateral abnehmender Trend feststellbar war. Alle anderen PGE liegen in Konzentrationsbereichen, die kein eindeutiges Verteilungsmuster erkennen lassen. Grund dafür ist die Erneuerung der beprobten Böschung im Zuge umfangreicher Bauarbeiten im Jahr 1998. Die hier ermittelten Daten repräsentieren also nur die Belastung der letzten vier Jahre. Darüber hinaus ist der Abfluß der Straßenabwässer und damit auch der katalysatorbürtigen Partikel durch Randsteine behindert, was den PGE-Eintrag zusätzlich vermindern dürfte.

### **7.1.8 Liesingtal A9**

Die gemessenen PGE-Gehalte am Standort Liesingtal sind mit jenen an der A13 vergleichbar. Auch hier ist Pt mit Gehalten bis zu 3,3 ng/g nur unwesentlich angereichert, zeigt aber ebenfalls mit zunehmendem Abstand zu Fahrbahn abnehmende Tendenz, wobei der geogene Hintergrund bereits nach etwa 3-4 m vom Straßenrand erreicht wird. Für Pd und Rh kann nur eine geringfügige Akkumulation festgestellt werden. Diese unerwartet niedrigen Konzent-

rationen sind höchstwahrscheinlich auf drei Faktoren zurückzuführen: Zum Ersten liegen die straßennahen Probenahmestellen, bedingt durch die ungünstige Bodenbeschaffenheit, erst in einem Abstand von etwa 1,8 m zur Fahrbahn. Zweitens ist das Verkehrsaufkommen auf der A9 um ein Viertel geringer als auf der A14 oder S36, wo weit höhere PGE-Gehalte gemessen wurden. Schließlich wurde der Probenahmestandort an jenem Autobahnabschnitt gewählt, der erst 1993 für den Verkehr freigegeben worden ist. Die Proben repräsentieren also nur neun Jahre katalysatorbedingte PGE-Exposition. Die Platingruppenelemente Ru, Os und Ir liegen in Konzentrationsbereichen, wie sie am Referenzstandort Lungau gemessen wurden, also im Bereich des gegebenen Hintergrundes.

Tabelle 7.5: PGE-Konzentrationen in straßennahen Böden, Zusammenfassung

Probenbezeichnung	Abstand [m]	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt	n
St-Lie-00-1	1,75	0,14	0,30	1,29	0,10	0,17	0,10	3,27	1
St-Lie-00-2	1,75	0,06	0,07	0,59	0,12	0,09	0,08	1,35	1
St-Lie-02-1	3,75	0,22	0,24	1,13	0,15	0,16	0,21	1,14	1
St-Lie-02-2	3,75	0,05	0,66	0,66	0,17	0,09	0,04	0,42	1
St-Lie-10-1	11,50	0,10	0,07	0,52	0,10	0,13	0,00	0,56	1
St-Kni-00-1	0,45	0,79	3,15	6,77	0,96	-	0,44	32,4	1
St-Kni-00-2	0,45	5,77	1,19	1,97	0,53	2,36	0,89	25,6	1
St-Kni-02-1	2,55	0,15	1,88	1,54	0,23	0,14	0,09	12,7	1
St-Kni-02-2	2,55	0,79	0,18	2,28	0,22	1,03	0,29	1,57	1
St-Kni-10-1	10,50	0,12	0,16	0,90	0,05	0,08	0,12	1,13	1
Vo-Ran-00-1	0,20	0,89	14,2	21,2	9,80	0,25	1,1	134	2
Vo-Ran-00-2	0,20	0,29	15,5	24,5	5,41	0,07	0,15	102	2
Vo-Ran-02-1	2,20	0,07	1,11	1,57	2,18	-	0,11	9,14	1
Vo-Ran-02-2	2,20	0,01	0,37	0,91	1,35	0,03	0,04	3,62	1
Vo-Ran-10-1	10,20	0,02	0,48	0,79	0,28	0,03	-	2,89	1
Ti-Bre-00-1	0,50	0,10	0,53	1,68	0,42	0,09	0,18	4,02	2
Ti-Bre-00-2	0,50	0,08	0,64	1,82	1,18	0,05	0,09	5,60	1
Ti-Bre-02-1	1,95	0,04	0,37	1,37	0,36	0,06	0,08	2,45	1
Ti-Bre-02-2	1,95	0,03	0,21	1,61	0,36	-	0,08	1,63	1
Ti-Bre-10-1	8,50	0,18	0,39	2,41	0,35	0,08	0,14	1,91	1
Wi-Sot-00-1	0,65	0,55	3,47	6,00	0,88	0,04	0,09	38,9	2
Wi-Sot-00-2	0,65	0,10	0,18	1,13	0,65	0,04	0,24	2,01	2
Wi-Sot-02-1	2,65	0,23	2,74	6,41	0,71	0,04	0,18	27,2	2
Wi-Sot-02-2	2,65	0,23	0,39	0,86	1,22	0,08	0,11	6,78	2
Wi-Sot-10-1	6,50	0,07	0,79	1,75	0,78	0,06	0,10	7,04	1

Werte in [ng/g], bezogen auf Bodenfraktion <2 mm, getrocknet bei 105°C

### 7.1.9 Knittelfeld S36

Ein Verteilungsmuster, das eindeutig durch den Straßenverkehr beeinflusst ist, zeigt sich am Probenahmestandort an der S36. Die PGE-Gehalte erreichen in unmittelbarer Fahrbahnnähe 32 ng/g Pt, 7 ng/g Pd bzw. 3 ng/g Rh, und fallen innerhalb von 10 m bis auf etwa 1 ng/g ab. Deutlich ist an diesem Standort auch die vertikale Abnahme, allerdings unterschreiten die Pt- und Pd-Konzentrationen in der 2. Tiefenstufe 1,6 ng/g bzw. 2,3 ng/g nicht. Wie in Rankweil

konnten auch in Knittelfeld die Proben sehr nahe der Fahrbahn entnommen werden, was mit höheren PGE-Werten einhergeht. Trotzdem und trotz vergleichbarer Verkehrszahlen liegen die Gehalte weit niedriger als in Rankweil. Möglicherweise werden durch geringeren Niederschlag weniger Ablagerungen von der Fahrbahn in den angrenzenden Boden geschwemmt und dort angereichert. Betreffend der restlichen PGE sind die erhöhten Gehalte für Ru und Os mit bis zu 5,8 ng/g bzw. 2,4 ng/g in der 2. Tiefenstufe bemerkenswert, welche wahrscheinlich auf das dortige Untergrundgestein (Serpentinit) zurückzuführen sind.

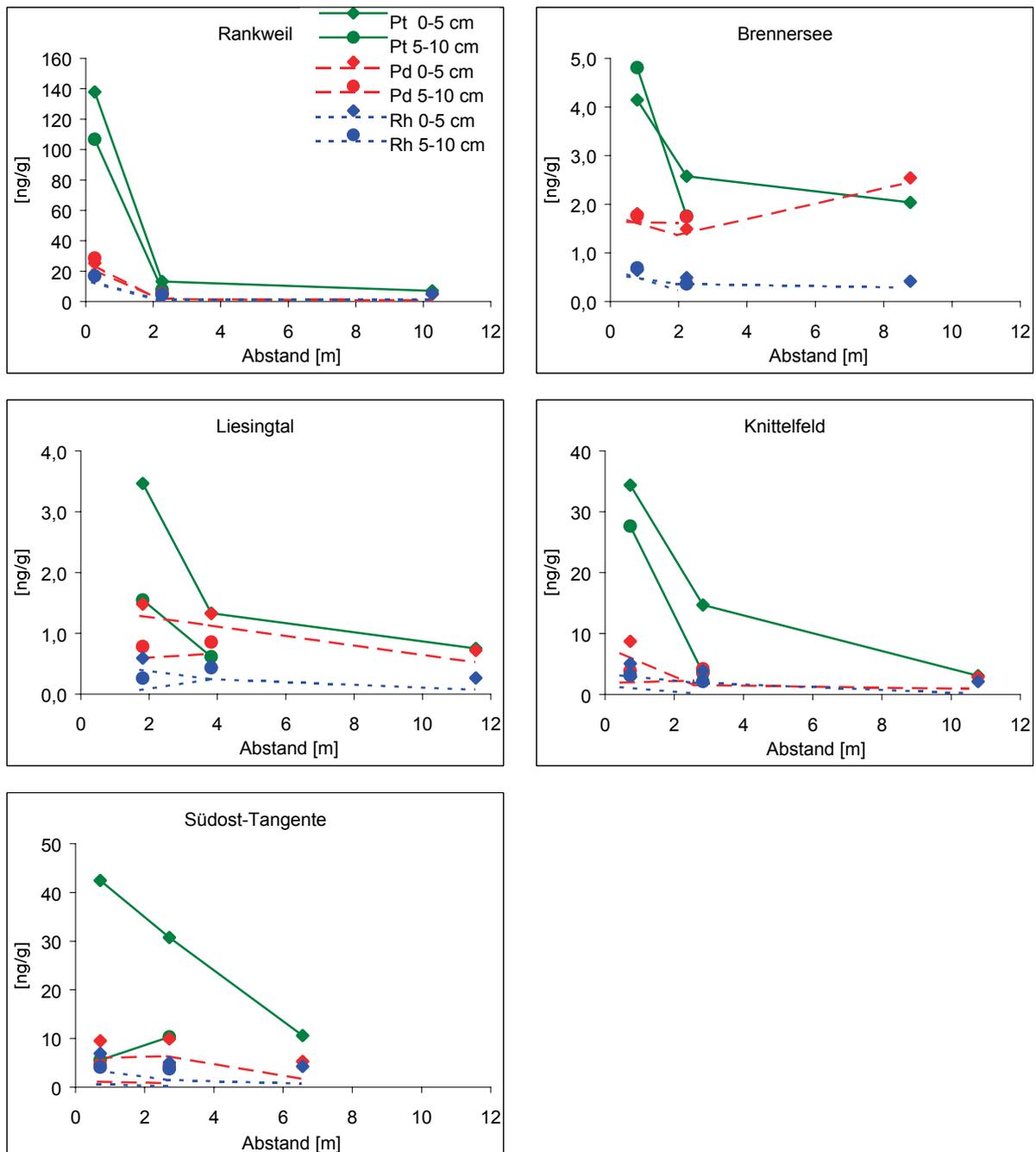


Abbildung 7.1: Laterale Verläufe von Pt, Pd und Rh der 1. und 2. Tiefenstufe

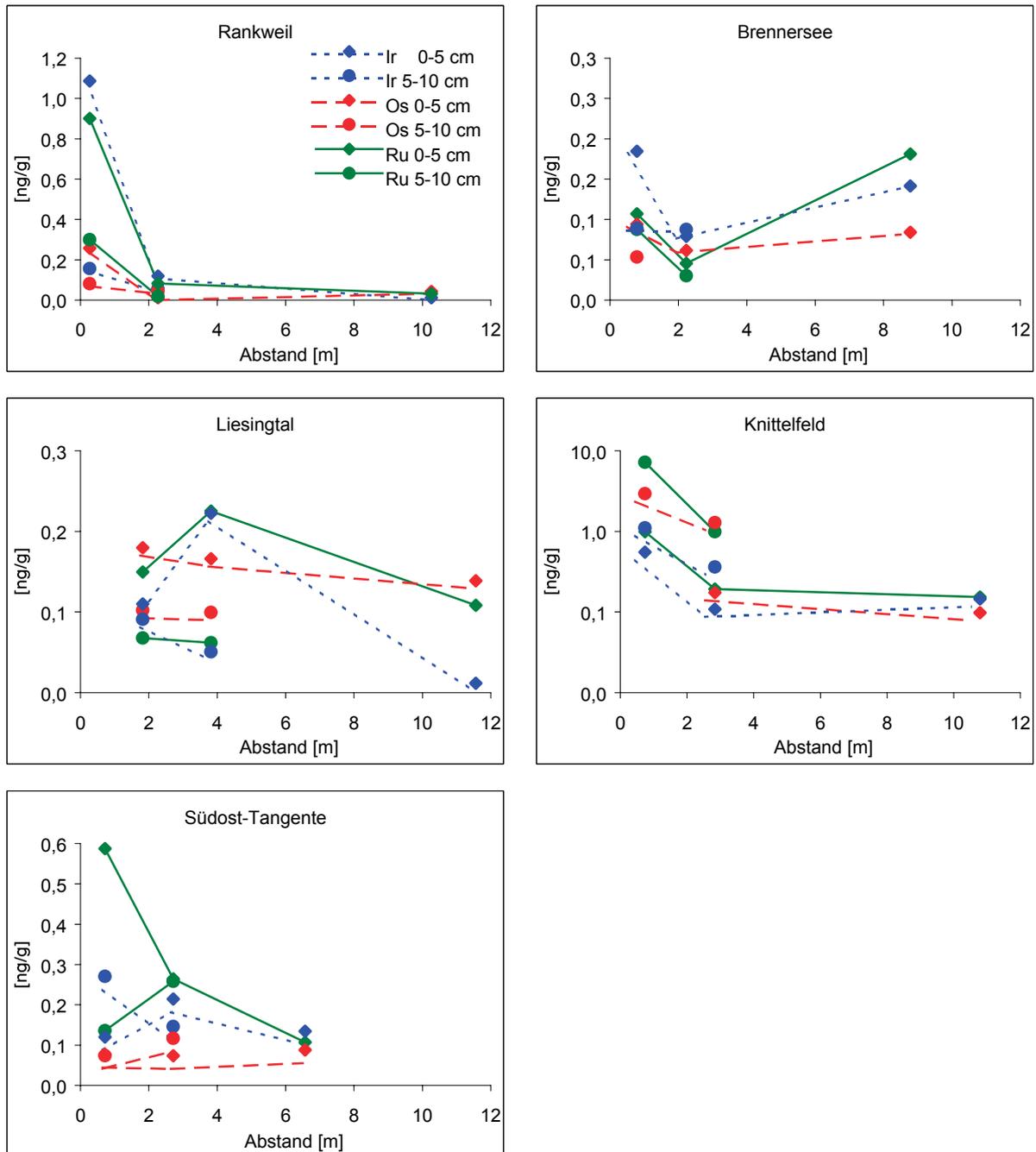


Abbildung 7.2: Laterale Verläufe von Ru, Os und Ir der 1. und 2. Tiefenstufe

### 7.1.10 Südost-Tangente A23

Verkehrsbedingte PGE-Anreicherungen können auch an der Südost-Tangente bei Favoriten nachgewiesen werden. In der obersten Bodenschicht direkt neben der Fahrbahn erreichen Pt, Pd und Rh Konzentrationen von 39 ng/g, 6 ng/g und 3,5 ng/g. Die Gehalte dieser Elemente sinken innerhalb der ersten 6 m vom Fahrbahnrand auf 7 ng/g, 1,8 ng/g bzw. 0,8 ng/g ab. Ebenso deutlich nehmen die Gehalte der genannten PGE mit der Tiefe ab, womit sich das bereits bekannte Verteilungsmuster ergibt. Insgesamt ist aber die PGE-Anreicherung im Vergleich zu den Standorten Rankweil und Knittelfeld angesichts der weit höheren Verkehrsdichte mit über 50.000 Kfz täglich nur mäßig. Die Proben wurden in der Nähe des Autobahnanschlusses Favoriten, im Endbereich der Autobahnauffahrt geworben. In diesem Abschnitt

ist durch die einmündende Auffahrt der Hauptverkehr etwa 5 m vom Fahrbahnrand entfernt, weiter als dies entlang eines freien Autobahnabschnittes der Fall ist. Offensichtlich wird der Großteil der emittierten PGE-Partikel bereits auf der Fahrbahn deponiert, was die relativ geringen Gehalte im angrenzenden Boden erklärt. Für die Elemente Ru, Os und Ir konnten keine erhöhten Werte ermittelt werden.

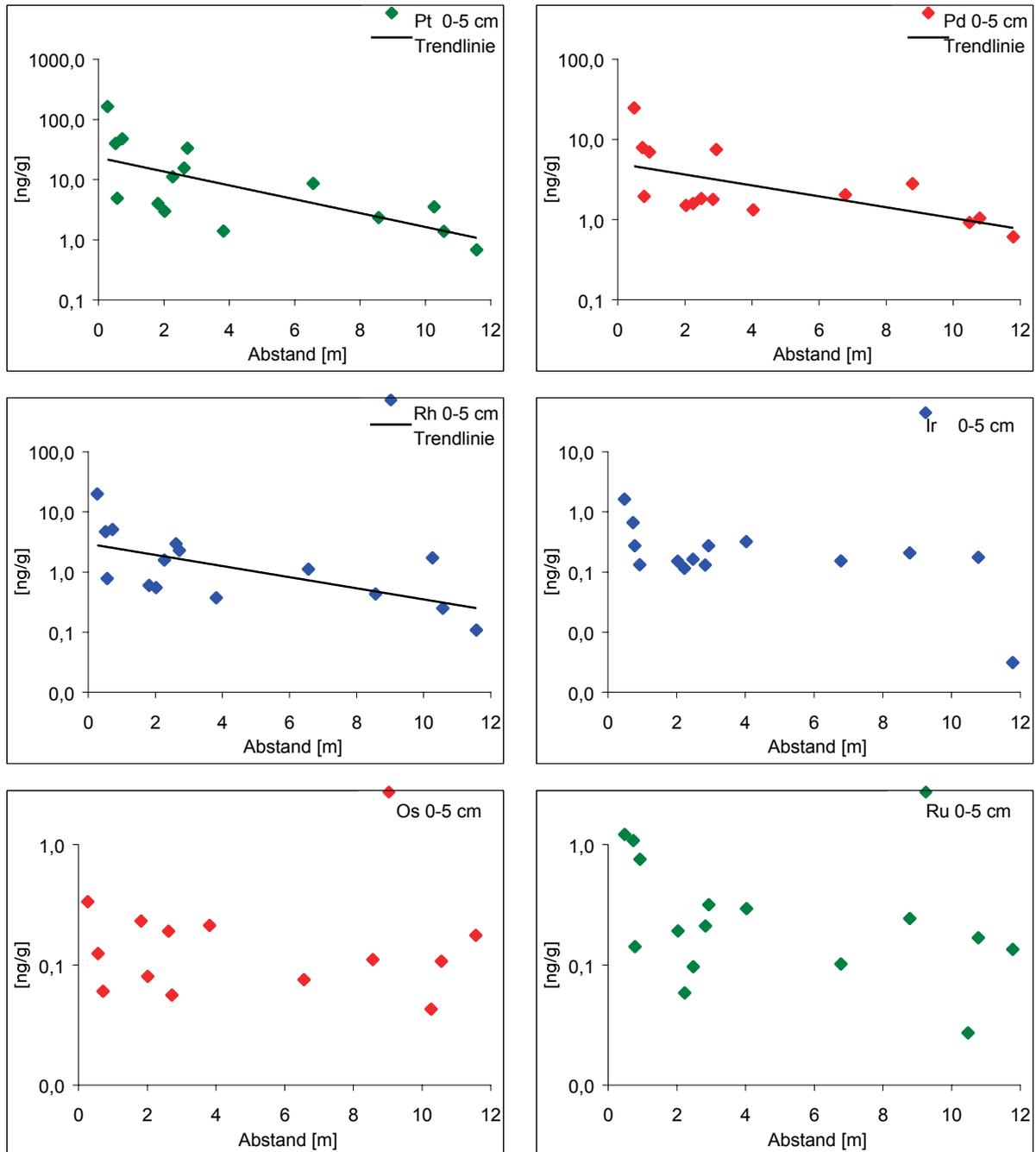


Abbildung 7.3: PGE-Konzentrationen gegliedert nach Element

Über das Volumen der Bodenproben (durch das Volumen des Stechzylinders vorgegeben), den Anteilen an Feinboden sowie den kumulierten, von katalysatorbestückten Kfz zurückgelegten Kilometern (siehe Abschnitt 2.3.2) lassen sich aus den PGE-Konzentrationen auch Flächenbelastungen errechnen. In Tabelle 7.6 sind für den Standort Rankweil die summier-

ten PGE-Immissionen seit der Einführung der Katalysatorpflicht und die Flächenbelastung für das Jahr 2000 angegeben.

Tabelle 7.6: Flächenbelastungen der PGE am Standort Rankweil

Abstand zur Fahr- bahn		Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
0,2 m	Gesamt	53	1.141	2.008	55	10.465
	Jahr 2000	5	111	195	5	1.018
2,2 m	Gesamt	4	73	123	8	642
	Jahr 2000	0	7	12	1	62

Werte in [ $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ]

Tabelle 7.7: Korrelation der PGE-Gehalte in den straßennahen Böden, 1. Tiefenstufe

	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt
Ru	1,00						
Rh	0,82	1,00					
Pd	0,86	0,98	1,00				
Re	0,68	0,94	0,92	1,00			
Os	0,58	0,59	0,56	0,63	1,00		
Ir	0,82	0,92	0,94	0,92	0,70	1,00	
Pt	0,84	1,00	0,99	0,94	0,58	0,92	1,00

Tabelle 7.8: Korrelation der PGE-Gehalte in den straßennahen Böden, 2. Tiefenstufe

	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt
Ru	1,00						
Rh	0,02	1,00					
Pd	-0,01	1,00	1,00				
Re	-0,07	0,95	0,95	1,00			
Os	0,96	-0,05	-0,06	-0,17	1,00		
Ir	0,97	0,03	0,01	-0,08	0,95	1,00	
Pt	0,18	0,99	0,98	0,93	0,09	0,17	1,00

Die bisherigen Ergebnisse zeigen deutlich den verkehrsbedingten Eintrag von Pt, Pd und Rh, wenn auch die Standorte Brennersee und Liesingtal nur geringfügige Anreicherungen aufweisen. Das für straßennahe Böden typische Verteilungsmuster konnte für Pt, Pd, Rh und ansatzweise auch für Ir bestätigt werden (siehe Abbildung 7.3). Diese Charakteristik spiegelt sich, wie Tabelle 7.6 und Tabelle 7.7 verdeutlichen, auch in den positiven Korrelationen dieser Elemente wider – Pt, Pd und Rh weisen in beiden Tiefenstufen und Ir in der 1. Tiefenstufe Korrelationskoeffizienten nahe eins auf. Osmium und Ru hingegen werden im Automobilbau nicht eingesetzt und zeigen in den Bodenproben weder erhöhte Werte noch eindeutige Korrelationen zu den anderen PGE. Vergleicht man weiters die PGE-Gehalte der älteren Autobahnabschnitte mit jenen am Brennersee und im Liesingtal, so weisen letztere doch erheblich niedrigere Werte auf, als aufgrund des erheblich gestiegenen Katalysatoreinsatzes zu erwarten wären. Schließlich ist auch keine direkte Beziehung zwischen den PGE-

Konzentrationen und den lokalen Verkehrsdichten erkennbar. Die Südost-Tangente mit dem 2,5-fachen Verkehrsaufkommen der A14 erreicht weniger als ein Viertel der dort anzutreffenden Pt-, Pd- und Rh-Konzentrationen.

Aus den ermittelten Konzentrationen wurden weiters die Pt/Pd-, Pt/Rh- und Pd/Rh-Verhältnisse errechnet, die zusätzlich Aufschluß über Herkunft und Mobilität der PGE geben sollten. Die Ergebnisse ergaben jedoch keine Werte, welche die typischen PGE-Verhältnisse im Automobilkatalysator widerspiegeln würden (siehe auch Abschnitt 2.3.2). Während die über alle straßennahen Proben gemittelten Pt/Pd- und Pd/Rh-Verhältnisse bei etwa 3 lagen, erreichte das Pt/Rh-Verhältnis einen Wert von 8,3 (Tabelle 7.9). Die Verhältnisse variieren zudem sehr stark von Probe zu Probe, was eine Beurteilung der unterschiedlichen Mobilität von Pt, Pd und Rh nicht ermöglicht. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass die PGE unterschiedlich mobil sind, sie könnten aber auch auf den Einfluß neuerer Katalysatortypen mit veränderten PGE-Verhältnissen zurückzuführen sein.

Tabelle 7.9: PGE-Verhältnisse in den straßennahen Böden

	Pt/Pd				Pt/Rh				Pd/Rh			
	Median	min.	max.	n	Median	min.	max.	n	Median	min.	max.	n
alle straßennahen Proben	2,9	0,6	13,1	25	8,3	1,8	21,9	25	2,9	0,7	12,1	25
Proben der 1. Tiefenstufe	3,7	0,8	8,3	15	7,8	2,5	11,5	15	3,2	0,7	8,4	15
Proben der 2. Tiefenstufe	2,6	0,6	13,1	10	8,7	1,8	21,9	10	2,8	1,7	12,1	10
Proben 00-1	4,8	2,4	6,5	5	10,1	7,8	11,5	5	2,2	1,6	3,3	5
Proben 02-1	4,2	1,0	8,3	5	6,7	4,6	9,6	5	3,7	0,8	4,6	5
Proben 10-1	1,3	0,8	4,0	5	6,8	2,5	9,5	5	5,4	0,7	8,4	5
Proben 00-2	2,9	1,8	13,1	5	13,4	8,1	21,9	5	2,9	1,7	8,7	5
Proben 02-2	1,0	0,6	7,9	5	8,4	1,8	18,9	5	2,7	2,3	12,1	5

## 7.2 Bodenkennwerte

Die Eigenschaften des Bodens haben wesentlichen Einfluß auf Mobilität und Anreicherung der untersuchten Platingruppenelemente. Aus diesem Grund wurden die Bodenkennwerte Bodenart, Leitfähigkeit, pH-Wert sowie TC, TOC und TIC jeder Probe ermittelt; die Ergebnisse sind in Anhang 0 aufgelistet.

Sandige Schluffe und sandige Lehme sind die Bodenarten, die am häufigsten in den untersuchten Proben anzutreffen waren; Böden mit hohem Tonanteil sind an keinem Standort vorhanden. Die elektrische Leitfähigkeit der Bodensuspensionen ist innerhalb der Standorte sehr variabel und liegt im Bereich 40-281  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , wobei die niedrigsten Werte am Referenzstandort Lungau und die höchsten an der Südost-Tangente gemessen wurden. Ein ähnliches Muster zeigen auch die pH-Werte: mit pH 5,5 liegen die Werte in den Proben aus dem Lungau im untersten Bereich, während im straßennahen Boden der Südost-Tangente im Mittel ein pH-Wert von 8,2 erreicht wird. Alle anderen Standorte weisen Boden-pH-Werte von

etwa 7,5 auf (Diese Daten wurden in wässrigen Aufschlämmungen ermittelt; die pH-Werte in Bodensuspensionen mit  $\text{CaCl}_2$  ergeben, wie in Anhang 0 ersichtlich, leicht höhere Werte.).

Der TC-Gehalt wurde mit Werten von 1,4% im Lungau bis 8,5% an der A13 ermittelt. Die starken Schwankungen zwischen den Proben der einzelnen Standorte gehen mit den unterschiedlichen Bodenarten einher. So weist der Boden in Rankweil direkt neben der Straße einen TC-Anteil von 7,7-8,5% auf, wobei Karbonate (TIC) etwa  $\frac{3}{4}$  dieses Anteils ausmachen. Im straßenfernen Boden hingegen wurden TC-Gehalte von 3,4-4,5% gemessen, mit nur geringen Anteilen anorganischen Ursprungs. Ähnliche Verhältnisse wurden auch in den straßennahen Proben der Südost-Tangente festgestellt, wenngleich der TIC-Anteil mit bis zu 3% die Werte an der A13 nicht erreicht. Bei allen anderen Böden einschließlich der Stadtparks Wien und Graz überwiegt der organische Anteil am Gesamtkohlenstoff. Am Standort Lungau liegt der TIC-Gehalt unter der Nachweisgrenze, was sich durch die fehlende Pufferkapazität des dortigen Bodens auch in einem geringeren pH-Wert äußert.

In Summe belegen die untersuchten Kennwerte einheitliche Bodeneigenschaften für die Standorte Knittelfeld, Brennersee und Liesingtal. Dagegen sind die straßennahen Böden in Rankweil und an der Südost-Tangente mit höherem Sandanteil und höherem TIC-Gehalt anders aufgebaut, was mit den hohen Pt- und Pd-Gehalten an diesen Standorten in Zusammenhang stehen dürfte.

### 7.3 Begleitende Schwermetalle

Parallel zu den PGE wurden die Bodenproben auf die Elemente Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V und Zn analysiert. Diese Schwermetalle gelangen durch Abrieb von Reifen und Bremsbelägen, durch Korrosion an Fahrzeugen sowie mit Auspuffabgasen in die Umwelt und werden in straßennahen Böden mehr oder minder angereichert.

Die Ergebnisse der Schwermetalluntersuchungen waren an den einzelnen Standorten sehr unterschiedlich (siehe Anhang A.6). Eindeutige, mit Abstand und Bodentiefe abnehmende Verteilungsmuster konnten, mit Ausnahme von Hg und V, nur an der S36 bei Knittelfeld festgestellt werden. Bei allen anderen Standorten sind die Verteilungsmuster nicht konsistent. Dennoch stellte sich heraus, dass die Elemente Cd, Cu, Pb, Sb und Zn bei allen Standorten mit zunehmendem Abstand von der Fahrbahn abnehmende Gehalte aufweisen und miteinander korrelieren, was auf verkehrsbedingte Emissionen zurückzuführen sein dürfte. Bemerkenswert ist, dass diese fünf Elemente auch im Stadtpark Graz und besonders im Stadtpark Wien wie in den straßennahen Böden angereichert sind. Die Gehalte an Cu, Pb und Zn im Stadtpark Wien und an den Probenahmestellen an der Südosttangente bewegen sich in den gleichen Größenordnungen, was auf Immissionen zusätzlicher, wahrscheinlich industrieller Emittenten hinweist. Konträr dazu wurden in Knittelfeld unverhältnismäßig hohe Konzentrationen an Cr, Ni und Co gemessen, dies ist wiederum auf den lokalen geologischen Untergrund zurückzuführen. Durch die Gegend St.Marein-Preg verläuft der sogenannte Speik-Komplex, der größtenteils aus Serpentin besteht und hohe Konzentrationen an Cr, Ni und Co aufweist. Im nahegelegenen Steinbruch in Preg wird dieses Gestein abgebaut –

die hohen Gehalte an Cr, Ni und Co in unmittelbarer Straßennähe könnten daher mit der Logistik dieses Abbaus in Zusammenhang zu stehen.

Für eine Beurteilung, inwieweit die PGE mit den begleitenden Schwermetallen korrelieren, sind nur die Standorte an der S36 bei Knittelfeld und an der A13 bei Rankweil geeignet, da nur diese die PGE-Anreicherung seit der Katalysatoreinführung repräsentieren und die begleitenden Schwermetalle nicht durch industrielle Immissionen überlagert sind. Platin, Pd und Rh in den Bodenproben aus Knittelfeld korrelieren sehr gut mit allen begleitenden Schwermetallen außer Hg und V – zeigen also ein identisches Verteilungsmuster und sind damit eindeutig auf Emissionen des Straßenverkehrs zurückzuführen (siehe Anhang A.8). In den Proben aus Rankweil hingegen sind solch eindeutige Beziehungen zwischen Pd und Sb bzw. Zn feststellbar. Die fehlende Korrelation dürfte hier jedoch in der andersartigen Bodenbeschaffenheit am Straßenrand begründet sein.

## 7.4 Cer (Lanthaniden)

Für die Analyse der Lanthaniden wurden die Proben des Standortes Rankweil herangezogen, da dort aufgrund der hohen PGE-Konzentrationen auch erhöhte Cer-Gehalte zu erwarten waren. Eine Cer-Anomalie, d.h. eine Abweichung von der charakteristischen, natürlichen Lanthaniden-Verteilung, konnte zwar bei den Proben in unmittelbarer Straßennähe festgestellt, aber nicht quantifiziert werden (siehe Abbildung 7.4). Der Grund dafür liegt in den hohen natürlichen Gehalten der Lanthaniden – in der obersten kontinentalen Erdkruste ist Ce mit 60 µg/g, La mit 30 µg/g vertreten (Wedepohl, 1995) –, die durch deponierte Partikel aus den Katalysatoren kaum erhöht werden.

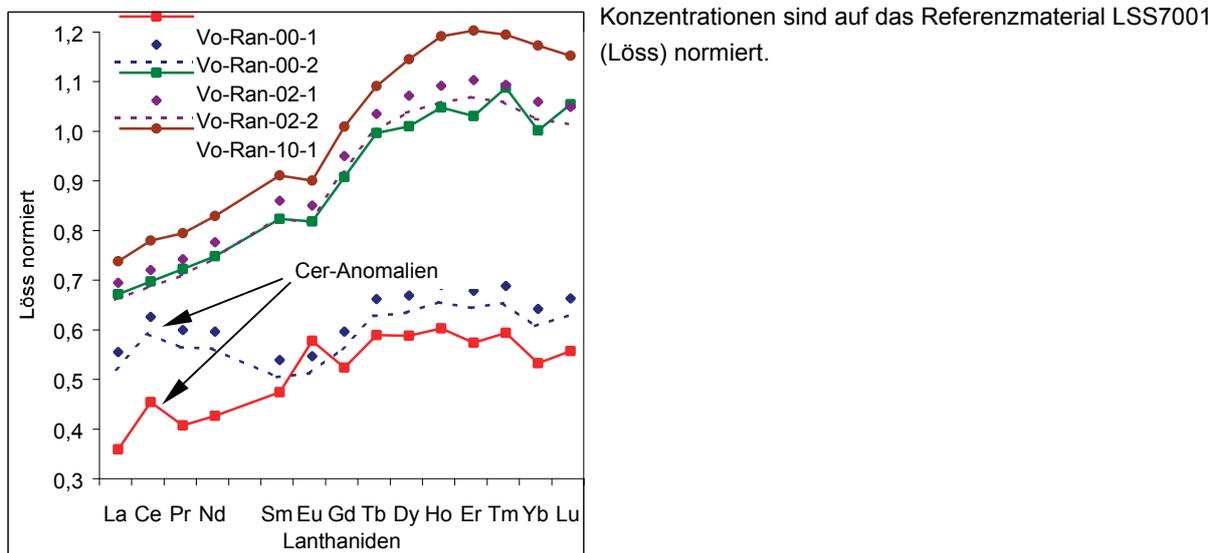


Abbildung 7.4: Lanthaniden-Verteilung am Standort Rankweil

In Anhang A.7 sind die gemessenen Konzentrationen der Lanthaniden für die Proben des Standortes Rankweil aufgelistet. Bemerkenswert sind die ersten beiden Proben, deren Lanthaniden-Gehalte niedriger als im weiter entfernten Boden sind. Diese Proben haben höhere Karbonatanteile, was gewisse Verdünnungseffekte mit sich bringt, da die Lanthaniden in Karbonaten kaum enthalten sind. Der Boden in unmittelbarer Straßennähe scheint

außerdem nicht aus der direkten Umgebung zu stammen, was mit ein Grund für die abweichenden Gehalte sein könnte.

## 7.5 Vergleich mit früheren Studien

Eine Gegenüberstellung der hier ermittelten Daten mit früheren Untersuchungen von Platingruppenelementen in straßennahen Böden ist nur bedingt möglich, da eine Vielzahl von Faktoren wie beispielsweise Verkehrsdichte, geographische und klimatische Bedingungen, Bodenbeschaffenheit und nicht zuletzt die angewendete Probenahmestrategie die ermittelten Gehalte beeinflussen. Dennoch ergibt sich mit den vergleichbaren Daten aus Tabelle 2.2 ein zumindest für die Standorte Rankweil, Knittelfeld und Südost-Tangente übereinstimmendes Bild. Alle diese Studien bestätigen sowohl erhebliche Anreicherungen in unmittelbarer Fahrbahnnähe als auch ein mit Abstand und Tiefe abnehmendes Verteilungsmuster der Pt-, Pd- und Rh-Gehalte.

Straßennahe Böden akkumulieren PGE über Jahre und Jahrzehnte und weisen daher gegenüber anderen Umweltmedien weit höhere Konzentrationen auf. Zum Vergleich wurden z.B. in Grasproben neben Autobahnen bis zu 7,7 ng/g Pt und < 0,5 ng/g Pd, in Grundwasser bis zu 38 ng/L Pt und in Regenwasser bis zu 75 ng/L Pt gemessen. Demgegenüber weist das Referenzmaterial SARM 7, ein Platinerz, Pt-, Pd- und Rh-Konzentrationen von 3740 ng/g, 1530 ng/g bzw. 240 ng/g auf (Hees et al., 1998).

## 7.6 Analytik

In diesem Abschnitt werden in erster Linie die beobachteten Interferenzerscheinungen und deren Auswirkungen auf die Meßergebnisse beschreiben. Ferner sollen die Ergebnisse der Proben, die mittels Mikrowelle und HPA aufgeschlossen wurden, miteinander verglichen werden.

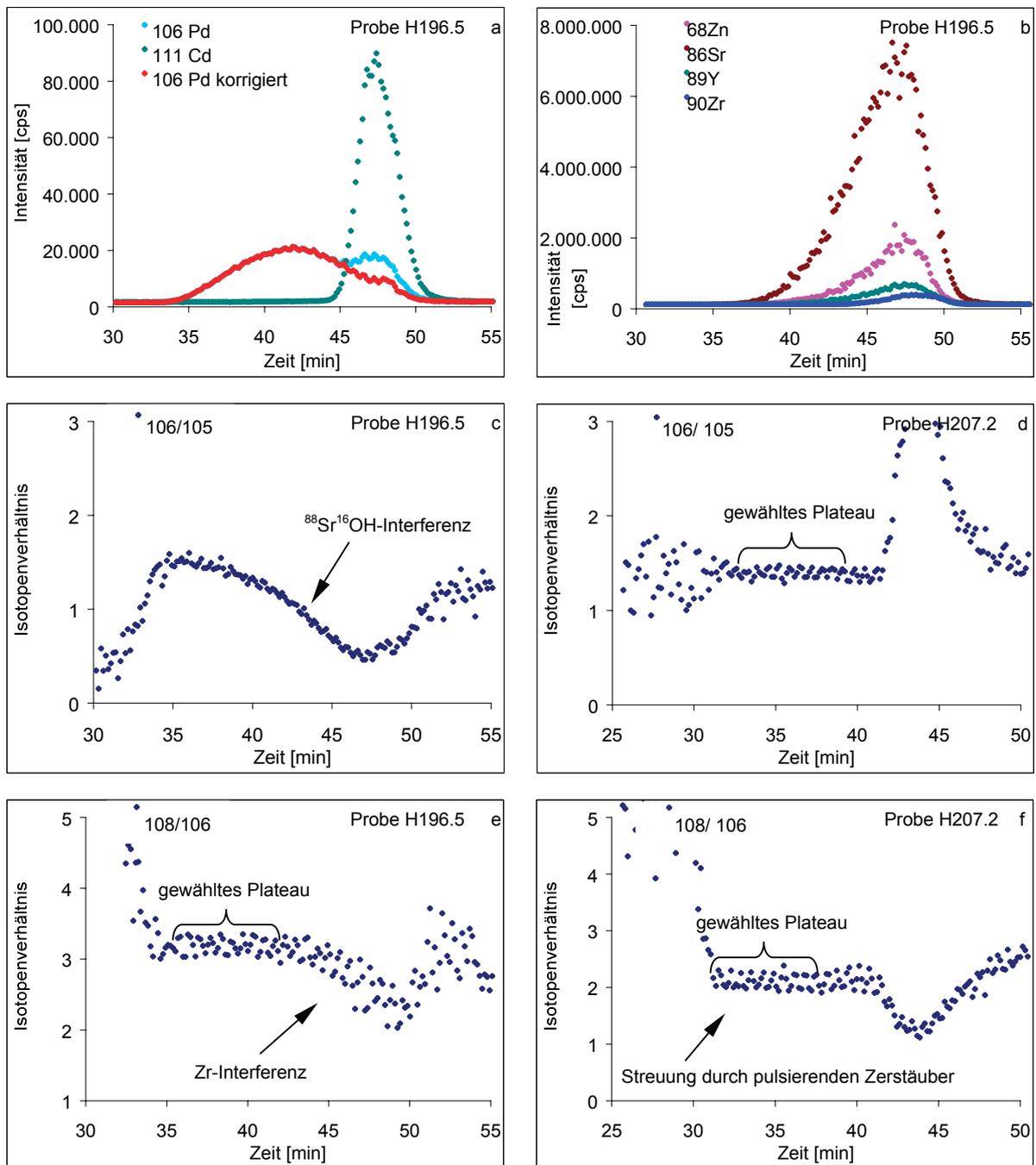
### 7.6.1 Interferenzen bei der PGE-Analyse

Die Online-Kopplung der chromatographischen Säule mit dem ICP-MS erlaubt es, die Intensitäten der PGE und der interferierenden Ionen synchron aufzuzeichnen. Bei zahlreichen Bodenproben wurden so teils bedeutende isobare und molekulare Interferenzen auf Pd, Ir, Ru und Pt detektiert. Generell traten Interferenzen auf die genannten PGE eher zufällig auf und zeigten keinerlei Systematik, weder in Bezug auf die Bodenproben der verschiedenen Standorte noch in Bezug auf die einzelnen Aufschlusserien. Die Intensitäten isobarer Interferenzen von  $^{111}\text{Cd}$  und  $^{199}\text{Hg}$  erreichten Größenordnungen bis zu  $10^5$  cps, wobei diese Elemente als scharfe Peaks im letzten Drittel der Pd- und Pt-Peaks eluiert wurden (siehe Abbildung 7.5a). Durch mathematische Korrekturen vor der Bildung der Isotopenverhältnisse konnten diese Interferenzen berücksichtigt werden (siehe dazu Abschnitt 6.7.2).

Schwieriger zu beherrschen waren die Einflüsse polyatomarer Molekülonen. Da zahlreiche Molekülonen unterschiedlichster Art mit den PGE interferieren und die Bildungsraten dieser Ionen nicht genau bekannt sind, waren entsprechende Korrekturen nur bedingt möglich.

---

Durch die Interferenzen polyatomarer Molekülonen wurden die Plateaus der errechneten Isotopenverhältnisse schmaler; vereinzelt derart, dass sie für die weitere Konzentrationsberechnung nicht mehr herangezogen werden konnten (siehe Abbildung 7.5c bis f).

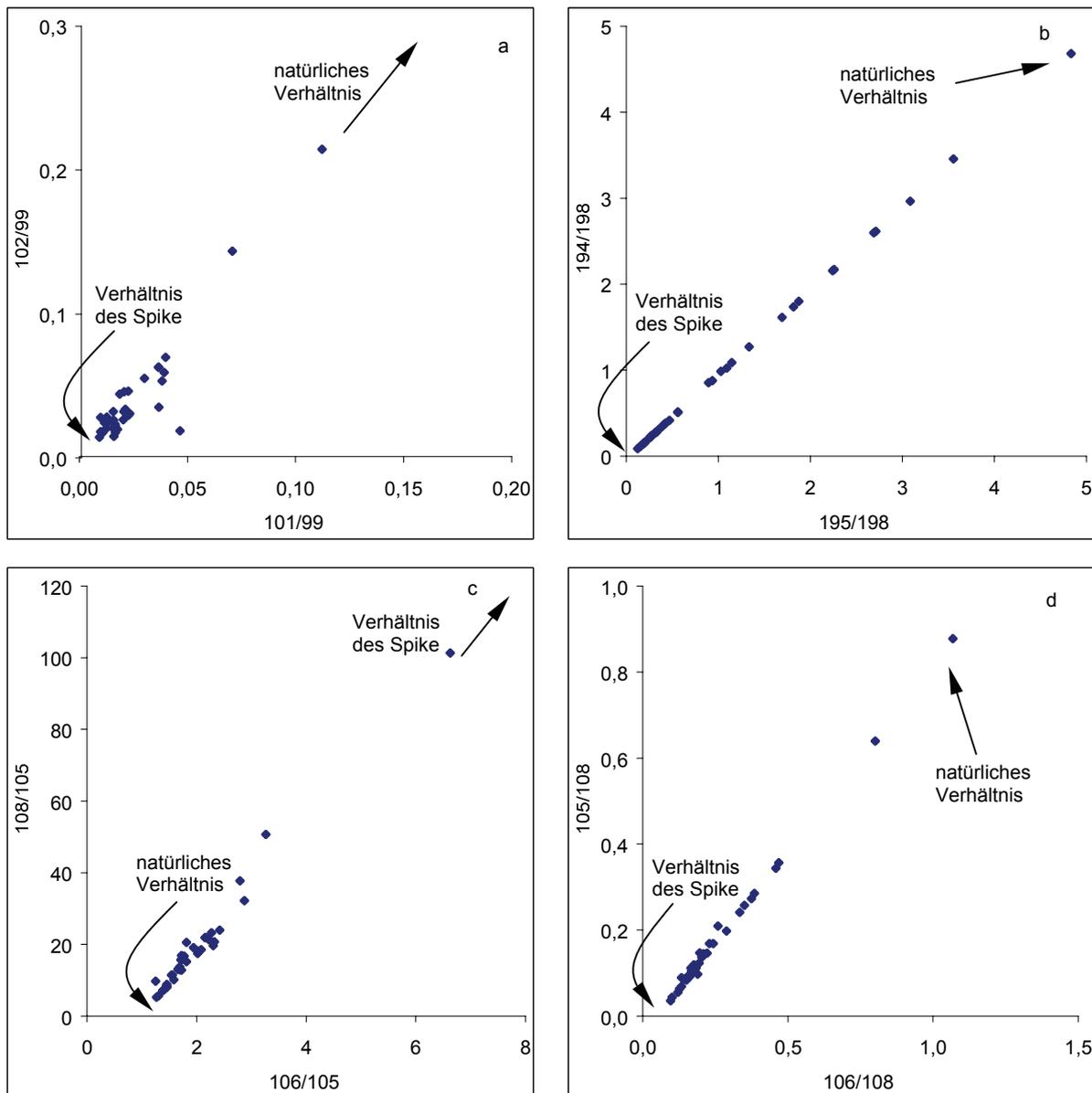


a) Chromatogramm von  $^{106}\text{Pd}$ , korrigiert auf Interferenzen von Cd, b) Chromatogramm der interferierenden Elemente Zn, Sr, Y und Zr, c) Isotopenverhältnis  $^{106}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$  einer stark gestörten Messung, d) Isotopenverhältnis  $^{106}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$  einer gering gestörten Messung, e) und f) Isotopenverhältnisse  $^{108}\text{Pd}/^{106}\text{Pd}$

Abbildung 7.5: Isobare und molekulare Interferenzen auf Pd-Isotope

Um das Ausmaß der Interferenzen auf die Platingruppenelemente in den Bodenproben gesamtheitlich beurteilen zu können, wurden die Isotopenverhältnisse der jeweiligen Elemente zueinander in Beziehung gesetzt (sofern mindestens drei Isotope je Element bestimmt worden waren). Alle Proben müssen dabei auf einer Linie zwischen dem natürlichen Isoto-

penverhältnis und dem des Spike liegen. Bei der Berechnung ergab sich eine ausgeprägt positive Korrelation der Pt-Isotopenverhältnisse, was stärkere Interferenzen ausschloß (Abbildung 7.6b). Hingegen zeigten die entsprechenden Relationen von Palladium und Ruthenium teils deutliche Abweichungen von den Korrelationsgeraden (Abbildung 7.6a, c und d), die in ersterem Fall auf Isotopenverhältnisse zurückzuführen sind, die sehr nahe den Natürlichen liegen. Ruthenium ist in den Proben nur in sehr geringen Mengen ( $< 1 \text{ ng/g}$ ) vorhanden, was naturgemäß zu größeren Abweichungen von der Korrelationsgeraden führt.



a) Korrelation der Isotopenverhältnisse von Ru, b) von Pt, c) und d) von Pd

Abbildung 7.6: Relationen zwischen den Isotopenverhältnissen von Ru, Pt und Pd

Die Abweichungen bei Palladium sind auf erhebliche Interferenzen von Zr auf  $^{106}\text{Pd}$  und  $^{108}\text{Pd}$  und Y bzw. Sr auf  $^{105}\text{Pd}$  zurückzuführen (die wichtigsten interferierenden Molekülonen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet). Bei den untersuchten Proben wurden Intensitäten von bis zu  $9 \cdot 10^6 \text{ cps}$  für Sr,  $3 \cdot 10^6 \text{ cps}$  für Y und  $1,5 \cdot 10^6 \text{ cps}$  für Zr gemessen, wobei diese drei Elemente stets gemeinsam auftraten. Wie die Chromatogramme Abbildung 7.5a und b zeigen, errei-

chen die Peaks der Sr-, Y- und Zr-Isotope ihr Maximum im Endbereich des  $^{106}\text{Pd}$ -Peaks. Die durch diese Elemente gebildeten polyatomaren Molekülonen verzerren, wie bereits erwähnt, die Plateaus der errechneten Isotopenverhältnisse mehr oder weniger stark. Das  $^{108}\text{Pd}/^{106}\text{Pd}$ -Verhältnis, das am stärksten nur durch  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$  und  $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$  gestört wird, lieferte bei einem Großteil der Proben die ausgeprägtesten Plateaus. Durch den zusätzlichen Einfluß von  $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$  auf das  $^{105}\text{Pd}$ -Isotop wurden die Plateaus der  $^{108}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$ - und  $^{106}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$ -Verhältnisse stärker verzerrt, was in letzterem Fall öfters zu abweichenden Pd-Konzentrationen führte. Bei niedrigen Pd-Gehalten ergab das  $^{106}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$ -Verhältnis zu hohe, bei höheren Pd-Gehalten zu geringe Konzentrationswerte. Vereinzelt waren auch die Konzentrationen auf Basis des  $^{108}\text{Pd}/^{106}\text{Pd}$ -Verhältnisses zu gering. Generell führten jedoch mindestens zwei der drei Isotopenverhältnisse zu übereinstimmenden Werten, die als richtig anzusehen waren.

## 7.6.2 Vergleich der Aufschlußmethoden

Im Hinblick auf künftige Routineuntersuchungen wurden im Zuge dieser Studie die beiden Aufschlußverfahren HPA und Mikrowelle verglichen. Mikrowellenaufschlüsse sind weit weniger aufwendig als HPA-Aufschlüsse, vermögen aber manche Elemente nicht vollständig in lösliche Verbindungen zu überführen. Nachteilig ist bei der Mikrowellentechnik auch die geringe Probeneinwaage, die ein gut homogenisiertes Probenmaterial voraussetzt. Um die Unterschiede zu beurteilen, wurden die Referenzmaterialien BCR-723 und WGB-1 mit beiden Verfahren aufgeschlossen und die PGE und begleitenden Schermetalle analysiert. Wie Tabelle 7.10 und Abbildung 7.7 bzw. Abbildung 7.8 zeigen, erbrachte der Mikrowellenaufschluß für Pt geringfügig niedrigere und für Pd leicht erhöhte Werte. Bei den begleitenden Schwermetallen ergaben die Ergebnisse für Cr in BCR-723 einen Minderbefund von etwa 28%, während alle anderen Elemente gut mit den Werten des HPA-Aufschlusses übereinstimmten (Tabelle 7.11). Chrom, und in geringem Maße auch Pt, scheinen gegenüber den anderen Elementen stärker an die Matrix gebunden und unter den Bedingungen des Mikrowellenaufschlusses nicht vollständig mobilisierbar zu sein (Chromit  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  beispielsweise, ist ein sehr resistentes Mineral). Die erhöhten Pd-Gehalte sind gegenwärtig nicht nachvollziehbar, wobei Kontaminationen während der Probenvorbereitung nicht auszuschließen sind. Die Diskrepanz der Rh-Gehalte des BCR-723 kann zur Zeit nicht geklärt werden, scheint aber im verwendeten Auswerteverfahren begründet zu sein.

Tabelle 7.10: Vergleich von HPA- und  $\mu\text{W}$ -Aufschluß über PGE-Gehalte

Methode	Probenbezeichnung	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt	N
A	BCR-723	0,85	11,8	4,52	6,65	0,46	0,53	82,5	5
B		0,62	13,8	5,27	6,98	-	0,90	80,7	3
A	WGB-1	0,14	0,20	12,2	1,18	0,59	0,20	4,75	4
B		0,21	0,24	13,6	1,30	-	0,19	3,95	3

Werte in [ng/g]

A...HPA-Aufschluß mit ID-ICP-MS Messung

B...Mikrowellenaufschluß (UBA) mit ID-ICP-MS Messung

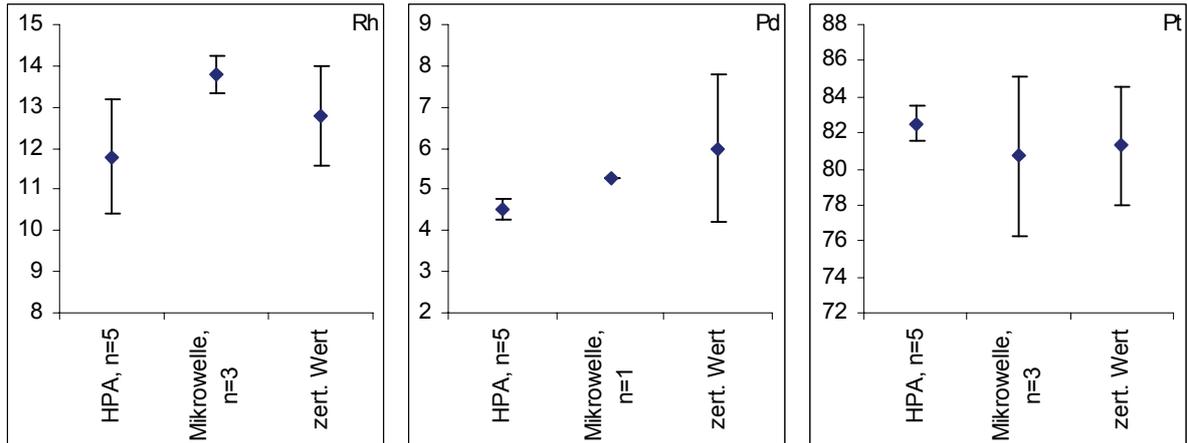
Tabelle 7.11: Vergleich von HPA- und  $\mu$ W-Aufschluß über Gehalte von Schwermetallen

Methode	Proben-bezeichnung	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Hg	Pb
C	BCR-723	66,1	432	26,4	184	249	1930	1,9	-	-	941
D		68,2	310	29,7	185	257	1990	1,9	24,2	0,2	934

Werte in [ng/g]

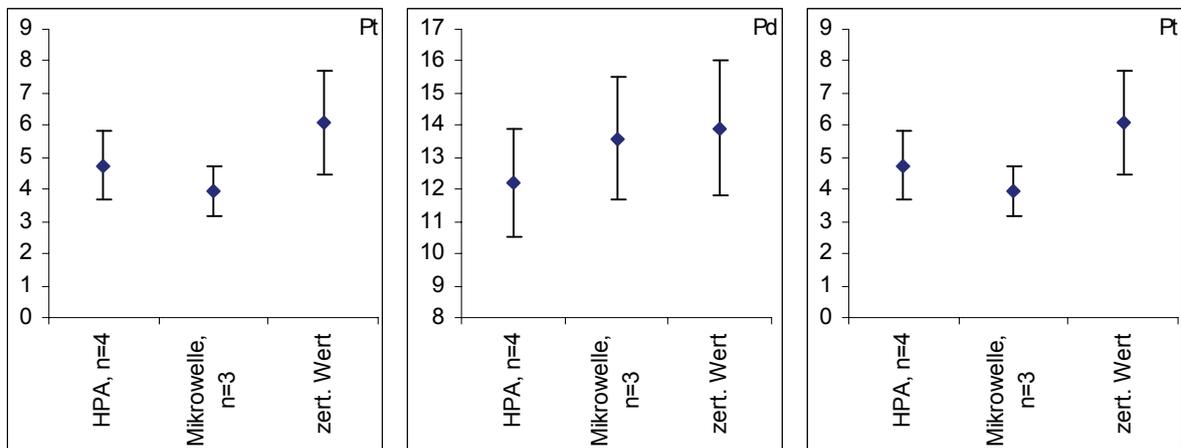
C... HPA-Aufschluß mit ICP-OES, GF-AAS, FI-FU-AAS, HG-AAS

D... Mikrowellen-Aufschluß mit ICP-OES, GF-AAS, FI-FU-AAS, HG-AAS



Werte in [ng/g]

Abbildung 7.7: Gegenüberstellung der PGE-Gehalte am Referenzmaterial BCR-723



Werte in [ng/g], inf. value...informational value

Abbildung 7.8: Gegenüberstellung der PGE-Gehalte am Referenzmaterial BCR-723

## 8 Schlussfolgerungen

Die hier präsentierten Ergebnisse der PGE-Analyse der straßennahen Böden zeigen deutliche Anreicherungen von Pt, Pd und Rh. Sowohl die hohen Gehalte in unmittelbarer Straßennähe, als auch das mit Abstand und Tiefe abnehmende Verteilungsmuster weisen eindeutig auf PGE-Emission aus Automobilkatalysatoren hin. Die Anreicherung von Pt, Pd und Rh scheint neben verkehrsbezogenen Faktoren wie Verkehrsdichte und Fahrgeschwindigkeit auch von der lokalen Niederschlagsmenge und anderen, bis dato unbekanntem Einflüssen, abhängig zu sein. Weiters lassen die Ergebnisse darauf schließen, dass katalysatorbürtige, PGE-haltige Partikel innerhalb weniger Meter zur Fahrbahn deponiert werden und eine weitere Verfrachtung weitestgehend auszuschließen ist.

Aufgrund ihrer stark variierenden Verhältnisse scheinen sich Pt, Pd und Rh im Boden unterschiedlich zu verhalten – für eine Beurteilung der Mobilität sind allerdings detailliertere Studien erforderlich. Wenn auch nach derzeitigen Erkenntnissen die PGE in der Umwelt als nicht gesundheitsgefährdend angesehen werden, sollten die steigenden Konzentrationen, verursacht durch die zunehmende Verbreitung von katalysatorbestückten Kfz, weiterhin beobachtet werden.

Bei der Auswahl von Standorten für zukünftige Untersuchungen sollte mehr Bedacht auf die „Geschichte“ der zu beprobenden Flächen gelegt werden, d.h. die Eignung der Flächen sollte von sachkundigen Stellen bestätigt werden. Um die Präzision der Analysen zu verbessern, wird es außerdem erforderlich sein, den Feinanteil der Proben zu mahlen, intensiv zu homogenisieren und systematisch bis auf die erforderliche Probenmenge zu teilen.

Die hier angewendete Analyseverfahren ermöglicht es, die meisten Störungen durch Abtrennung interferierender Ionen oder durch mathematische Korrekturen zu berücksichtigen. Verbesserungen können noch erreicht werden, indem Strontium mit geeigneten chromatographischen Säulen abgetrennt und die Auswertung der Rh-Gehalte optimiert wird. Durch Automatisierungen könnte auch die Analysendauer verkürzt und die Handhabung rationalisiert werden. Der Probenaufschluß mittels Mikrowelle scheint für künftige Routineuntersuchungen dann geeignet zu sein, wenn die Probenvorbereitung verbessert wird und die Ursachen der abweichenden Pt- und Pd-Werte erkannt worden sind.

## 9 Ausblick

In den Abgasnormen der Europäischen Union (EURO 4 gültig ab 2005 und EURO 5 gültig ab 2008, geregelt in der EU-Richtlinie 99/96/EG) sind deutlich strengere Emissionsgrenzwerte sowohl für benzin- und dieselbetriebene Pkw als auch für Lkw festgelegt (Lang, 2003; UBA, 2001). Der Wunsch nach effizienterem Kraftstoffeinsatz und geringerem Ausstoß an Treibhausgasen – vor allem CO<sub>2</sub> – prognostiziert eine zunehmende Nachfrage nach Dieselfahrzeugen auf der ganzen Welt. Von großer Wichtigkeit ist daher die Entwicklung einer NO<sub>x</sub>-mindernden Katalysatortechnik für Pkw und Lkw. Das California Air Resources Board (CARB) geht sogar bereits in Richtung emissionsfreier Fahrzeuge (Heck and Farrauto, 2001). Alle diese Entwicklungen werden spezielle Katalysatortechnologien mit wahrscheinlich größeren Mengen an Platingruppenelementen erforderlich machen. In diesem Zusammenhang ist auch die Brennstoffzelle zu erwähnen, an deren Technologie im Automobilsektor mit großem Eifer gearbeitet wird. Ein Fahrzeug mit Brennstoffzellenantrieb nach heutigem Entwicklungsstand benötigt an die 10 g Platin für die katalytische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser (Amatayakul and Ramnas, 2001). Angesichts dieser Entwicklungen sowie der zunehmenden Verbreitung der Kfz-Katalysatoren und der stetig wachsenden Verkehrsdichte ist mit stark ansteigenden PGE-Konzentrationen in allen Umweltkompartimenten zu rechnen.

---

## 10 Verzeichnisse

### 10.1 Literatur

- Alt F., Eschnauer H. R., Mergler B., Messerschmidt J. and Tölg G. (1997) A contribution of the ecology and enology of platinum. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **357**, 1013-1019.
- Amatayakul W. and Ramnas O. (2001) Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars. *Journal of Cleaner Production* **9**, 395-403.
- Amossé J. and Delbos V. (2002) Dispersion dans l'environnement routier et urbain de Pt, Pd, et Rh émis par les pots d'échappement catalytiques. Étude de la spéciation des éléments. *C. R. Chimie* **5**, 1-6.
- Artelt S., Kock H., König H. P., Levsen K. and Rosner G. (1999) Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmospheric Environment* **33**, 3559-3567.
- Ballach H. J. (1999) Automobilverkehr und Störungen im Wasserhaushalt von Pflanzen. In *Emissionen von Platinmetallen* (ed. F. Zereini and F. Alt), pp. 217-227. Springer-Verlag.
- Barefoot R. R. (1999) Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices. *Trends in Analytical Chemistry* **18**, 702-707.
- Barefoot R. R. and Van Loon J. C. (1999) Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold. *Talanta* **49**, 1-14.
- Blum W. E. H., Spiegel H. and Wenzel W. W. (1996) *Bodenzustandsinventur: Konzeption, Durchführung und Bewertung; Empfehlungen zur Vereinheitlichung der Vorgangsweise in Österreich*. Institut für Bodenforschung der Universität für Bodenkultur.
- Bünger J., Stork J. and Stalder K. (1996) Cyto- and genotoxic effects of coordination complexes of platinum, palladium and rhodium in vitro. *International Archives of Occupational and Environmental Health* **69**, 33-38.
- Cinti D., Angelone M., Masi U. and Cremisini C. (2002) Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latium (Italy): significance for pollution by automobile catalytic converter. *The Science of the Total Environment* **293**, 47-57.
- Claus T., Zereini F. and Urban H. (1999) Verteilung und Konzentration von Platin, Palladium und Rhodium in Umweltmaterialien an der Bundesautobahn A 5 (Akm 459-Akm 524). In *Emissionen von Platinmetallen* (ed. F. Zereini and F. Alt), pp. 147-159. Springer-Verlag.
- The Clean Future of the Diesel Engine*. (2003). Available at: [http://www.vwvortex.com/news/10\\_00/10\\_30/page2.shtml](http://www.vwvortex.com/news/10_00/10_30/page2.shtml). Accessed 29 January 2003.
- Crowson P. (2001) *Minerals Handbook*. Stockton Press.
- de Vos E., Edwards S. J., McDonald I., Wray D. S. and Carey P. J. (2002) A baseline survey of the distribution and origin of platinum group elements in contemporary fluvial sediments of the Kentish Stour, England. *Applied Geochemistry* **17**, 1115-1121.
-

- Eckhardt J.-D. and Schafer J. (1999) Pflanzenverfügbarkeit, Boden - Pflanze Transfer. In *Emissionen von Platinmetallen* (ed. F. Zereini and F. Alt), pp. 229-237. Springer-Verlag.
- Farrauto R. J. and Heck R. M. (1999) Catalytic converters: state of the art and perspectives. *Catalysis Today* **51**, 351-360.
- Gebel T. (1999) Toxikologisches Gefährungspotential der Platingruppenelemente Platin, Palladium und Rhodium. In *Emissionen von Platinmetallen* (ed. F. Zereini and F. Alt), pp. 269-280. Springer-Verlag.
- Gomez B., Palacios M. A., Gomez M. M., Sanchez J. L., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S. and Alimonti A. (2002) Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. *The Science of the Total Environment* **299**, 1-19.
- Heck R. M. and Farrauto R. J. (2001) Automobile exhaust catalysts. *Applied Catalysis* **221**, 443-457.
- Hees T., Wenclawiak B., Sönke L., Schramel P., Schwarzer M., Schuster M., Verstraete D., Dams R. and Helmers E. (1998) Distribution of Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) in Environmental and Clinical Matrices. *Environmental Science and Pollution Research* **5**, 105-111.
- Helmers E. (1997) Platinum Emission Rate of Automobiles with Catalytic Converters. *Environmental Science and Pollution Research* **4**, 100-103.
- Helmers E., Schwarzer M. and Schuster M. (1998) Comparison of Palladium and Platinum in Environmental Matrices: Palladium Pollution by Automobile Emissions? *Environmental Science and Pollution Research* **5**, 44-50.
- Heumann K. G. (1988) Isotope Dilution Mass Spectrometry. In *Inorganic Mass Spectrometry* (ed. F. Adams, R. Gijbels, and R. van Grieken), pp. 301-376. John Wiley.
- Jarvis K. E., Gray A. L. and Houk R. S. (1996) *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie Academic & Professional.
- Jarvis K. E., Parry S. J. and Piper J. M. (2001) Temporal and Spatial Studies of Autocatalyst-Derived Platinum, Rhodium, and Palladium and Selected Vehicle-Derived Trace Elements in the Environment. *Environmental Science and Technology* **35**, 1031-1036.
- Kasperowski E. (1989) *Boden- und Vegetationsuntersuchungen im Bereich der Scheitelstrecke der Tauernautobahn*. Umweltbundesamt.
- Klimadaten 1997-2001*. (2002). Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik.
- Kodym R. (2002) Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie. Persönliche Mitteilung.
- Kümmerer K., Helmers E., Hubner P., Mascart G., Milandri M., Reinthaler F. and Zwakenberg M. (1999) European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources. *The Science of the Total Environment* **225**, 155-165.
- Lang M. (2003) Persönliche Mitteilung.
- Lichtblau G. (2003) Persönliche Mitteilung.
-

- Lustig S. and Schramel P. (1999) Zum Transformationsverhalten Kfz-emittierten Platins in einem Boden und Platinaufnahme durch Pflanzen. In *Emissionen von Platinmetallen* (ed. F. Zereini and F. Alt), pp. 239-247. Springer-Verlag.
- Lustig S. and Schramel P. (2000) Platinum bioaccumulation in plants and overview of the situation for palladium and rhodium. In *Anthropogenic platinum-group element emissions* (ed. F. Zereini and F. Alt), pp. 95-104. Springer-Verlag.
- Matter L. (1997) *Elementspurenanalytik in biologischen Matrices*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH.
- Meisel T., Fellner N. and Moser J. (eingereicht 2003) A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, R, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.
- Meisel T., Moser J., Fellner N., Wegscheider W. and Schoenberg R. (2001) Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution and ICP-MS and acid digestion. *The Analyst* **126**, 322-328.
- Meisel T., Schöner N., Paliulionyte V. and Kahr E. (2002) Determination of Rare Earth Elements, Y, Th, Zr, Hf, Nb and Ta in Geological Reference Materials G-2, G-3, SCo-1 and WGB-1 by Sodium Peroxide Sintering and Inductively Coupled-Mass Spectrometry. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis* **26**, 53-61.
- Merget R. and Rosner G. (2001) Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. *The Science of the Total Environment* **270**, 165-173.
- Moldovan M., Palacios M. A., Gomez M. M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A. and Petrucci F. (2002) Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *The Science of the Total Environment* **296**, 199-208.
- Montaser A. (1998) *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. VCH Publishers.
- Morton O., Puchelt H., Hernandez E. and Lounejeva E. (2001) Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration* **72**, 223-227.
- Müller M. (2001) Entwicklung eines Verfahrens zur Ultraspurenbestimmung der Platingruppen-elemente in Umwelt- und geologischen Proben mit einem ICP-QMS unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse sowie geeigneter Separationstechniken. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität.
- Müller M. and Heumann K. G. (2000) Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **368**, 109-115.
- Nader and Steierwald. (2002) *Verkehr-Zählstellendaten*. Available at: <http://www.nast.at/nast/Dauerzah.htm>. Accessed 17 July 2002.
- ÖNORM. (1993) *L 1056 Probenahme von Dauergrünland*.
-

- Paar A. (1996) *Bedienungsanleitung für HPA-S*. Anton Paar GmbH.
- Palacios M. A., Gomez M., Moldovan M. and Gomez B. (2000) Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst. *Microchemical Journal* **67**, 105-113.
- Pollak. (2002) Alpen Straßen AG. Persönliche Mitteilung.
- Potts P. J. (1992) *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Blackie & Son Limited.
- Rabl P. (2002) *Information über Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs*. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz.
- Rao C. R. M. and Reddi G. S. (2000) Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *Trends in Analytical Chemistry* **19**, 565-586.
- Römpf. (1997) *Römpf-Lexikon Chemie*. Georg Thieme Verlag.
- Rosner G. and Merget R. (1999) Abschätzung des Gesundheitsrisikos von Platinemissionen aus Automobilabgaskatalysatoren. In *Emissionen von Platinmetallen* (ed. F. Zereini and F. Alt), pp. 293-308. Springer Verlag.
- Schafer J., Eckhardt J.-D. and Puchelt H. (1995) *Einträge von Platingruppenelementen aus Kfz-Abgaskatalysatoren in straßennahe Böden*. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
- Schafer J., Hannker D., Eckhardt J.-D. and Stuben D. (1998) Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *The Science of the Total Environment* **215**, 59-67.
- Schafer J. and Puchelt H. (1998) Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *Journal of Geochemical Exploration* **64**, 307-314.
- Schramel P., Zischka M., Muntau H., Stojanik B., Dams R., Gomez M. and Quevauviller P. (2000) Collaborative evaluation of the analytical state-of-the-art of platinum, palladium and rhodium determinations in road dust. *Journal of Environmental Monitoring* **2**, 443-446.
- Tissue B. M. (1997) *Quadrupole Mass Spectrometry*. Available at: <http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/ms/quadrupo.htm>. Accessed 30 January 2003.
- UBA. (2001) *Umweltsituation in Österreich: Sechster Umweltkontrollbericht*. Umweltbundesamt.
- Wedepohl K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1217-1232.
- Zereini F., Alt F., Rankenburg K., Beyer J.-M. and Artelt S. (1997a) Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in den Umweltkompartimenten Boden, Schlamm, Straßenstaub, Straßenkehrgut und Wasser. *UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* **9**, 193-200.
- Zereini F., Dirksen F., Skerstupp B. and Urban H. (1998) Sources of Anthropogenic Platinum-Group Elements (PGE): Automotive Catalysts versus PGE-Processing Industries. *Environmental Science and Pollution Research* **5**, 223-230.
-

- Zereini F., Skerstupp B., Alt F., Helmers E. and Urban H. (1997b) Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *The Science of the Total Environment* **206**, 137-146.
- Zereini F., Zientek C. and Urban H. (1993) Konzentration und Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in Böden. *UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* **5**, 130-134.
- Zischka M. (1998) Beiträge zur Bestimmung der Edelmetalle Gold, Iridium, Palladium, Platin und Rhodium und Anwendung auf umweltrelevante Matrices mittels induktiv gekoppelter Plasma Atomemissionsspektrometrie und induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie. Dissertation, Universität Leoben.
- Zischka M., Schramel P., Muntau H., Rehnert A., Gomez M., Stojanik B., Wannemaker G., Dams R., Quevauviller P. and Maier E. A. (2002) A new certified reference material for the quality control of palladium, platinum and rhodium in road dust, BCR-723. *Trends in Analytical Chemistry* **21**, 851-868.
-

## 10.2 Verwendete Abkürzungen/Begriffe

<b>CARB</b>	California Air Resource Board
<b>CCRMP-CANMET</b>	Certified Reference Materials Project of the Canadian Centre for Mineral and Energy Technology
<b>CRT</b>	Continuously Regenerating Technology
<b>CSV</b>	Cathodic stripping voltammetry
<b>cytotoxisch</b>	zelltoxisch
<b>engl.</b>	englisch
<b>Euro 2,3,4,5</b>	Abgasnormen der Europäischen Union (Euro 2 gemäß RL 94/12/EG, Euro 3 und 4 gemäß RL 98/69/EG, Euro 5 gemäß RL 99/96/EG))
<b>FI-FU-AAS</b>	FIAS-furnace-coupling, Fließinjektion mit Hydridbildung und anschließender Analyse mit Graphitrohrfen-AAS (im Gegensatz zur Quarkzküvette)
<b>HPA</b>	High pressure asher
<b>ICP-MS</b>	Inductively coupled plasma mass spectrometry
<b>ICP-OES</b>	Inductively coupled plasma emission spectrometry
<b>IRMM</b>	Institute for Reference Materials and Measurements, Geel/Belgien
<b>ISAS</b>	Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy
<b>MPa</b>	Megapascal
<b>MW</b>	Mittelwert
<b>n</b>	Anzahl Messungen
<b>n.n.</b>	Nicht nachweisbar
<b>ng</b>	Nanogramm ( $10^{-9}$ g)
<b>PFA</b>	Perfluoralkoxy, Spezialkunststoff für Laborutensilien
<b>PGE</b>	Abkürzung für Platingruppenelemente (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)
<b>phytotoxisch</b>	pflanzenschädigend
<b>ppm</b>	parts per million
<b>RSD</b>	Relative standard deviation, relative Standardabweichung
<b>SCR</b>	Selective Catalytic Reduction
<b>SCRT</b>	Selective Catalytic Reduction and Continuously Regenerating Technology
<b>SD</b>	Standard deviation, Standardabweichung
<b>Stabw.</b>	Standardabweichung
<b>TC</b>	Total carbon
<b>TIC</b>	Total inorganic carbon
<b>TOC</b>	Total organic carbon
<b>UBA</b>	Umweltbundesamt, Wien
<b>µg</b>	Mikrogramm ( $10^{-6}$ g)
<b>µW</b>	Mikrowelle

---

### 10.3 Tabellen

Tabelle 2.1: Kenndaten und natürliche Gehalte der PGE .....	7
Tabelle 2.2: PGE-Gehalte in straßennahen Böden früherer Studien .....	15
Tabelle 3.1: Mögliche Interferenzen bei der PGE-Bestimmung.....	29
Tabelle 6.1: Zertifizierte PGE-Gehalte der Referenzmaterialien BCR-723 und WGB-1.....	40
Tabelle 6.2: Konzentrationen der PGE und von Re in der Spikelösung .....	41
Tabelle 6.3: Isotopenhäufigkeiten der PGE und von Re in der Spikelösung .....	41
Tabelle 6.4: ICP-MS-Konfiguration für die PGE-Messungen .....	44
Tabelle 6.5: Gemessene Isotope mit Integrationszeiten .....	46
Tabelle 7.1: Absolute Gehalte der Blindproben .....	50
Tabelle 7.2: PGE-Konzentrationen im Referenzmaterial BCR-723, HPA-Aufschluß .....	51
Tabelle 7.3: PGE-Konzentrationen im Referenzmaterial WGB-1, HPA-Aufschluß.....	51
Tabelle 7.4: PGE-Konzentrationen im Lungau, Stadtpark Wien und Graz .....	51
Tabelle 7.5: PGE-Konzentrationen in straßennahen Böden, Zusammenfassung .....	54
Tabelle 7.6: Flächenbelastungen der PGE am Standort Rankweil.....	58
Tabelle 7.7: Korrelation der PGE-Gehalte in den straßennahen Böden, 1. Tiefenstufe .....	58
Tabelle 7.8: Korrelation der PGE-Gehalte in den straßennahen Böden, 2. Tiefenstufe .....	58
Tabelle 7.9: PGE-Verhältnisse in den straßennahen Böden.....	59
Tabelle 7.10: Vergleich von HPA- und $\mu$ W-Aufschluß über PGE-Gehalte.....	65
Tabelle 7.11: Vergleich von HPA- und $\mu$ W-Aufschluß über Gehalte von Schwermetallen.....	66

---

## 10.4 Abbildungen

Abbildung 2.1: Endverbrauch nach Sektor in Westeuropa, 1999 .....	8
Abbildung 2.2: Aufbau und Funktion eines 3-Wege-Katalysators .....	9
Abbildung 2.3: Verbrauch an Pt, Pd und Rh von 1995-1999.....	10
Abbildung 2.4: Entwicklung der Fahrleistung der Pkw in Österreich 1980-2000 .....	11
Abbildung 2.5: Entwicklung verkehrsbedingter Emissionen in Österreich 1980-2000 .....	12
Abbildung 3.1: Vergleich PGE/Matrixelemente nach chromatographischer Trennung .....	22
Abbildung 3.2: Aufbau des ICP-MS HP4500 .....	24
Abbildung 3.3: Interfacebereich eines ICP-MS .....	25
Abbildung 3.4: Aufbau eines Quadrupol-Massenseparators .....	26
Abbildung 3.5: Beispiel zur Isotopenverdünnung von $^{194}\text{Pt}$ mit $^{198}\text{Pt}$ -Spike .....	31
Abbildung 5.1: Stechzylinder .....	34
Abbildung 5.2: Schema der Probenahme an der A9 im Liesingtal .....	35
Abbildung 5.3: Probenahmestandorte .....	36
Abbildung 6.1: Apparatur zur PGE-Bestimmung .....	43
Abbildung 6.2: Apparatur zur Osmiumbestimmung.....	44
Abbildung 6.3: Chromatogramm einer $^{198}\text{Pt}$ -Messung .....	45
Abbildung 6.4: Berechnetes Isotopenverhältnis $^{194}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$ .....	48
Abbildung 6.5: Auswahl der Integrationsbereiche für die Berechnung der Rh-Gehalte .....	48
Abbildung 7.1: Laterale Verläufe von Pt, Pd und Rh der 1. und 2. Tiefenstufe.....	55
Abbildung 7.2: Laterale Verläufe von Ru, Os und Ir der 1. und 2. Tiefenstufe.....	56
Abbildung 7.3: PGE-Konzentrationen gegliedert nach Element.....	57
Abbildung 7.4: Lanthaniden-Verteilung am Standort Rankweil .....	61
Abbildung 7.5: Isobare und molekulare Interferenzen auf Pd-Isotope.....	63
Abbildung 7.6: Relationen zwischen den Isotopenverhältnissen von Ru, Pt und Pd .....	64
Abbildung 7.7: Gegenüberstellung der PGE-Gehalte am Referenzmaterial BCR-723 .....	66
Abbildung 7.8: Gegenüberstellung der PGE-Gehalte am Referenzmaterial BCR-723 .....	66

---

## 11 Anhänge

	<b>Seite</b>
A.1 Probenahmestandorte .....	78
A.2 Daten zu den Standorten .....	86
A.3 Daten zu den Proben .....	88
A.4 Platingruppenelemente .....	89
A.5 Bodenkennwerte .....	92
A.6 Begleitende Schwermetalle .....	95
A.7 Lanthaniden .....	100
A.8 Korrelationen .....	101
A.9 Einflüsse von Standortwahl, Probenwerbung und -aufbereitung .....	102

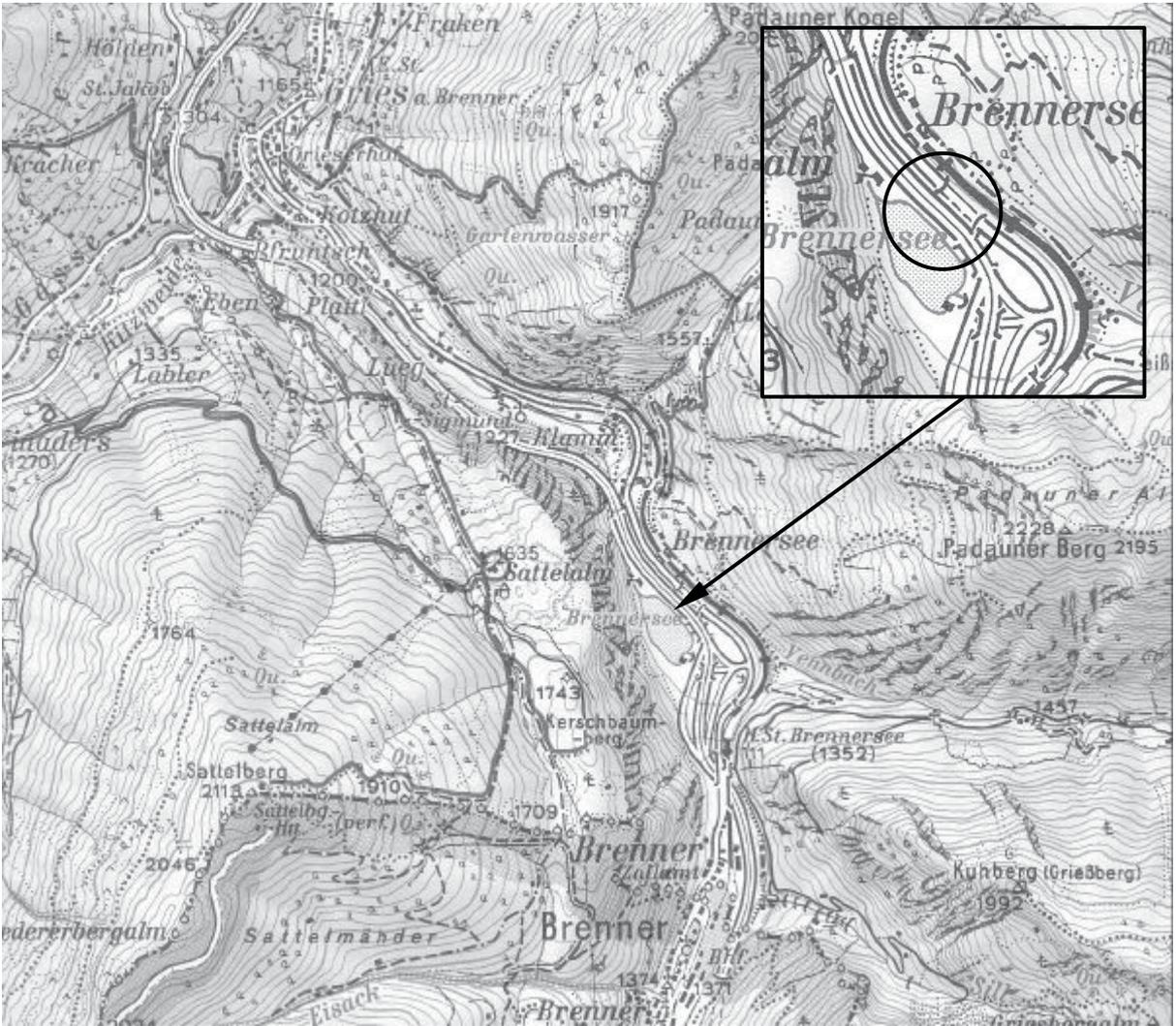
---

## A.1 Probenahmestandorte

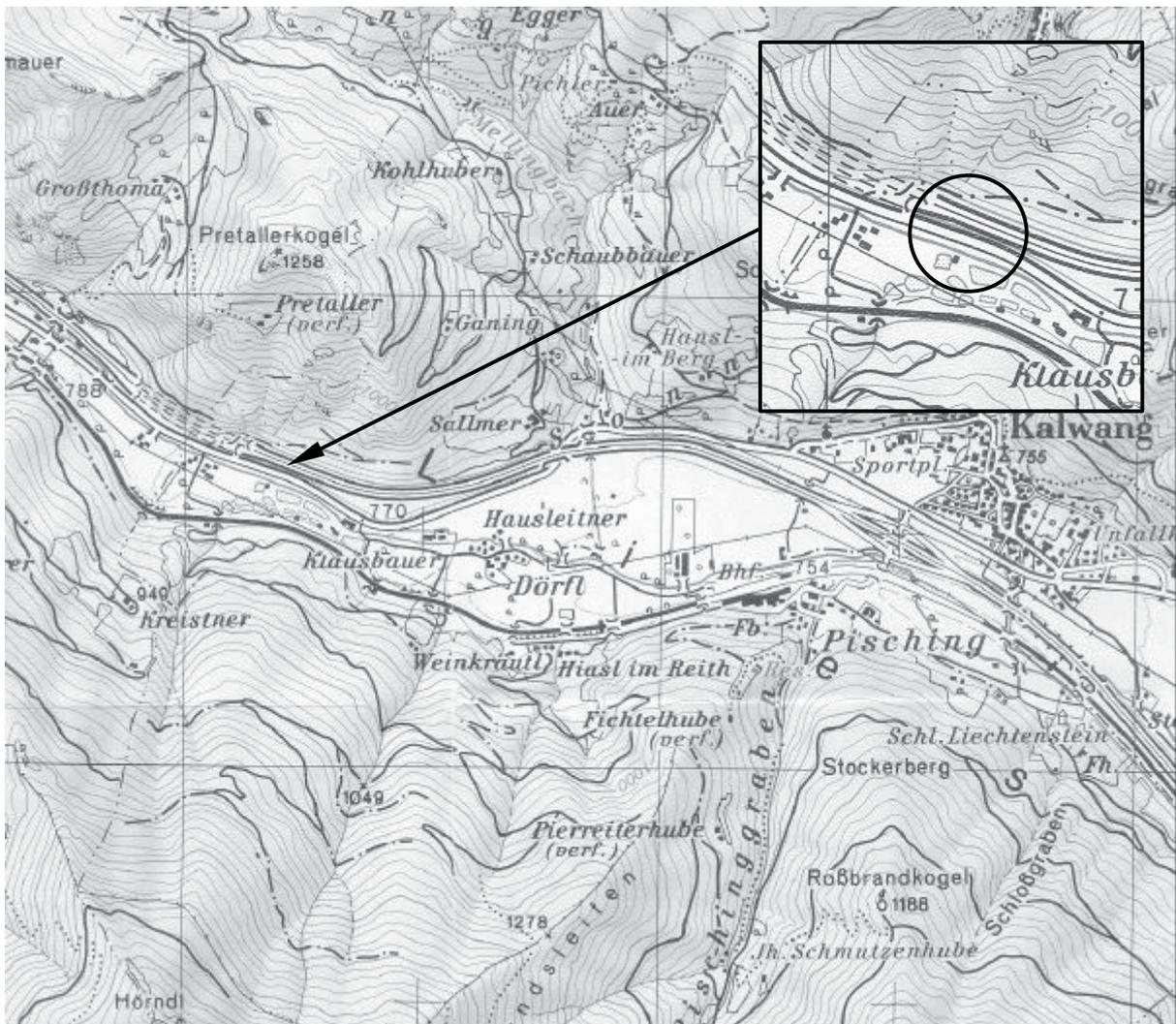
Standort Rankweil



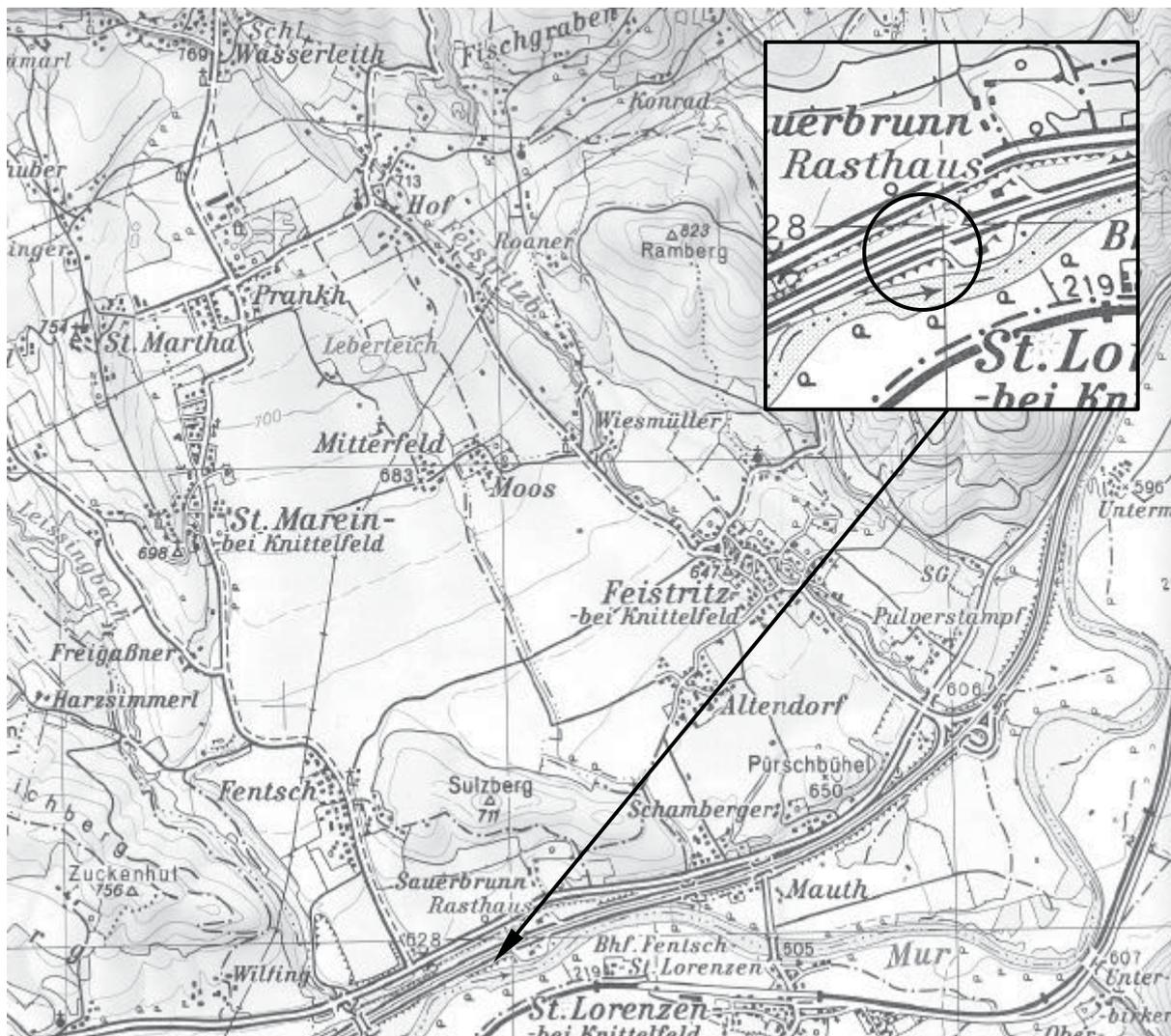
Standort Brennersee



Standort Liesingtal



Standort Knittelfeld





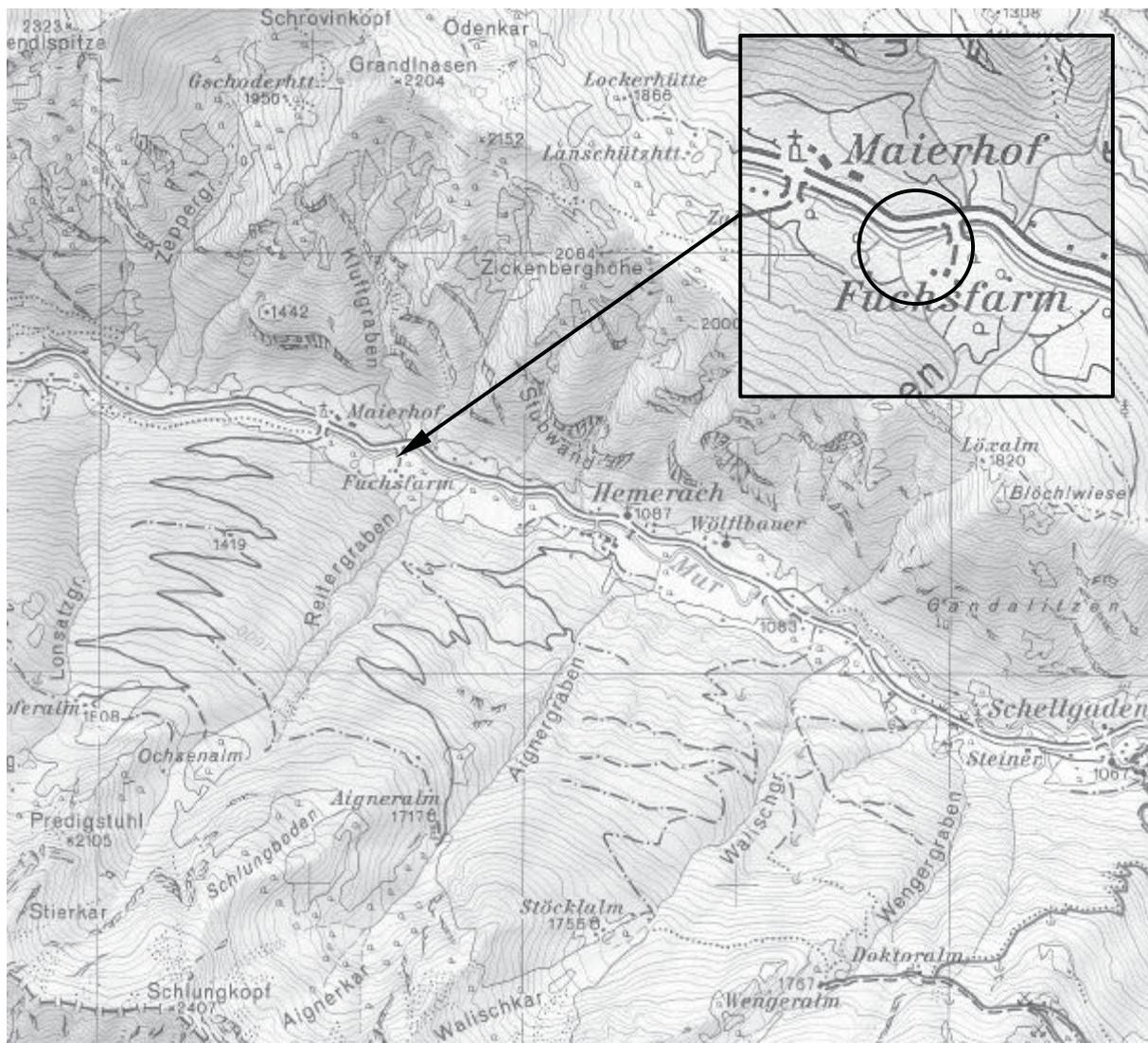
Standort Startpark Wien



Standort Stadtpark Graz



Standort Lungau



## A.2 Daten zu den Standorten

Standort	Rankweil	Brennersee	Liesingtal	Knittelfeld	
<b>Land/Straße</b>	Vlbg/A14	Tirol/A13	Stmk/A9	Stmk/S36	
<b>Charakterisierung</b>	hohe Verkehrsdichte, eben	Seehöhe über 1000 m.ü.A, hohe Verkehrsdichte, leichte Steigung	nur verkehrsbedingte Emissionen, eben	Emissionen aus Verkehr und Industrie, eben	
<b>Richtung</b>	Bregenz	Italien	St. Michael	Bruck/Mur	
<b>Verkehrsfreigabe<sup>a</sup></b>		1972	1971	1993	1985
<b>Kfz/Tag gesamt<sup>b</sup></b>		22.072	22.212	15.011	20.182
<b>Kfz/Tag Richtung<sup>b</sup></b>		11.115	11.042	7.706	9.975
<b>Zählstelle</b>	km 37.7	km 32.4	km 104.5	berechnet	
<b>Geschw. [km/h]</b>		130	130	130	130
<b>Böschung</b>	eben	0.5-10m: ca. 40° fallend	horizontal	0.5-3m: ca. 40° fallend, dann horizontal	
<b>Straßen-km</b>	33,8	ca. 32.4	ca. 107	St. Marein	
<b>Entnahmedatum</b>	25.07.02	29.07.02	07.08.02	07.08.02	
<b>Entnahmezeit</b>	9:30-12:30	11:30-13:30	9:45-11:00	11:30-13:00	
<b>Niederschlag<sup>c</sup> [mm/Jahr]</b>		1270	1066	956	781
<b>Anmerkungen zum Standort</b>	Proben wurden auf Wiese zwischen Autobahn und Rastplatz entnommen; Breite des Grünstreifens ca. 15m, Länge ca. 150m; Zum Rastplatz hin stehen mehrere Bäume	Probennahme bei Brennersee; Böschung in leichter Rechtskurve; Leitplanke direkt am Randstein; Böschung teilweise noch mit Stroh bedeckt, aber mit hohem Gras (bis 0.5m) bewachsen; ab ca. 10m von der Fahrbahn Nadelbäume; 3-spurige Fahrbahn	Proben wurden auf Wiese zwischen Autobahn und Rastplatz entnommen; Breite des Grünstreifens ca. 15m, Länge ca. 100m; bis ca. 1.4m steinig ohne Bewuchs	Probennahme zu offener Fläche hin; landwirtschaftliche Nutzung ab ca. 3m; landwirtschaftliche Fläche stark verdichtet - Wasser fließt nicht ab! (Probe bei 10m); eventuell wurde hier Klärschlamm ausgebracht (Geruch!)	

a...(Kodym, 2002)

b...(Nader and Steierwald, 2002)

c...(Klimadaten 1997-2001, 2002)

Standort	Südost-Tangente	Stadtpark Wien	Stadtpark Graz	Lungau
<b>Land/Straße</b>	Wien/A23	Wien	Stmk	Slbg
<b>Charakterisierung</b>	sehr hohe Verkehrsdichte	Stadt, hohe Verkehrsdichte	Stadt, hohe Verkehrsdichte	unbelastetes Gebiet, Referenz
<b>Richtung</b>	Inzersdorf	-	-	-
<b>Verkehrsfreigabe<sup>a</sup></b>		1970	-	-
<b>Kfz/Tag gesamt<sup>b</sup></b>		56.679	-	-
<b>Kfz/Tag Richtung<sup>b</sup></b>		28.490	-	-
<b>Zählstelle</b>	km 6.2	-	-	-
<b>Geschw. [km/h]</b>		130	-	-
<b>Böschung</b>	horizontal bis ca. 6m; dann ca. 30° steigend	horizontal	horizontal	horizontal
<b>Straßen-km</b>	ca. 5.5	-	-	-
<b>Entnahmedatum</b>	13.08.02	13.08.02	23.08.02	25.08.02
<b>Entnahmezeit</b>	10:30-11:00	15:00-15:30	11:45-12:15	11:15-11:45
<b>Niederschlag<sup>c</sup> [mm/Jahr]</b>		514	514	826
<b>Anmerkungen zum Standort</b>	Probenahme nördlich der Fußgängerbrücke zur Per-Albin-Hansson-Siedlung; Grasstreifen bis ca. 6m eben, dann Damm mit niedrigem Gebüsch	Wiese südwestlich des Zelinka-Denkmal, offene Fläche >100m <sup>2</sup>	Wiese begrenzt durch Parkstraße, Jahngasse, Maria-Theresia Allee	Wiese bei Fuchsfarm, südlich der Mur

a...(Kodym, 2002)

b...(Nader and Steierwald, 2002)

c...(Klimadaten 1997-2001, 2002)

### A.3 Daten zu den Proben

Informationen, die bei der Probenahme aufgezeichnet worden sind

Proben- bezeichnung	Abstand [m]	Tiefe [m]	Abstand eff. [m]	Länge [m]	Anmerkungen zur Probennahme
St-Lie-00-1	0	0-5	1.6-1.9	50	teilweise schwierig: verwurzelt; leichte Mulde
St-Lie-00-2	0	5-10	1.6-1.9	50	schwierig: trocken, steinig; leichte Mulde
St-Lie-02-1	2	0-5	3.6-3.9	50	leicht zu entnehmen, verwurzelt
St-Lie-02-2	2	5-10	3.6-3.9	50	leicht zu entnehmen
St-Lie-10-1	10	0-5	11.0-12.0	50	leicht zu entnehmen, verwurzelt
St-Lie-10-2	10	5-10	11.0-12.0	50	leicht zu entnehmen
St-Kni-00-1	0	0-5	0.4-0.5	20	leicht zu entnehmen
St-Kni-00-2	0	5-10	0.4-0.5	20	leicht zu entnehmen
St-Kni-02-1	2	0-5	2.4-2.7	20	leicht zu entnehmen, verwurzelt
St-Kni-02-2	2	5-10	2.4-2.7	20	leicht zu entnehmen
St-Kni-10-1	10	0-5	10.0-11.0	20	leicht zu entnehmen, wassergesättigt, Geruch
St-Kni-10-2	10	5-10	10.0-11.0	20	leicht zu entnehmen, wassergesättigt, Geruch
Vo-Ran-00-1	0	0-5	0,2	100	leicht zu entnehmen
Vo-Ran-00-2	0	5-10	0,2	100	schwierig zu entnehmen, teilw. nur bis 8 cm Tiefe
Vo-Ran-02-1	2	0-5	2,2	100	leicht zu entnehmen
Vo-Ran-02-2	2	5-10	2,2	100	leicht zu entnehmen
Vo-Ran-10-1	10	0-5	10,2	100	leicht zu entnehmen
Vo-Ran-10-2	10	5-10	10,2	100	leicht zu entnehmen
Ti-Bre-00-1	0	0-5	0,5	20	schwierig: trocken, steinig (Betonbruchstücke)
Ti-Bre-00-2	0	5-10	0,5	20	schwierig: trocken, steinig (Betonbruchstücke)
Ti-Bre-02-1	2	0-5	1.7-2.2	20	schwierig: stark verwurzelt, teilw. unvollständig
Ti-Bre-02-2	2	5-10	1.7-2.2	20	teilw. schwierig: verwurzelt, teilw. unvollständig
Ti-Bre-10-1	10	0-5	8.0-9.0	20	teilw. schwierig: verwurzelt, teilw. unvollständig
Ti-Bre-10-2	10	5-10	8.0-9.0	20	leicht zu entnehmen
Wi-Sot-00-1	0	0-5	0.6-0.7	50	leicht zu entnehmen
Wi-Sot-00-2	0	5-10	0.6-0.7	50	leicht zu entnehmen
Wi-Sot-02-1	2	0-5	2.5-2.8	50	leicht zu entnehmen
Wi-Sot-02-2	2	5-10	2.5-2.8	50	leicht zu entnehmen
Wi-Sot-10-1	10	0-5	6.0-7.0	50	leicht zu entnehmen
Wi-Sot-10-2	10	5-10	6.0-7.0	50	leicht zu entnehmen
Wi-Spa-XX-1	-	0-5	25-50	-	leicht zu entnehmen
Wi-Spa-XX-2	-	5-10	25-50	-	leicht zu entnehmen
St-Gra-XX-1	-	0-5	10-20	-	leicht zu entnehmen
St-Gra-XX-2	-	5-10	10-20	-	leicht zu entnehmen
Sa-Lun-XX-1	-	0-5	20-40	-	leicht zu entnehmen
Sa-Lun-XX-2	-	5-10	20-40	-	leicht zu entnehmen

## A.4 Platingruppenelemente

PGE-Gehalte in den untersuchten Bodenproben: Ergebnisse aller Messungen

Proben- bezeichnung	Aufschluß Nummer	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt	Bemerkung
St-Lie-00-1	H188.1	0,14	0,30	1,29	0,10	0,17	0,10	3,27	
St-Lie-00-2	H187.1	0,06	0,07	0,59	0,12	0,09	0,08	1,35	
St-Lie-02-1	H190.4	0,22	0,24	1,13	0,15	0,16	0,21	1,14	
St-Lie-02-2	H189.5	0,05	0,66	0,66	0,17	0,09	0,04	0,42	
St-Lie-10-1	H190.3	0,10	0,07	0,52	0,10	0,13	<0,01 <sup>b</sup>	0,56	
St-Kni-00-1	H193.1	0,79	3,15	6,77	0,96	-	0,44	32,4	
St-Kni-00-2	H187.2	5,77	1,19	1,97	0,53	2,36	0,89	25,7	
St-Kni-00-2	UBA-1.2	0,21	0,93	2,57	0,74	-	0,11	10,3	Mikrowelle, UBA
St-Kni-02-1	H188.2	0,15	1,88	1,54	0,23	0,14	0,09	12,8	
St-Kni-02-1	UBA-1.3	0,06	0,85	2,08	0,28	-	0,05	6,29	Mikrowelle, UBA
St-Kni-02-2	H188.3	0,79	0,18	2,28	0,22	1,03	0,29	1,57	
St-Kni-10-1	H190.6	0,12	0,16	0,90	0,05	0,08	0,12	1,13	
Vo-Ran-00-1	H187.5	-	8,20	14,5	6,88	0,05	0,62	52,2	
Vo-Ran-00-1	H196.4	0,08	9,32	13,9	19,3	-	0,87	83,6	neu gemahlen
Vo-Ran-00-1		-	5,7	-	-	-	-	54,1	HPA und CSV, ISAS
Vo-Ran-00-1		-	8,5	-	-	-	-	75,3	HPA und CSV, ISAS
Vo-Ran-00-1		-	8,9	19,0	-	-	-	121,5	HPA und CSV, ISAS
Vo-Ran-00-1		-	18,9	10,3	-	-	-	176,4	HPA und CSV, ISAS
Vo-Ran-00-1		-	6,2	15,0	-	-	-	85,6	HPA und CSV, ISAS
Vo-Ran-00-1	<i>Median</i>	-	8,5	15,0	-	-	-	85,6	<i>HPA und CSV, ISAS</i>
Vo-Ran-00-1	<i>MW</i>	-	9,6	14,8	-	-	-	102,6	<i>HPA und CSV, ISAS</i>
Vo-Ran-00-1	<i>RSD [%]</i>	-	56	29	-	-	-	47	<i>HPA und CSV, ISAS</i>
Vo-Ran-00-1	UBA-1.4	0,14	19,1	8,19	4,05	-	0,18	131,7	Mikrowelle, UBA
Vo-Ran-00-1	UBA-2.4	0,27	22,5	58,3 <sup>a</sup>	5,61	-	0,22	99,0	Mikrowelle, homogen, UBA
Vo-Ran-00-1	H207.1	0,30	17,4	20,7	5,30	0,05	1,81	137,4	HPA, gemahlen, homogen
Vo-Ran-00-1	H207.2	1,48	11,0	21,6	14,3	0,45	0,34	130,2	HPA, gemahlen, homogen
Vo-Ran-00-1	<i>MW</i>	0,89	14,2	21,2	9,80	0,25	1,08	133,8	<i>HPA, gemahlen, homogen</i>
Vo-Ran-00-2	H187.3	-	2,71	6,56	3,75	0,07	0,73	114,4	
Vo-Ran-00-2	H196.5	0,39	11,4	9,22	6,96	-	0,15	186,9	neu gemahlen
Vo-Ran-00-2		-	5,2	2,7	-	-	-	45,3	HPA und CSV, ISAS
Vo-Ran-00-2		-	20,6	2,5	-	-	-	141,6	HPA und CSV, ISAS
Vo-Ran-00-2		-	4,7	3,9	-	-	-	52,0	HPA und CSV, ISAS
Vo-Ran-00-2		-	6,6	4,4	-	-	-	83,5	HPA und CSV, ISAS
Vo-Ran-00-2		-	-	2,3	-	-	-	-	HPA und CSV, ISAS
Vo-Ran-00-2		-	-	-	-	-	-	48,5	HPA und CSV, ISAS
Vo-Ran-00-2	<i>Median</i>	-	5,9	2,7	-	-	-	52,0	<i>HPA und CSV, ISAS</i>
Vo-Ran-00-2	<i>MW</i>	-	9,3	3,2	-	-	-	74,2	<i>HPA und CSV, ISAS</i>
Vo-Ran-00-2	<i>RSD [%]</i>	-	82	29	-	-	-	55	<i>HPA und CSV, ISAS</i>
Vo-Ran-00-2	UBA-1.6	0,07	3,62	18,1	2,73	-	0,07	100,2	Mikrowelle, UBA
Vo-Ran-00-2	UBA-2.5	0,14	10,3	51,4 <sup>a</sup>	3,26	-	0,14	48,0	Mikrowelle, homogen, UBA
Vo-Ran-00-2	H207.3	0,43	17,6	14,9	6,31	0,08	0,43	112,2	HPA, gemahlen, homogen
Vo-Ran-00-2	H207.4	0,15	13,4	34,1	4,52	0,06	0,15	92,7	HPA, gemahlen, homogen
Vo-Ran-00-2	<i>MW</i>	0,29	15,5	24,5	5,41	0,07	0,29	102,5	<i>HPA, gemahlen, homogen</i>

Werte in [ng/g], bezogen auf Bodenfraktion <2 mm, getrocknet bei 105°C

a...Abweichung gegenwärtig nicht nachvollziehbar

b...unterhalb Nachweisgrenze

Proben- bezeichnung	Aufschluß Nummer	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt	Bemerkung
Vo-Ran-02-1	H193.2	0,07	1,11	1,57	2,18	-	0,07	9,14	
Vo-Ran-02-2	H188.4	0,01	0,37	0,91	1,35	0,03	0,01	3,62	
Vo-Ran-10-1	H194.1	0,02	0,48	0,79	0,28	0,03	0,02	2,89	
Ti-Bre-00-1	H193.3	0,10	0,44	1,79	0,44	-	0,10	3,18	
Ti-Bre-00-1	H201.1	0,11	0,62	1,57	0,39	0,09	0,11	4,85	neu gemahlen
<i>Ti-Bre-00-1</i>	<i>MW</i>	<i>0,10</i>	<i>0,53</i>	<i>1,68</i>	<i>0,42</i>	<i>0,09</i>	<i>0,10</i>	<i>4,02</i>	
Ti-Bre-00-2	H187.4	0,08	0,59	1,64	1,18	0,05	0,08	4,68	
Ti-Bre-00-2		-	< 0,7	2,2	-	-	-	5,4	HPA und CSV, ISAS
Ti-Bre-00-2		-	< 0,4	2,0	-	-	-	5,6	HPA und CSV, ISAS
Ti-Bre-00-2		-	< 0,5	2,4	-	-	-	6,6	HPA und CSV, ISAS
Ti-Bre-00-2		-	< 0,5	-	-	-	-	6,1	HPA und CSV, ISAS
Ti-Bre-00-2		-	0,7	1,3	-	-	-	12,9	HPA und CSV, ISAS
Ti-Bre-00-2		-	< 0,3	1,4	-	-	-	5,5	HPA und CSV, ISAS
<i>Ti-Bre-00-2</i>	<i>Median</i>	-	< 0,7	2,0	-	-	-	5,9	<i>HPA und CSV, ISAS</i>
<i>Ti-Bre-00-2</i>	<i>MW</i>	-	< 0,7	1,9	-	-	-	7,0	<i>HPA und CSV, ISAS</i>
<i>Ti-Bre-00-2</i>	<i>RSD [%]</i>	-	-	26	-	-	-	42	<i>HPA und CSV, ISAS</i>
Ti-Bre-00-2	UBA-1.7	0,13	0,61	1,91	0,87	-	0,11	3,93	Mikrowelle, UBA
Ti-Bre-02-1	H188.5	0,04	0,37	1,37	0,36	0,06	0,08	2,45	
Ti-Bre-02-2	H193.4	0,03	0,21	1,61	0,36	-	0,08	1,63	
Ti-Bre-10-1	H189.6	0,18	0,39	2,41	0,35	0,08	0,14	1,91	
Wi-Sot-00-1	H193.5	0,09	8,70	55,6	0,78	-	-	17,6	
Wi-Sot-00-1	H196.1	0,13	13,0	6,74	0,90	0,04	0,05	42,9	neu gemahlen
<i>Wi-Sot-00-1</i>	<i>MW</i>	<i>0,11</i>	<i>10,9</i>	<i>31,2</i>	<i>0,84</i>	<i>0,04</i>	<i>0,05</i>	<i>30,3</i>	
Wi-Sot-00-1	UBA-2.6	0,29	2,99	3,53	0,84	-	0,06	19,7	Mikrowelle, homogen, UBA
Wi-Sot-00-1	H207.5	0,81	1,77	2,95	0,88	0,04	0,11	25,1	HPA, gemahlen, homogen
Wi-Sot-00-1	H207.6	0,30	5,17	9,05	0,88	0,05	0,06	52,7	HPA, gemahlen, homogen
<i>Wi-Sot-00-1</i>	<i>MW</i>	<i>0,55</i>	<i>3,47</i>	<i>6,00</i>	<i>0,88</i>	<i>0,04</i>	<i>0,09</i>	<i>38,9</i>	<i>HPA, gemahlen, homogen</i>
Wi-Sot-00-2	H190.1	0,12	0,24	1,62	0,64	0,04	0,43	2,03	
Wi-Sot-00-2	H196.2	0,08	0,13	0,64	0,66	-	0,05	2,00	neu gemahlen
<i>Wi-Sot-00-2</i>	<i>MW</i>	<i>0,10</i>	<i>0,18</i>	<i>1,13</i>	<i>0,65</i>	<i>0,04</i>	<i>0,24</i>	<i>2,01</i>	
Wi-Sot-02-1	H194.2	0,34	0,53	2,88	0,73	0,04	0,27	25,0	
Wi-Sot-02-1	H196.3	0,12	4,95	9,94	0,69	-	0,09	29,4	neu gemahlen
<i>Wi-Sot-02-1</i>	<i>MW</i>	<i>0,23</i>	<i>2,74</i>	<i>6,41</i>	<i>0,71</i>	<i>0,04</i>	<i>0,18</i>	<i>27,2</i>	
Wi-Sot-02-1	UBA-2.9	0,14	6,16	6,42	0,93	-	0,15	31,0	Mikrowelle, UBA
Wi-Sot-02-2	H194.3	0,24	0,39	0,83	1,21	0,08	0,13	9,83	
Wi-Sot-02-2	H197.1	0,21	0,38	0,88	1,22	0,08	0,10	3,73	neu gemahlen
<i>Wi-Sot-02-2</i>	<i>MW</i>	<i>0,23</i>	<i>0,39</i>	<i>0,86</i>	<i>1,22</i>	<i>0,08</i>	<i>0,11</i>	<i>6,78</i>	
Wi-Sot-02-2	UBA-2.10	0,35	0,85	1,34	1,39	-	0,14	25,2	Mikrowelle, UBA
Wi-Sot-10-1	H194.4	0,07	0,79	1,75	0,78	0,06	0,10	7,04	

Werte in [ng/g], bezogen auf Bodenfraktion <2 mm, getrocknet bei 105°C

Proben- bezeichnung	Aufschluß Nummer	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt	Bemerkung
Wi-Spa-XX-1	H190.5	0,08	0,14	1,12	0,86	0,08	0,14	2,56	
Wi-Spa-XX-2	H194.5	0,02	0,03	0,83	1,03	0,08	0,08	1,13	
St-Gra-XX-1	H195.1	0,04	0,15	0,66	0,20	0,03	0,06	0,85	
St-Gra-XX-2	H190.2	0,01	0,05	0,94	0,17	0,03	0,14	0,61	
Sa-Lun-XX-1	H195.2	0,02	0,04	0,36	0,13	0,04	0,04	0,28	
Sa-Lun-XX-1	UBA-1.8	0,03	0,04	0,57	0,01	-	0,01	0,56	Mikrowelle, UBA
Sa-Lun-XX-2	H195.3	0,03	0,05	0,29	0,24	0,09	0,03	0,16 <sup>c</sup>	

Werte in [ng/g], bezogen auf Bodenfraktion <2 mm, getrocknet bei 105°C  
c...unterhalb Bestimmungsgrenze, aber größer als Nachweisgrenze

#### PGE-Konzentrationen im Referenzmaterial BCR 723, aufgeschlossen mit Mikrowelle

Aufschluß Nummer	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt
UBA-1.5	0,47	14,0	5,27	6,83	-	0,15	75,6
UBA-2.3	0,74	13,3	23,4	7,17	-	2,26	83,6
UBA-2.8	0,66	14,1	14,0	6,94	-	0,20	82,9
Mittelwert	0,62	13,8	5,27	6,98	-	0,87	80,7
Stabw.	0,14	0,45	-	0,17	-	1,21	4,41
Rel. Stabw. [%]	22	3,3	-	2,5	-	138	5,5
Mittelwert lt. Zertifikat	-	12,80	6,00	-	-	-	81,30
Stabw. lt. Zertifikat	-	± 1,20	± 1,80	-	-	-	± 3,30

Werte in [ng/g]

#### PGE-Konzentrationen im Referenzmaterial WGB-1, aufgeschlossen mit Mikrowelle

Aufschluß Nummer	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt
UBA-1.1	0,08	0,20	14,4	1,27	-	0,11	3,13
UBA-2.2	0,12	0,29	11,4	1,33	-	0,30	4,72
UBA-2.7	0,42	0,23	14,9	1,30	-	0,12	4,01
Mittelwert	0,21	0,24	13,6	1,30	-	0,18	3,95
Stabw.	0,18	0,05	1,88	0,03	-	0,10	0,80
Rel. Stabw. [%]	89	19	14	2,4	-	59	20
Mittelwert lt. Zertifikat	0,16 <sup>a</sup>	0,32	13,90	1,42 <sup>a</sup>	-	0,27 <sup>a</sup>	6,10
Stabw. lt. Zertifikat	± 0,02 <sup>a</sup>	-	± 2,10	± 0,27 <sup>a</sup>	-	± 0,07 <sup>a</sup>	± 1,60

Werte in [ng/g]

a...Werte lt. (Meisel et al., 2001)

## A.5 Bodenkennwerte

Bodenkennwerte alle untersuchten Bodenproben

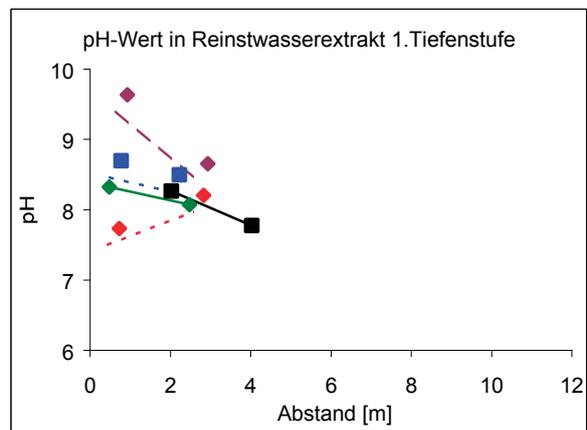
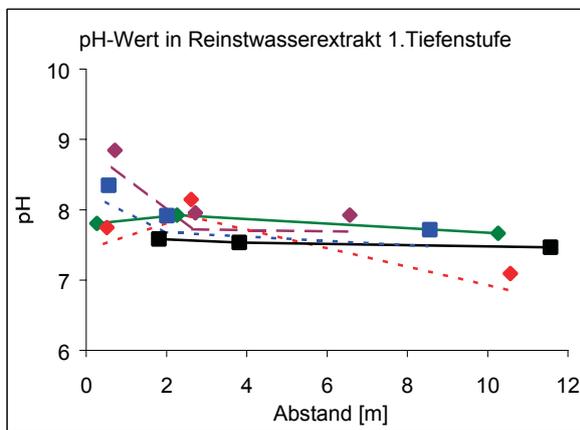
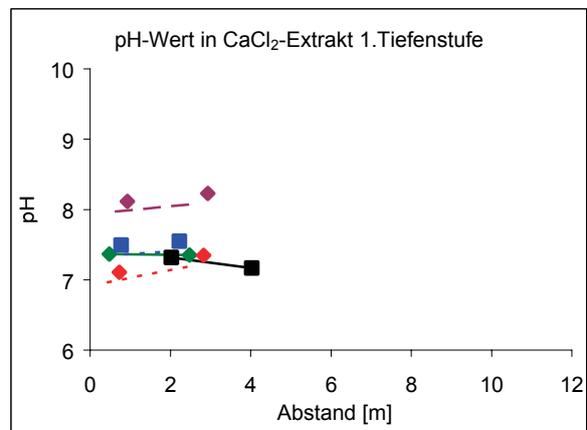
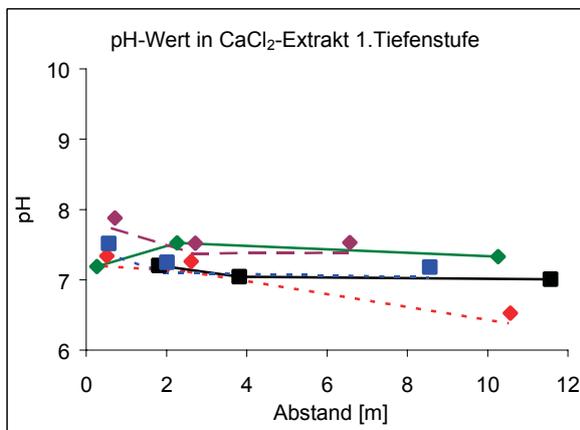
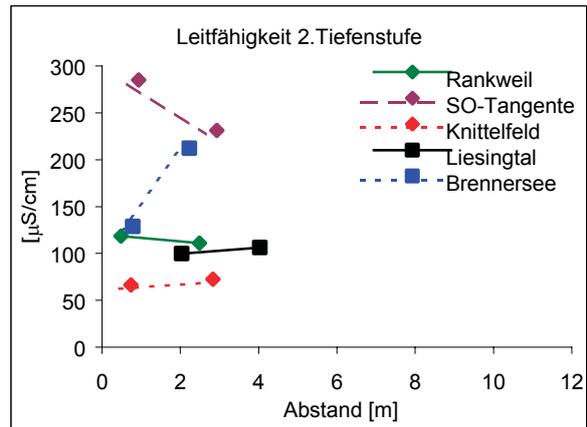
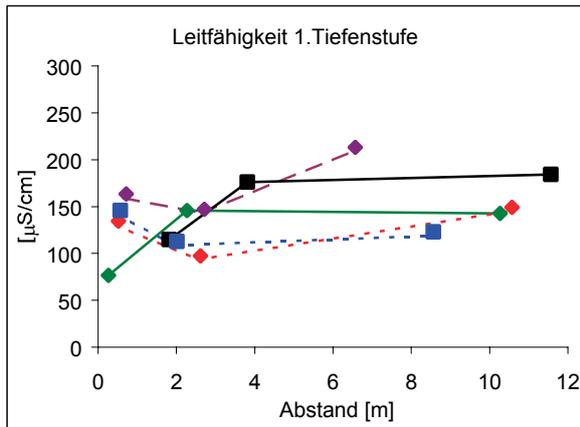
Proben- bezeichnung	Bodenart (Fingerprobe)	Leitfähigkeit [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	pH-Wert in $\text{CaCl}_2$	pH Wert in $\text{H}_2\text{O}$	TC [%] lutro	TIC [%] lutro	TOC [%] 105°C	$\text{CaCO}_3$ [%] 105°C
St-Lie-00-1	Su	110,5	7,1	7,4	6,28	1,97	4,41	16,77
St-Lie-00-2	Ls	95,6	7,2	8,0	4,77	2,67	2,12	22,52
St-Lie-02-1	Su	172,0	6,9	7,3	4,19	0,56	3,71	4,77
St-Lie-02-2	Sl	102,1	7,0	7,5	3,14	0,44	2,75	3,74
St-Lie-10-1	Su	180,0	6,9	7,2	5,04	0,74	4,41	6,33
St-Lie-10-2	Ls	168,2	7,2	7,5	3,61	0,65	3,01	5,51
St-Kni-00-1	Ls	130,3	7,2	7,5	5,12	0,61	4,61	5,19
St-Kni-00-2	Su	62,3	7,0	7,5	3,30	0,22	3,14	1,87
St-Kni-02-1	Su	93,4	7,1	7,9	3,03	n.n	3,12	n.n
St-Kni-02-2	Su	68,5	7,2	8,0	2,07	n.n	2,11	n.n
St-Kni-10-1	Su	145,0	6,4	6,9	5,14	n.n	5,29	n.n
St-Kni-10-2	Ts	89,6	6,4	7,0	1,71	n.n	1,75	n.n
Vo-Ran-00-1	Us	72,7	7,0	7,6	8,49	5,92	2,59	49,71
Vo-Ran-00-2	Ls	114,4	7,2	8,1	7,69	5,89	1,81	49,50
Vo-Ran-02-1	Su	141,8	7,4	7,7	4,45	1,30	3,20	10,98
Vo-Ran-02-2	St	106,8	7,2	7,8	3,63	1,19	2,50	10,18
Vo-Ran-10-1	Sl	138,7	7,2	7,4	3,98	0,35	3,74	3,00
Vo-Ran-10-2	St	101,5	7,1	7,6	3,40	0,38	3,13	3,29
Ti-Bre-00-1	Ls	141,6	7,4	8,1	4,26	0,79	3,54	6,65
Ti-Bre-00-2	Sl	124,5	7,4	8,5	6,36	1,99	4,42	16,80
Ti-Bre-02-1	Sl	108,6	7,1	7,7	4,33	0,53	3,88	4,51
Ti-Bre-02-2	Ls	208,0	7,4	8,3	4,34	0,62	3,78	5,25
Ti-Bre-10-1	Sl	118,9	7,0	7,5	4,10	0,45	3,72	3,83
Ti-Bre-10-2	Ls	123,0	7,2	7,8	3,84	0,72	3,18	6,10
Wi-Sot-00-1	Us	159,3	7,7	8,6	4,72	3,01	1,73	25,28
Wi-Sot-00-2	Ts	281,0	8,0	9,4	4,63	2,96	1,70	25,08
Wi-Sot-02-1	Su	142,9	7,4	7,7	6,99	3,06	4,01	25,96
Wi-Sot-02-2	Sl	227,0	8,1	8,4	5,76	2,91	2,88	24,46
Wi-Sot-10-1	St	209,0	7,4	7,7	6,02	1,81	4,34	15,53
Wi-Sot-10-2	Lt	160,1	7,5	7,9	6,29	2,10	4,31	17,95
Wi-Spa-XX-1	Sl	211,0	7,0	7,3	7,01	2,00	5,22	17,31
Wi-Spa-XX-2	Su	149,7	7,3	7,6	5,44	1,87	3,69	16,05
St-Gra-XX-1	Sl	105,1	7,0	7,3	4,62	0,39	4,41	3,39
St-Gra-XX-2	Sl	106,9	7,2	7,5	3,44	0,43	3,09	3,68
Sa-Lun-XX-1	Su	71,7	5,5	5,9	5,00	n.n	5,57	n.n
Sa-Lun-XX-2	Ls	39,6	5,7	5,8	1,44	n.n	1,48	n.n

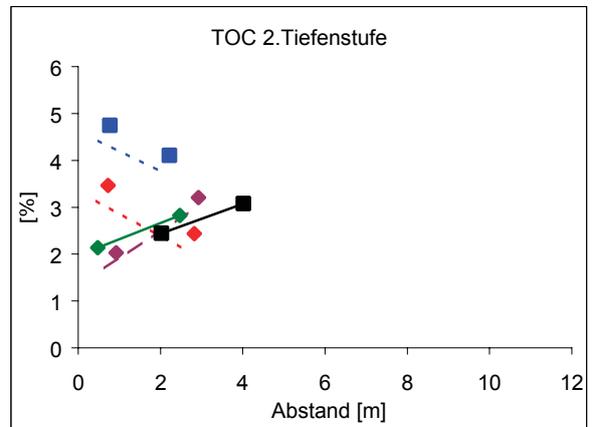
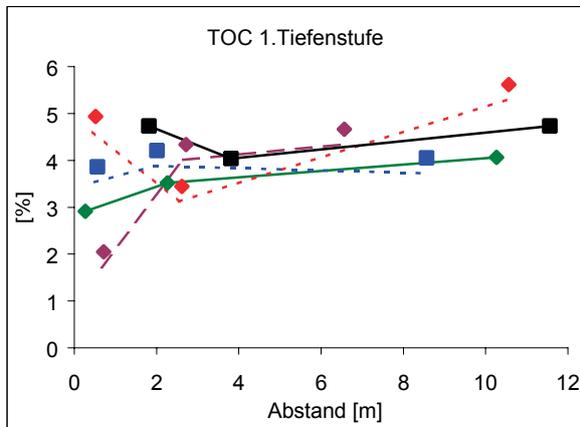
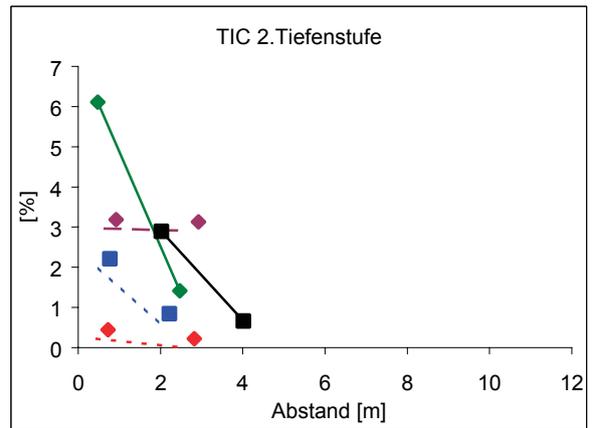
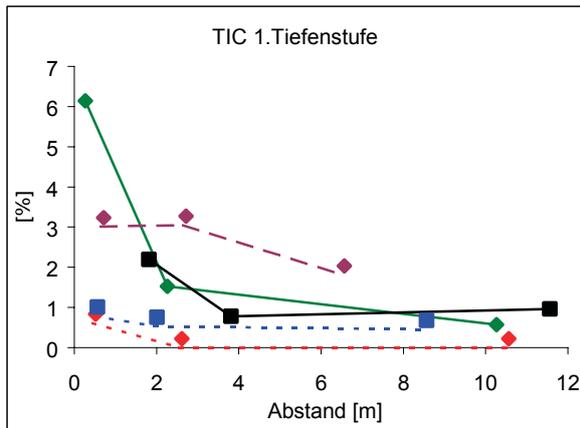
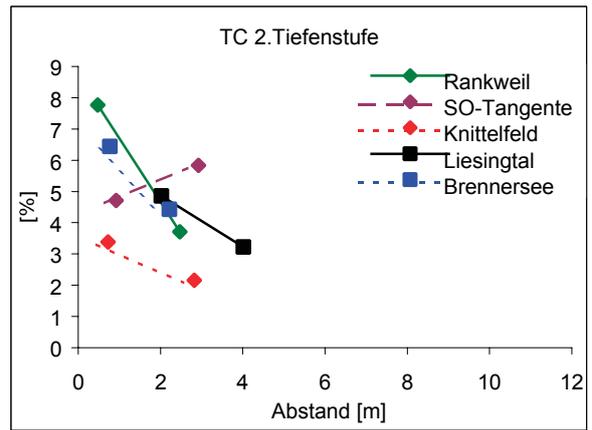
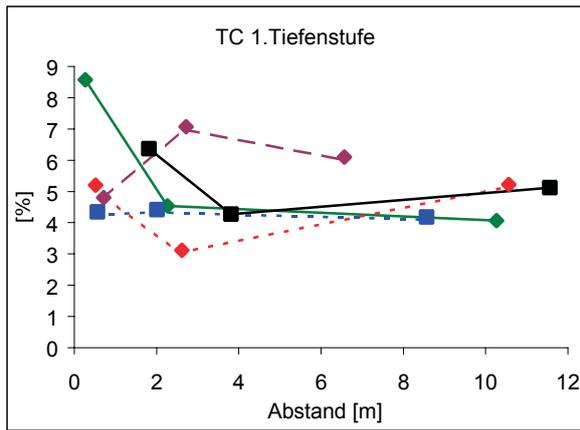
bezogen auf Bodenfraktion <2 mm

Symbole für die Kennzeichnung der Bodenart:

Us	schluffiger Sand	Ls	lehmgiger Sand	Ts	toniger Sand
Su	sandiger Schluff	Sl	sandiger Lehm	St	sandiger Ton
Lt	lehmgiger Ton				

Bodenkennwerte der untersuchten straßennahen Böden in Abhängigkeit vom Abstand zur Fahrbahn





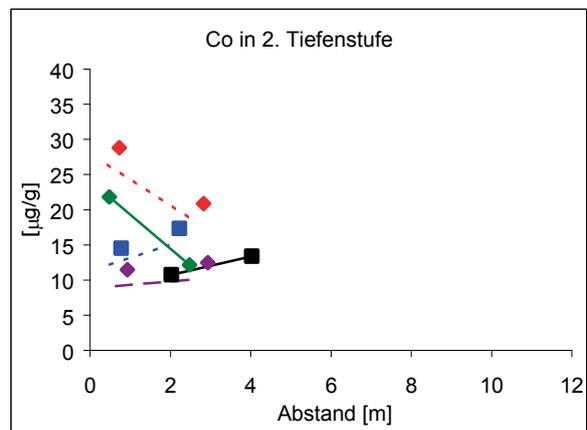
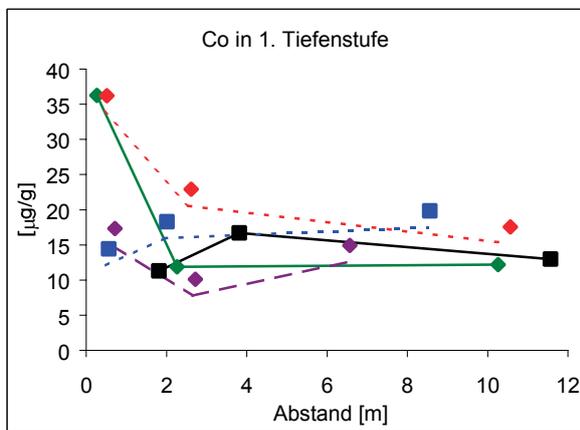
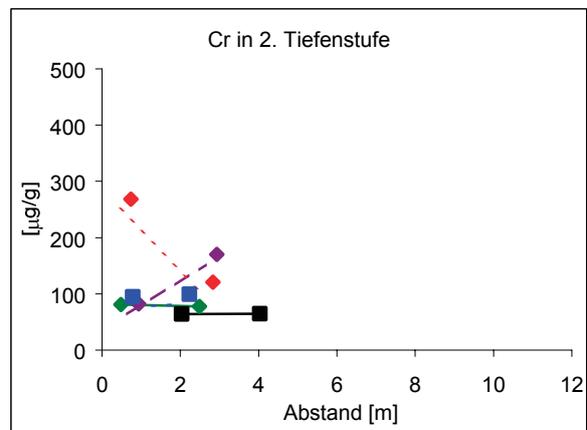
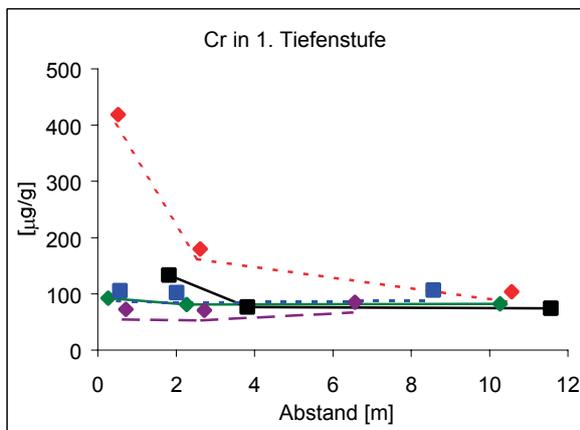
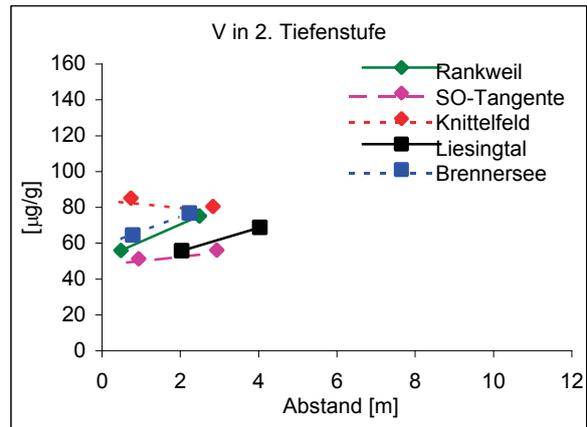
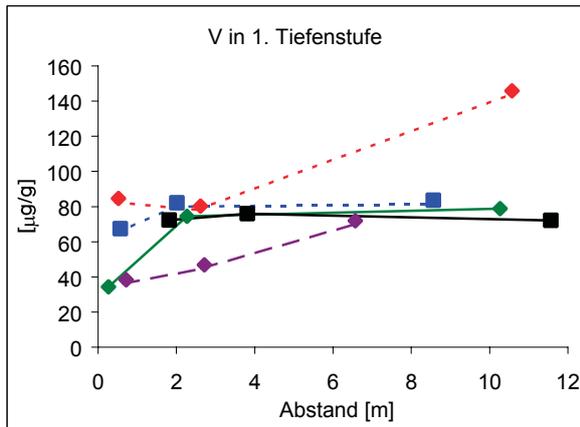
## A.6 Begleitende Schwermetalle

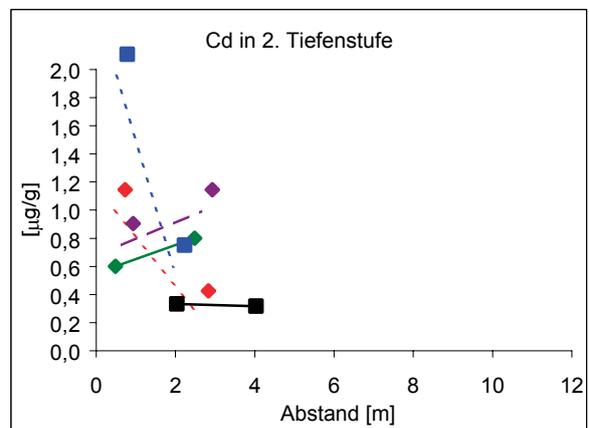
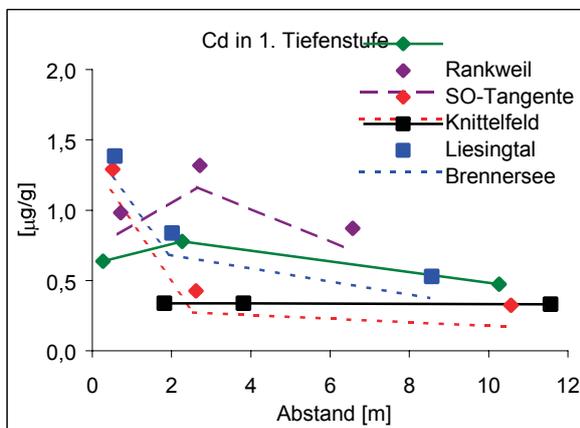
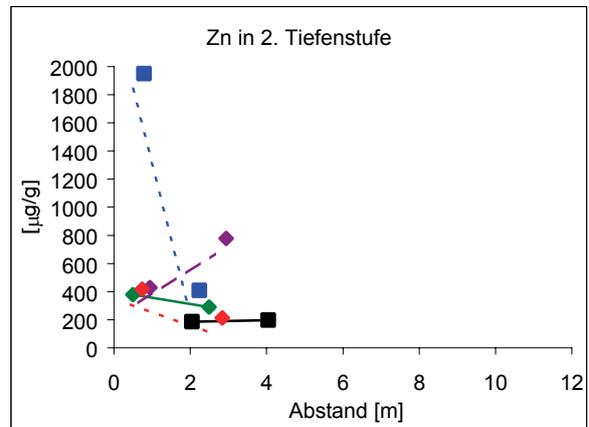
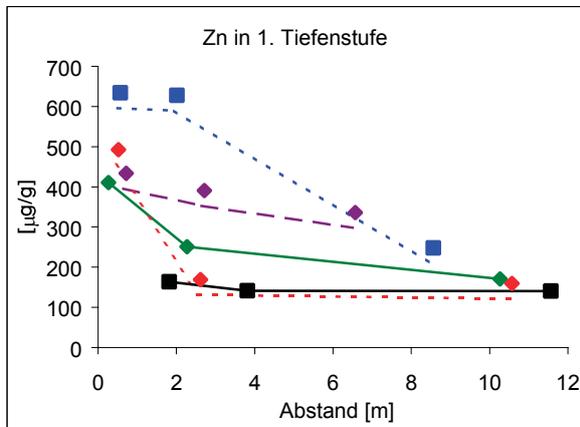
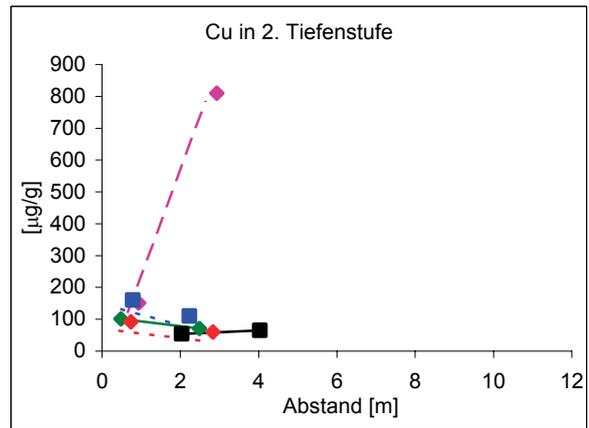
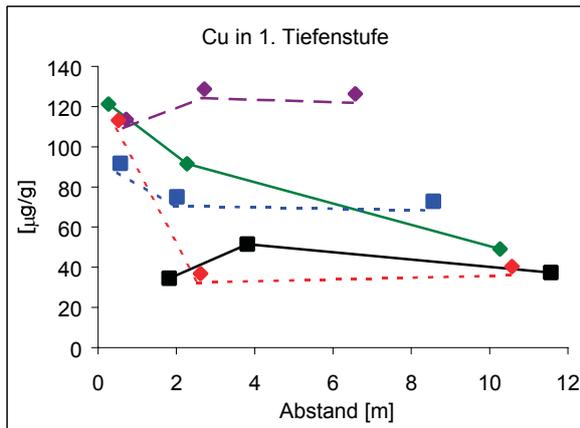
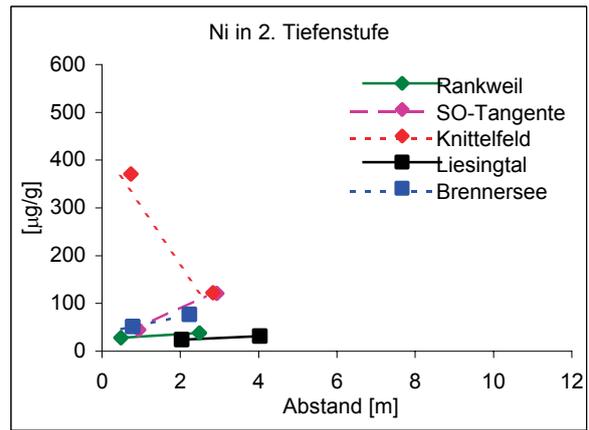
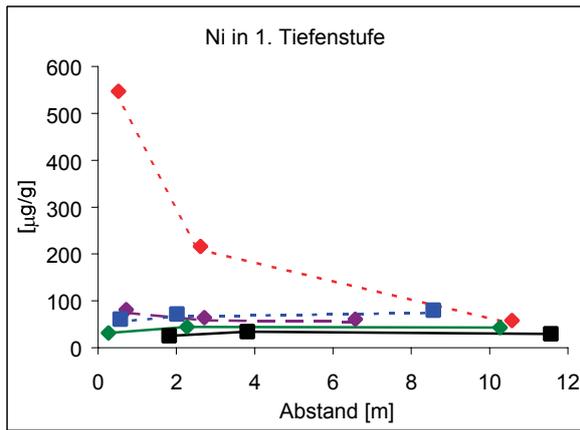
### Konzentrationen an begleitenden Schwermetallen

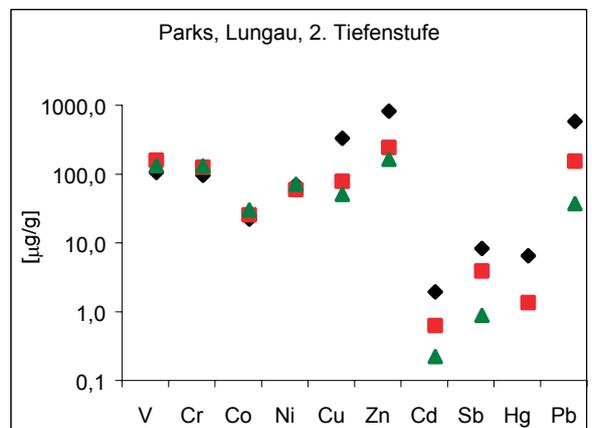
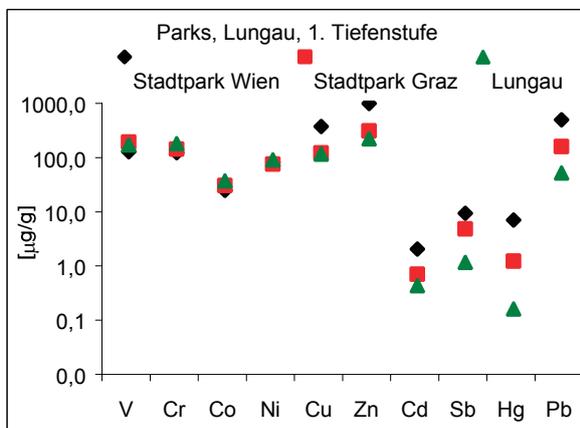
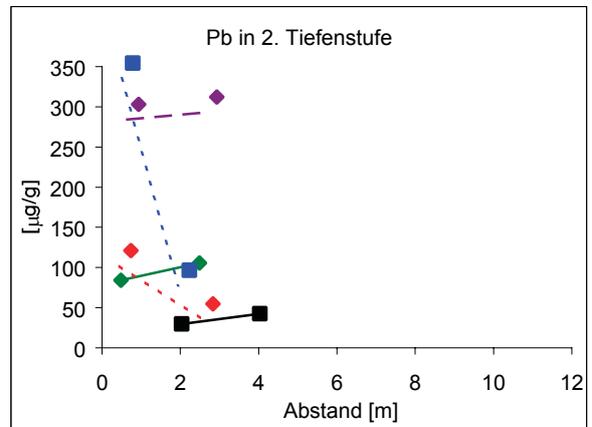
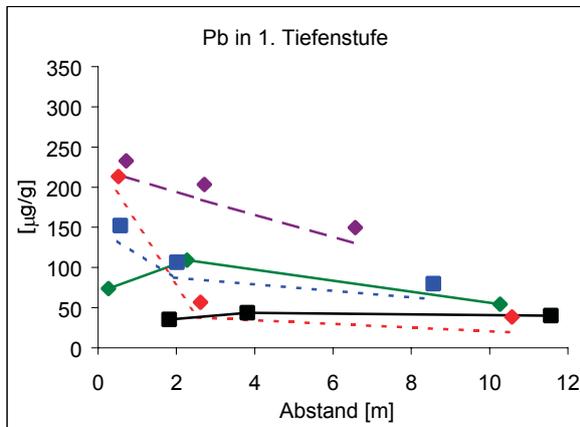
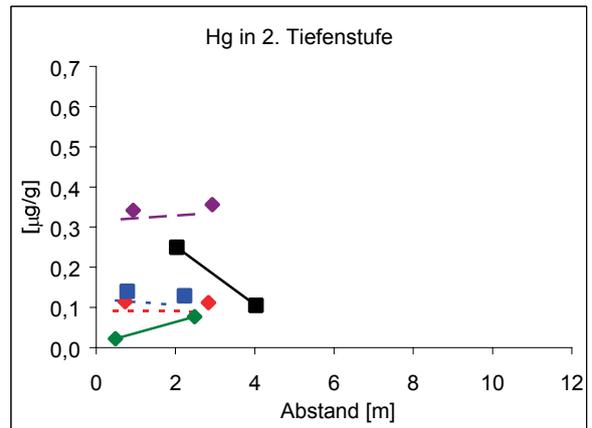
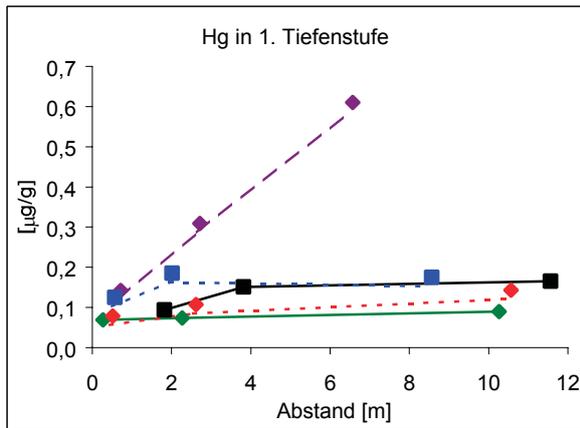
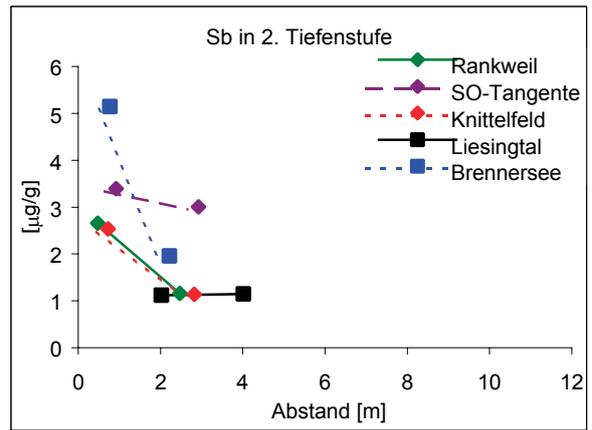
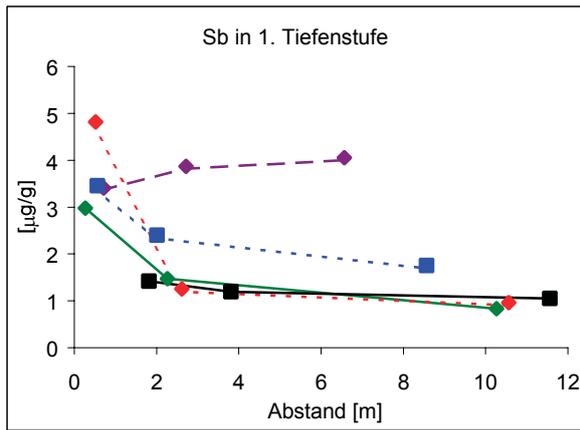
Proben- bezeichnung	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Hg	Pb
St-Lie-00-1	70	115	9,0	20	30	126	0,18	1,4	0,07	16
St-Lie-00-2	54	46	8,4	18	26	78	0,18	1,1	0,23	11
St-Lie-02-1	74	59	14,3	29	47	104	0,18	1,1	0,13	25
St-Lie-02-2	67	47	11,0	26	37	88	0,16	1,1	0,08	23
St-Lie-10-1	70	56	10,6	24	33	102	0,18	1,0	0,14	21
St-Kni-00-1	82	401	33,8	542	109	455	1,14	4,8	0,06	194
St-Kni-00-2	83	250	26,5	365	64	309	0,99	2,5	0,09	102
St-Kni-02-1	78	162	20,6	211	32	131	0,27	1,2	0,08	38
St-Kni-02-2	78	103	18,5	117	32	105	0,27	1,1	0,09	36
St-Kni-10-1	144	85	15,2	52	36	122	0,17	0,9	0,12	20
Vo-Ran-00-1	32	75	33,9	26	117	372	0,48	2,9	0,05	55
Vo-Ran-00-2	54	63	19,5	22	73	269	0,45	2,6	<0.03	65
Vo-Ran-02-1	72	63	9,5	39	87	213	0,62	1,4	0,05	90
Vo-Ran-02-2	73	59	9,8	33	43	183	0,65	1,1	0,05	87
Vo-Ran-10-1	77	64	9,9	37	45	132	0,32	0,8	0,07	35
Ti-Bre-00-1	65	87	12,1	55	87	596	1,23	3,4	0,10	133
Ti-Bre-00-2	62	76	12,2	46	133	1841	1,96	5,1	0,12	335
Ti-Bre-02-1	80	84	15,9	66	71	590	0,68	2,3	0,16	87
Ti-Bre-02-2	75	81	15,0	71	82	300	0,60	1,9	0,11	78
Ti-Bre-10-1	81	88	17,5	75	68	210	0,37	1,7	0,15	61
Wi-Sot-00-1	36	54	15,0	75	109	396	0,83	3,4	0,12	214
Wi-Sot-00-2	49	64	9,1	40	123	321	0,75	3,3	0,32	284
Wi-Sot-02-1	45	53	7,8	59	124	353	1,17	3,8	0,29	184
Wi-Sot-02-2	54	152	10,1	116	782	670	0,99	2,9	0,33	293
Wi-Sot-10-1	70	67	12,6	55	122	298	0,72	4,0	0,59	131
Wi-Spa-XX-1	51	49	9,9	33	150	395	0,82	3,7	2,81	199
Wi-Spa-XX-2	51	46	10,7	34	160	397	0,94	4,0	3,15	283
St-Gra-XX-1	77	57	12,1	30	49	124	0,28	1,9	0,49	64
St-Gra-XX-2	77	61	12,4	29	38	118	0,30	1,9	0,66	74
Sa-Lun-XX-1	69	73	14,9	36	46	89	0,18	0,5	0,06	21
Sa-Lun-XX-2	65	64	14,6	35	25	80	0,11	0,4	<0.03	18
Mittlere Konzentrationen in der obersten, kontinentalen Erdkruste nach Wedepohl, 1995										
	53	35	11,6	18,6	14,3	52	0,102	0,31	0,056	17

Werte in [ $\mu\text{g/g}$ ], bezogen auf Bodenfraktion <2 mm, getrocknet bei 105°C

Konzentrationen begleitender Schwermetalle in den untersuchten straßennahen Böden in Abhängigkeit vom Abstand zur Fahrbahn







## Konzentrationen an begleitenden Schwermetallen in BCR 723

Analyse	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Hg	Pb
1	66,4	-	25,7	-	-	-	1,8	23,6	0,18	-
2	70,0	310	33,7	185	257	1990	1,9	24,8	0,19	934
3	71,1	358	27,6	191	265	2134	2,0	-	-	992
Mittelwert	68,2	310	29,7	185	257	1990	1,9	24,2	0,18	934
Mittelwert lt. Zertifikat <sup>a</sup>	76	443	29,8	171	276	1620	2,39	28,2	-	873

Werte in [ $\mu\text{g/g}$ ]

a...Informational values

## Konzentrationen an begleitenden Schwermetallen in WGB-1

Analyse	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Hg	Pb
1	97	-	13,3	51	110	31,8	0,04	1,2	0,02	-
2	108	-	15,4	52	106	30,4	-	1,4	0,03	-
3	105	101	16,2	55	115	26,6	-	1,1	-	-
4	107	101	16,0	55	114	-	-	1,2	0,02	-
5	-	-	-	-	-	-	-	1,2	0,06	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-
Mittelwert	104	101	15,2	53	111	29,6	0,04	1,2	0,03	-
Mittelwert lt. Zertifikat <sup>a</sup>	222	291 <sup>b</sup>	29,8	76	106	31,5	0,1-0,4	2,0	-	4-14
Stabw. lt Zertifikat <sup>a</sup>	$\pm 1,7$	$\pm 13^b$	$\pm 1,7$	$\pm 7$	$\pm 9$	$\pm 8,5$	-	$\pm 0,4$	-	-

Werte in [ $\mu\text{g/g}$ ]

a...Informational values

b... zertifiziertes Element

## A.7 Lanthaniden

Proben- bezeichnung	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Vo-Ran-00-1	15,5	36,7	3,7	14,5	3,0	0,7	2,6
Vo-Ran-00-2	24,9	51,7	5,6	20,7	3,4	0,7	3,0
Vo-Ran-02-1	30,4	57,9	6,9	26,4	5,3	1,1	4,6
Vo-Ran-02-2	31,5	60,0	7,1	27,4	5,6	1,1	4,9
Vo-Ran-10-1	33,6	65,1	7,6	29,3	5,9	1,2	5,2
LSS7001	47,7	87,4	10,0	36,9	6,8	1,4	5,3

Werte in [ $\mu\text{g/g}$ ], bezogen auf Bodenfraktion <2 mm, getrocknet bei 105°C

Proben- bezeichnung	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Vo-Ran-00-1	0,4	2,5	0,5	1,4	0,2	1,2	0,2
Vo-Ran-00-2	0,5	2,8	0,6	1,6	0,2	1,5	0,2
Vo-Ran-02-1	0,7	4,3	0,9	2,5	0,4	2,4	0,4
Vo-Ran-02-2	0,8	4,6	0,9	2,7	0,4	2,5	0,4
Vo-Ran-10-1	0,8	4,9	1,0	3,0	0,4	2,8	0,4
LSS7001	0,8	4,4	0,9	2,5	0,4	2,4	0,4

Werte in [ $\mu\text{g/g}$ ], bezogen auf Bodenfraktion <2 mm, getrocknet bei 105°C

## A.8 Korrelationen

Korrelation der PGE und begleitenden Schwermetallen am Standort Knittelfeld

---

	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Hg	Pb
<b>Ru</b>	1,00																
<b>Rh</b>	-0,03	1,00															
<b>Pd</b>	-0,07	0,79	1,00														
<b>Re</b>	0,30	0,82	0,92	1,00													
<b>Os</b>	0,95	0,04	0,65	0,92	1,00												
<b>Ir</b>	0,95	0,15	0,24	0,56	0,98	1,00											
<b>Pt</b>	0,48	0,84	0,73	0,93	0,73	0,65	1,00										
<b>V</b>	-0,27	-0,49	-0,39	-0,49	-0,46	-0,36	-0,48	1,00									
<b>Cr</b>	0,28	0,88	0,89	0,99	0,78	0,52	0,96	-0,44	1,00								
<b>Co</b>	0,34	0,85	0,88	0,99	0,84	0,58	0,96	-0,53	0,99	1,00							
<b>Ni</b>	0,37	0,87	0,84	0,98	0,79	0,59	0,98	-0,52	0,99	1,00	1,00						
<b>Cu</b>	0,23	0,78	0,91	0,97	0,88	0,50	0,89	-0,26	0,97	0,95	0,94	1,00					
<b>Zn</b>	0,37	0,78	0,85	0,97	0,86	0,61	0,94	-0,31	0,98	0,97	0,96	0,99	1,00				
<b>Cd</b>	0,58	0,68	0,75	0,94	0,93	0,78	0,95	-0,42	0,94	0,95	0,95	0,92	0,97	1,00			
<b>Sb</b>	0,21	0,82	0,94	0,99	0,91	0,48	0,90	-0,35	0,98	0,97	0,96	0,99	0,98	0,92	1,00		
<b>Hg</b>	-0,01	-0,86	-0,88	-0,86	-0,35	-0,25	-0,75	0,76	-0,84	-0,86	-0,84	-0,74	-0,72	-0,68	-0,81	1,00	
<b>Pb</b>	0,27	0,81	0,92	0,99	0,93	0,53	0,92	-0,39	0,99	0,98	0,97	0,99	0,99	0,94	1,00	-0,82	1,00

---

Korrelation der PGE und begleitenden Schwermetallen am Standort Rankweil

---

	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Hg	Pb
<b>Ru</b>	1,00																
<b>Rh</b>	0,84	1,00															
<b>Pd</b>	0,76	0,99	1,00														
<b>Re</b>	0,97	0,91	0,86	1,00													
<b>Os</b>	0,99	0,74	0,63	0,94	1,00												
<b>Ir</b>	0,97	0,65	0,54	0,92	1,00	1,00											
<b>Pt</b>	0,91	0,99	0,96	0,96	0,83	0,76	1,00										
<b>V</b>	-0,98	-0,92	-0,86	-1,00	-0,94	-0,91	-0,97	1,00									
<b>Cr</b>	0,93	0,66	0,55	0,83	0,94	0,98	0,74	-0,84	1,00								
<b>Co</b>	0,99	0,89	0,82	0,98	0,97	0,94	0,95	-0,99	0,89	1,00							
<b>Ni</b>	-0,66	-0,92	-0,95	-0,77	-0,54	-0,42	-0,89	0,79	-0,38	-0,75	1,00						
<b>Cu</b>	0,85	0,68	0,61	0,87	0,97	0,84	0,75	-0,83	0,82	0,81	-0,41	1,00					
<b>Zn</b>	0,95	0,87	0,83	0,99	0,92	0,93	0,93	-0,97	0,78	0,94	-0,74	0,90	1,00				
<b>Cd</b>	-0,15	-0,29	-0,26	-0,05	0,02	-0,51	-0,22	0,12	-0,32	-0,19	0,16	0,10	0,08	1,00			
<b>Sb</b>	0,87	0,96	0,95	0,96	0,79	0,73	0,98	-0,94	0,67	0,90	-0,87	0,80	0,95	-0,05	1,00		
<b>Hg</b>	-0,40	-0,76	-0,83	-0,60	-0,28	0,01	-0,70	0,57	-0,09	-0,47	0,82	-0,45	-0,63	-0,16	-0,80	1,00	
<b>Pb</b>	-0,28	-0,29	-0,23	-0,14	-0,15	-0,79	-0,26	0,21	-0,47	-0,31	0,15	0,04	0,00	0,96	-0,06	-0,28	1,00

---

## A.9 Einflüsse von Standortwahl, Probenwerbung und -aufbereitung

In der folgenden Liste sind Faktoren aufgezählt, die bei Beprobungen straßennaher Böden und bei der nachfolgenden Probenaufbereitung zur Bestimmung der PGE beachtet werden sollten:

Auswahl des Probenahmestandorts

1. Verkehrsdichte: Das Verkehrsaufkommen korreliert direkt mit den Kfz-Emissionen.
  2. Geschwindigkeit: Höhere Geschwindigkeiten führen zu erhöhten Emissionen.
  3. Steigungen, Beschleunigungsbereiche: Diese verursachen ebenso wie höhere Geschwindigkeiten höhere Emissionsraten.
  4. Fahrbahnbegrenzungen: Randsteine o.Ä. behindern den Abfluss von Straßenabwässern in den angrenzenden Boden.
  5. Vegetationsbarrieren: Baum- und Strauchgewächse können durch ihre Filterwirkung die PGE-Gehalte lokal erhöhen.
  6. Bodendeckung: Dichter Graswuchs und damit einhergehende Verwurzelung des Bodens erschweren die Probenahme.
  7. Neigung der Fahrbahn: Sie bestimmt die Richtung des Straßenabflusses.
  8. Mündungsbereiche von Autobahnauf- und -abfahrten: In diesen Bereichen ist der Abstand von der Fahrbahn zum Straßenrand größer und ein geringerer Anteil der emittierten PGE wird auf den angrenzenden Böden deponiert.
  9. Böschungen: Oberflächlich abfließendes Wasser kann die PGE-Verteilung verändern.
  10. Bauarbeiten: Durch Erdbewegungen an Straßenböschungen können eventuelle PGE-Anreicherungen entfernt werden.
  11. Leitplanken: Abtropfendes Wasser von den Leitplanken trägt zusätzliche Schwermetalle in die Böden ein.
  12. Geographische Lage: Die Emissionen in ländlichen Gegenden mit vorwiegend konstanten Fahrgeschwindigkeiten unterscheiden sich von jenen in urbanen Gebieten, die von sehr unterschiedlichen Fahrmodi geprägt sind.
  13. Landnutzung: Indem Dünger ausgebracht und der Boden verdichtet wird, kann die PGE-Anreicherung auf landwirtschaftlich genutzten Böden beeinflusst werden.
  14. Niederschlagsmengen: Die Höhe des Niederschlages beeinflusst durch einsickernde Straßenabwässer direkt den Eintrag von PGE in straßennahe Böden.
  15. Windrichtung: Standorte mit bevorzugten Windrichtungen können die Ablagerung der katalysatorbürtigen Partikel verlagern.
  16. Andere PGE-Quellen: Mögliche PGE-Quellen wie sie in Abschnitt 2.3.1 aufgeführt sind, sollten berücksichtigt werden.
-

### Probenwerbung

17. Volumsgerechte Probenahme: Um die Flächenbelastung ermitteln zu können, müssen die Bodenproben volumsgerecht geworben werden.
18. Einzelproben: sollten entlang eines größtmöglichen Straßenabschnitts geworben werden.

### Probenaufbereitung

19. Siebung: Um Kontaminationen zu vermeiden, sollten Kunststoffsiebe verwendet werden.
  20. Homogenität: Um präzise Ergebnisse bei der Messung von Elementgehalten im ng/g-Bereich sicherzustellen, ist die Homogenität der Proben von entscheidender Bedeutung. Der Feinanteil der Bodenproben sollte daher jedenfalls gemahlen und intensiv homogenisiert werden.
  21. Organische Bestandteile: Vor dem Aufschluß könnten die Proben geglüht werden, was die Schaumbildung bei der Zugabe der Aufschlußreagenzien verringern sollte (Im Rahmen dieser Untersuchung wurde allerdings nicht getestet, ob damit die PGE-Gehalte beeinflußt werden).
-